

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

MARCO AURÉLIO DE JESUS MATOS

**METODOLOGIAS DE *DOE* E MSR PARA A PRODUÇÃO E
OTIMIZAÇÃO DE COMPÓSITO PRODUZIDO COM RESÍDUOS DE
CÁPSULAS FARMACÊUTICAS, SERRAGEM E GLICERINA**

RIO DE JANEIRO

2015

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

MARCO AURÉLIO DE JESUS MATOS

**METODOLOGIAS DE *DOE* E MSR PARA A PRODUÇÃO E
OTIMIZAÇÃO DE COMPÓSITO PRODUZIDO COM RESÍDUOS DE
CÁPSULAS FARMACÊUTICAS, SERRAGEM E GLICERINA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. DSc. Sérgio Neves Monteiro

RIO DE JANEIRO

2015

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

620.11 Matos, Marco Aurélio de Jesus

M425u Metodologias de *DOE* e MSR para a produção e otimização de compósito produzido com resíduos de cápsulas farmacêuticas, serragem e glicerina / Marco Aurélio de Jesus Matos, orientado por Sérgio Neves Monteiro. – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2015.

190p. : il

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2015.

1. Ciência dos materiais – teses e dissertações 2. Compósitos. 3. Planejamento experimental. 4. Serragem. 5. Glicerina I. Monteiro, Sérgio Neves. II. Título. III. Instituto Militar de Engenharia.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

MARCO AURÉLIO DE JESUS MATOS

**METODOLOGIAS DE *DOE* E MSR PARA A PRODUÇÃO E
OTIMIZAÇÃO DE COMPÓSITO PRODUZIDO COM RESÍDUOS DE
CÁPSULAS FARMACÊUTICAS, SERRAGEM E GLICERINA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Aprovada em 29 de outubro de 2015.

Prof. Sérgio Neves Monteiro – DSc. do IME – Presidente

Prof^a. Cristina Tristão de Andrade – DSc. do IMA – UFRJ

Prof^a. Leila Léa Yuan Visconte – DSc. do IMA – UFRJ

Rio de Janeiro

2015

DEDICATÓRIA

Dedico esta pesquisa primeiramente a Deus por me dar saúde e persistência para nunca desistir dos meus sonhos.

Aos meus pais e irmãos que foram o meu apoio durante todo o mestrado, não deixando faltar o apoio que precisava.

Aos meus amigos pela compreensão da minha ausência e pelo incentivo a mim direcionado.

Ao meu orientador, Sérgio Neves, por todo conhecimento transmitido à realização desta pesquisa.

Às demais pessoas envolvidas, sejam elas os técnicos laboratoriais, a equipe da limpeza, os soldados que zelam pela nossa segurança, além das demais que seria impossível de citar cada uma delas deixo registrada a minha eterna gratidão.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado a oportunidade de ser mais um integrante do corpo de farmacêuticos brasileiros com mestrado em Ciência dos Materiais pelo Instituto Militar de Engenharia.

À minha família por sempre terem me apoiado. Mesmo à distância, sempre obtive todo o apoio que necessitei.

Ao Exército Brasileiro pela edificação desta casa, berço da engenharia no Brasil, com excelência no ensino.

Ao meu orientador Sérgio Neves por ter depositado em mim a sua confiança e me transferido seus sábios ensinamentos. Quero me espelhar na sua pessoa para orientar meus futuros alunos assim como fui orientado: com respeito, paciência e humildade.

Às professoras do IMA, Cristina Tristão de Andrade e Leila Léa Yuan Visconte, por comporem a banca de defesa e contribuírem com seu conhecimento à finalização deste trabalho.

Aos meus colegas de apartamento, Yan Maia de Queiroz e Pedro Silva Correa por me fazerem companhia e me apoiarem durante essa etapa.

Ao Gerlon que me auxiliou na confecção dos gráficos de superfície de resposta.

Aos meus colegas que fiz durante o curso, Alberto Santos Groberio, Fábio Braga, Tereza Raquel, Capitão Lúcio e tantos outros que, de alguma forma, me auxiliaram durante esta pesquisa.

Aos técnicos do IME e do IMA, em especial ao Leonardo do LEM e ao Victor Pita do LAPTEC, que sempre estiveram à disposição para me auxiliar durante a operação dos equipamentos e a produção dos corpos de prova.

Aos professores do IME pela dedicação e extrema competência em transferir conhecimentos essenciais à minha formação.

À Gênix Farmacêutica que gentilmente nos doou as aparas de cápsulas gelatinosas duras e a gelatina bovina, necessárias à execução deste trabalho.

À Caramuru que gentilmente nos cedeu a Glicerina Loira

Ao CRTI que nos auxiliou durante os procedimentos de Microscopia Eletrônica de Varredura.

À CAPES e ao CNPq pela concessão do financiamento para a realização dessa pesquisa.

“Não nos perguntamos qual o propósito dos pássaros cantarem, pois o canto é o seu prazer, uma vez que foram criados para cantar. Similarmente, não devemos perguntar porque a mente humana se inquieta com a extensão dos segredos dos céus. A diversidade do fenômeno da natureza é tão vasta e os tesouros escondidos nos céus tão ricos, precisamente para que a mente humana nunca tenha falta de alimento”.

JOHANNES KEPLER

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	13
LISTA DE TABELAS	17
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	22
1 INTRODUÇÃO	27
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1 MATERIAIS COMPÓSITOS	29
2.1.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS VEGETAIS .	29
2.1.1.1 COMPÓSITOS REFORÇADOS COM SERRAGEM	31
2.1.1.2 APLICAÇÃO DOS COMPÓSITOS REFORÇADOS COM SERRAGEM	33
2.2 FASE DE REFORÇO	34
2.2.1 MICROESTRUTURA	34
2.2.2 CELULOSE.....	35
2.2.3 TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE FIBRAS VEGETAIS	37
2.3 FASE CONTÍNUA (MATRIZ POLIMÉRICA)	38
2.3.1 GELATINA	38
2.4 RESÍDUOS INDUSTRIAIS	42
2.4.1 RESÍDUOS DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	42
2.4.2 RESÍDUOS DA PRODUÇÃO DE CÁPSULAS GELATINOSAS.....	42
2.4.3 RESÍDUOS DO BENEFICIAMENTO DE INSUMOS MADEIREIROS	44
2.5 NOÇÕES DE ESTATÍSTICA ELEMENTAR APLICADAS AO DOE.....	45
2.5.1 RESPOSTA OU VARIÁVEIS DEPENDENTES	45
2.5.2 FATORES OU VARIÁVEIS INDEPENDENTES	45
2.5.3 RUÍDO	46
2.5.4 NÍVEIS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES	46
2.5.5 TRATAMENTOS	47
2.5.6 HIPÓTESES ESTATÍSTICAS	47

2.5.7	MECANISMO DOS ERROS.....	48
2.5.8	EFEITO PRINCIPAL.....	50
2.5.9	MATRIZ DE EXPERIMENTOS	51
2.5.10	ALEATORIZAÇÃO	52
2.5.11	REPLICATA	52
2.5.12	REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA.....	52
2.5.12.1	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO DE PEARSON (R MÚLTIPLO).....	52
2.5.12.2	COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO (R ²)	52
2.5.12.3	COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO AJUSTADO (R ² AJUSTADO).....	53
2.5.12.4	ERRO PADRÃO DA RESPOSTA ESTIMADA	53
2.5.12.5	RESÍDUOS	53
2.5.13	ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)	53
2.5.13.1	COEFICIENTES ESTIMADOS	54
2.5.13.2	INTERVALO DE CONFIANÇA DA ESTIMATIVA DO PARÂMETRO.....	54
2.5.13.2.1	95% INFERIORES / INFERIOR 90%	54
2.5.13.2.2	95% SUPERIORES / INFERIOR 90%	54
2.5.13.3	GRAUS DE LIBERDADE	55
2.5.13.4	ERRO PADRÃO DA ANOVA.....	55
2.5.13.5	ESTATÍSTICA T (TESTE DE STUDENT).....	55
2.5.13.6	VALOR – P (P – VALUE).....	56
2.5.13.7	SOMA DE QUADRADOS TOTAIS	56
2.5.13.8	SOMA DOS QUADRADOS RESIDUAIS	56
2.5.13.9	MÉDIA DE QUADRADOS TOTAIS	56
2.5.13.10	MÉDIA DE QUADRADOS RESIDUAIS.....	57
2.5.13.11	ESTATÍSTICA F	57
2.5.13.12	F DE SIGNIFICAÇÃO	57
2.6	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS.....	57
2.7	DOE E COMPÓSITO REFORÇADO COM SERRAGEM	59
2.8	DOE COMPLETO	60
2.9	DOE FRACIONADO DE PLACKETT E BURMAN.....	61
2.10	SUPERFÍCIE DE RESPOSTA	63

3	MATERIAIS E MÉTODOS	64
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS	64
3.2	SOFTWARES DE CÁLCULOS E ANÁLISES ESTATÍSTICAS	64
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE ANGELIM VERMELHO.....	65
3.3.1	BENEFICIAMENTO DA MATÉRIA-PRIMA	65
3.3.2	DISTRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIA DE MEDIDAS DA SERRAGEM.....	65
3.4	FLUXOGRAMA DOS PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	65
3.5	DOE FRACIONADO.....	66
3.5.1	CONJECTURA DOS FATORES CRÍTICOS ÀS RESPOSTAS MECÂNICAS	66
3.5.2	PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS POR TENTATIVA E ERRO.....	67
3.5.3	DELINEAMENTO DOS NÍVEIS DE REGULAGEM.....	68
3.5.4	SELEÇÃO DE VARIÁVEIS POR PLACKETT E BURMAN	68
3.6	DOE COMPLETO	70
3.6.1	DETERMINAÇÃO DE NOVOS NÍVEIS DE REGULAGEM PARA O DOE COMPLETO	70
3.6.2	DOE COMPLETO 3 ²	70
3.6.2.1	MATRIZ DE DADOS.....	71
3.7	COMPÓSITOS DE RESÍDUOS (F1) E DE GELATINA PURA (F2)	72
3.8	COMPÓSITOS UTILIZADOS NOS ENSAIOS MECÂNICOS	73
3.9	ENSAIOS MECÂNICOS.....	73
3.10	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	74
3.10.1	SERRAGEM DO DOE FRACIONADO	74
3.10.2	SERRAGEM E SUPERFÍCIE DE FRATURA DO DOE COMPLETO.....	75
3.11	ANÁLISES TÉRMICAS DOS COMPÓSITOS	75
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
4.1	DOE FRACIONADO.....	76
4.1.1	DISTRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIA DA SERRAGEM UTILIZADAS NO DOE FRACIONADO.....	76

4.1.2	ENSAIO DE TRAÇÃO REFERENTE À MATRIZ DE PLACKETT E BURMAN	79
4.1.2.1	SELEÇÃO DE FATORES CRÍTICOS À TRAÇÃO PELA MATRIZ DE PLACKETT E BURMAN.....	80
4.1.3	ENSAIO DE RASGAMENTO REFERENTE À MATRIZ DE PLACKETT E BURMAN	85
4.1.3.1	SELEÇÃO DE FATORES CRÍTICOS AO RASGAMENTO PELA MATRIZ DE PLACKETT E BURMAN.....	85
4.1.4	CRUZAMENTO DE INFORMAÇÕES DAS ANÁLISES ESTATÍSTICAS	89
4.2	DOE COMPLETO	91
4.2.1	MEV DAS FIBRAS VEGETAIS.....	91
4.2.2	ENSAIO DE TRAÇÃO.....	92
4.2.2.1	ANÁLISES ESTATÍSTICAS DE TODOS OS FATORES ENVOLVIDOS.....	92
4.2.2.1.1	RESÍDUOS DA REGRESSÃO LINEAR DE TODOS OS FATORES ENVOLVIDOS	93
4.2.2.2	ANÁLISES ESTATÍSTICAS DOS FATORES CRÍTICOS À TRAÇÃO.....	94
4.2.2.3	SUPERFÍCIE DE RESPOSTA	96
4.2.3	ENSAIO DE RASGAMENTO	100
4.2.3.1	ANÁLISES ESTATÍSTICAS DE TODOS OS FATORES ENVOLVIDOS.....	100
4.2.3.1.1	RESÍDUOS DA REGRESSÃO LINEAR DE TODOS OS FATORES ENVOLVIDOS	100
4.2.3.2	ANÁLISES ESTATÍSTICAS DOS FATORES CRÍTICOS AO RASGAMENTO.	101
4.2.4	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO versus RESISTÊNCIA AO RASGO.....	105
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO VALIDADO.....	107
4.3.1	DIMENSIONAMENTO DO COMPÓSITO.....	107
4.3.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	107
4.3.2.1	SUPERFÍCIES	107
4.3.2.1.1	SUPERIORES E INFERIORES DO F1	107
4.3.2.1.2	SUPERIORES E INFERIORES DO F2	110

4.3.2.2	REGIÃO DE FRATURA.....	111
4.3.2.2.1	ENSAIO DE TRAÇÃO.....	111
4.3.2.2.2	ENSAIO DE RASGAMENTO	125
4.3.3	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA.....	137
4.3.3.1	TG/DTG COMPARATIVA ENTRE F1 E F2	137
4.3.3.2	DSC COMPARATIVA ENTRE F1 E F2	140
5	CONCLUSÕES	142
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	143
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	144
8	APÊNDICES	150
8.1	APÊNDICE 1: RESULTADOS DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO REFERENTE AO DOE FRACIONADO.....	150
8.2	APÊNDICE 2: RESULTADOS DOS ENSAIOS DE RASGAMENTO REFERENTE AO DOE FRACIONADO	159
8.3	APÊNDICE 3: RESULTADOS DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO REFERENTE AO DOE COMPLETO	168
8.4	APÊNDICE 4: RESULTADOS DOS ENSAIOS DE RASGAMENTO REFERENTE AO DOE COMPLETO.....	180

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1	(a) fibras contínuas e alinhadas, (b) fibras descontínuas parcialmente alinhadas, (c) fibras descontínuas e orientadas aleatoriamente.....	32
FIG. 2.2	Estrutura de uma fibra vegetal lignocelulósica.....	35
FIG. 2.3	Unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas β (1-4) para a formação da celulose	35
FIG. 2.4	Arranjo espacial da celulose, hemicelulose e lignina nas paredes celulares. Modificado de (BRANDT et al., 2013).....	36
FIG. 2.5	Composição celulósica de uma fibra vegetal de gavinha: (a) moléculas de β -glicose, (b) molécula de celulose, (c) microfibrila (d) célula vegetal (e) feixe de fibras, (f) fibra vegetal Modificado de (BRANDT et al., 2013).....	37
FIG. 2.6	Modelos de interações eletrostáticas entre aminoácidos e peptídeos do colágeno. Peptídeos presentes no colágeno formado pelos aminoácidos: (a) por Prolina – Arginina – Hesperidina, (b) Glutamina – Hesperidina – Glicina, (c) Prolina – Hesperidina – Glicina, (d) Prolina – Lisina – Glicina, (e) Asparagina – Hesperidina – Glicina.....	39
FIG. 2.7	Desenho esquemático de regiões integras e desnaturadas dentro da mesma molécula de colágeno.	40
FIG. 2.8	Pellets de madeira.	44
FIG. 2.9	Classificação dos fatores experimentais.	46
FIG. 2.10	Teste bicaudal, para a média da população normal, $H_a: \mu \neq \mu_0$	48
FIG. 2.11	Teste unilateral à direita quando Valor – $p \leq \alpha = 0,05$	49
FIG. 2.12	Teste unilateral à direita quando Valor – $p \geq \alpha = 0,05$	50
FIG. 2.13	Representação esquemática dos resultados obtidos.	51
FIG. 2.14	Número de artigos publicados que utilizaram DOE e MSR.	58
FIG. 2.15	DOE Completo de um experimento com 2 fatores e 3 níveis de regulagem.	61
FIG. 2.16	Níveis e fatores de um delineamento fatorial genérico.	61
FIG. 3.1	Fluxograma dos procedimentos experimentais.	66
FIG. 3.2	Compósito F1 com matriz polimérica de resíduos farmacêuticos (a) e compósito F2 com matriz polimérica de gelatina bovina pura (b).	72
FIG. 3.3	Corpos de prova de tração (a) e rasgamento (b). Os corpos de prova verdes são oriundos de F1 e os vermelhos de F2.	74

FIG. 3.4	Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL – JSM – IT 300.	75
FIG. 4.1	Fibras de 0,125 mm de diâmetro (a). Aumento de 200x. Fibras de 0,18 mm (b) de diâmetro. Aumento de 140x. Fibras de 0,25 mm (c). Aumento de 70 x.	76
FIG. 4.2	Gráficos de distribuição normal de comprimento (a) e diâmetro (b) das fibras vegetais padronizadas com malha de abertura de 0,125 mm.	77
FIG. 4.3	Gráficos de distribuição normal de comprimento (a) e diâmetro (b) das fibras vegetais padronizadas com malha de abertura de 0,18 mm.	77
FIG. 4.4	Gráficos de distribuição normal de comprimento (a) e diâmetro (b) das fibras vegetais padronizadas com malha de abertura de 0,25 mm.	77
FIG. 4.5	Micrografia da Granulometria da Serragem selecionada (0,125 mm) com aumento de 100x (a) e 500x (b) e (c). É possível identificar várias rugosidades em sua superfície.	91
FIG. 4.6	Níveis de regulagem do fator “Proporção de Serragem” correlacionados à resposta de Resistência Máxima à Tração.	95
FIG. 4.7	Níveis de regulagem do fator “Proporção de Gelatina” correlacionados à resposta de Resistência à Tração.	95
FIG. 4.8	Gráfico de Superfície de Resposta.	97
FIG. 4.9	Níveis de regulagem do fator “Proporção de Gelatina” correlacionados à resposta de Resistência ao Rasgo.	102
FIG. 4.10	Resistência à Tração versus Resistência ao Rasgo.	105
FIG. 4.11	MEV da superfície superior de F1. Aumento (a) 40x, (b) 200x.	108
FIG. 4.12	MEV da superfície inferior de F1. Aumento (a) 40x, (b) 200x.	109
FIG. 4.13	MEV da superfície superior de F2. Aumento (a) 40x, (b) 200x.	110
FIG. 4.14	MEV da superfície inferior de F2. Aumento (a) 40x, (b) 200x.	111
FIG. 4.15	MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 1. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).	114
FIG. 4.16	MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 2. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).	115
FIG. 4.17	MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 3. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).	116
FIG. 4.18	MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 4. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).	117

FIG. 4.19 MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 5. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).	118
FIG. 4.20 MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 6. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).	119
FIG. 4.21 MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 7. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).	120
FIG. 4.22 MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 8. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).	121
FIG. 4.23 MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 9. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).	122
FIG. 4.24 MEV da região de fratura correspondente ao compósito F1. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).	123
FIG. 4.25 MEV da região de fratura correspondente ao compósito F2. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).	124
FIG. 4.26 MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 1. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).	126
FIG. 4.27 MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 2. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).	127
FIG. 4.28 MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 3. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).	128
FIG. 4.29 MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 4. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).	129
FIG. 4.30 MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 5. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).	130
FIG. 4.31 MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 6. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).	131
FIG. 4.32 MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 7. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).	132
FIG. 4.33 MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 8. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).	133
FIG. 4.34 MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 9. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).	134

FIG. 4.35 MEV da região de fratura correspondente ao compósito F1. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).	135
FIG. 4.36 MEV da região de fratura correspondente ao compósito F2. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).	136
FIG. 4.37 Curvas de TG/DTG referentes ao compósito F1.....	139
FIG. 4.38 Curvas de TG/DTG referentes ao compósito F2.....	140
FIG. 4.39 DSC referente ao compósito F1.	141
FIG. 4.40 DSC referente ao compósito F2.	141

LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1	Eficiência do reforço de compósitos reforçados com fibras para diferentes orientações das fibras e em várias direções de aplicação da tensão.	33
TAB. 2.2	Fatores experimentais e seus respectivos níveis de regulagem.	47
TAB. 2.3	Resistência à tração, segundo o teor de fibras e matriz polimérica.	50
TAB. 3.1	Fatores experimentais potencialmente críticos e características de interesse.	67
TAB. 3.2	Fatores e seus respectivos níveis de regulagem.	68
TAB. 3.3	Delineamento de Plackett e Burman para 8 fatores.	69
TAB. 3.4	Fatores e níveis utilizados no <i>DOE</i> Completo.	70
TAB. 3.5	<i>DOE</i> Completo 3^2 dos fatores críticos.	71
TAB. 3.6	Matriz de dados utilizada nos cálculos estatísticos do <i>DOE</i> Completo.	71
TAB. 4.1	Regressão Linear e ANOVA referente aos Ensaio de Tração.	83
TAB. 4.2	Regressão linear e ANOVA fatores experimentais críticos ao Ensaio de Tração. .	84
TAB. 4.3	Regressão Linear e ANOVA de todos os fatores experimentais.	87
TAB. 4.4	Regressão Linear e ANOVA dos fatores experimentais críticos ao Ensaio de Rasgamento.	88
TAB. 4.5	Resumo das informações do rastreamento de fatores.	90
TAB. 4.6	Resíduos do modelo de regressão referentes ao Ensaio de Tração.	94
TAB. 4.7	Regressão linear e ANOVA de todos os fatores.	98
TAB. 4.8	Regressão linear e ANOVA dos fatores críticos.	99
TAB. 4.9	Resíduos do modelo de regressão referentes ao Ensaio de Rasgamento.	101
TAB. 4.10	Regressão linear e ANOVA de todos os fatores.	103
TAB. 4.11	Regressão linear e ANOVA dos fatores críticos.	104
TAB. 4.12	Regressão linear e ANOVA da Resistência à Tração x Resistência ao Rasgo.	106
TAB. 8.1	Resultados do Ensaio de Tração referente ao tratamento 1.	151
TAB. 8.2	Resultados do Ensaio de Tração referente ao tratamento 2.	151
TAB. 8.3	Resultados do Ensaio de Tração referente ao tratamento 3.	152
TAB. 8.4	Resultados do Ensaio de Tração referente ao tratamento 4.	152
TAB. 8.5	Resultados do Ensaio de Tração referente ao tratamento 5.	153
TAB. 8.6	Resultados do Ensaio de Tração referente ao tratamento 6.	153
TAB. 8.7	Resultados do Ensaio de Tração referente ao tratamento 7.	154
TAB. 8.8	Resultados do Ensaio de Tração referente ao tratamento 8.	154

TAB. 8.9	Resultados do Ensaio de Tração referente ao tratamento 9.....	155
TAB. 8.10	Resultados do Ensaio de Tração referente ao tratamento 10.....	155
TAB. 8.11	Resultados do Ensaio de Tração referente ao tratamento 11.....	156
TAB. 8.12	Resultados do Ensaio de Tração referente ao tratamento 12.....	156
TAB. 8.13	Resultados do Ensaio de Tração referente ao tratamento 13.....	157
TAB. 8.14	Resultados do Ensaio de Tração referente ao tratamento 14.....	157
TAB. 8.15	Resultados do Ensaio de Tração referente ao tratamento 15.....	158
TAB. 8.16	Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao tratamento 1.....	160
TAB. 8.17	Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao tratamento 2.....	160
TAB. 8.18	Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao tratamento 3.....	161
TAB. 8.19	Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao tratamento 4.....	161
TAB. 8.20	Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao tratamento 5.....	162
TAB. 8.21	Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao tratamento 6.....	162
TAB. 8.22	Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao tratamento 7.....	163
TAB. 8.23	Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao tratamento 8.....	163
TAB. 8.24	Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao tratamento 9.....	164
TAB. 8.25	Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao tratamento 10.....	164
TAB. 8.26	Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao tratamento 11.....	165
TAB. 8.27	Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao tratamento 12.....	165
TAB. 8.28	Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao tratamento 13.....	166
TAB. 8.29	Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao tratamento 14.....	166
TAB. 8.30	Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao tratamento 15.....	167
TAB. 8.31	Resultados da primeira replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 1 do DOE Completo.....	169
TAB. 8.32	Resultados da segunda replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 1 do DOE Completo.....	169
TAB. 8.33	Resultados da primeira replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 2 do DOE Completo.....	170
TAB. 8.34	Resultados da segunda replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 2 do DOE Completo.....	170
TAB. 8.35	Resultados da primeira replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 3 do DOE Completo.....	171

TAB. 8.36	Resultados da segunda replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 3 do DOE Completo.....	171
TAB. 8.37	Resultados da primeira replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 4 do DOE Completo.....	172
TAB. 8.38	Resultados da segunda replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 4 do DOE Completo.....	172
TAB. 8.39	Resultados da primeira replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 5 do DOE Completo.....	173
TAB. 8.40	Resultados da segunda replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 5 do DOE Completo.....	173
TAB. 8.41	Resultados da primeira replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 6 do DOE Completo.....	174
TAB. 8.42	Resultados da segunda replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 6 do DOE Completo.....	174
TAB. 8.43	Resultados da primeira replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 7 do DOE Completo.....	175
TAB. 8.44	Resultados da segunda replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 7 do DOE Completo.....	175
TAB. 8.45	Resultados da primeira replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 8 do DOE Completo.....	176
TAB. 8.46	Resultados da segunda replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 8 do DOE Completo.....	176
TAB. 8.47	Resultados da primeira replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 9 do DOE Completo.....	177
TAB. 8.48	Resultados da segunda replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 9 do DOE Completo.....	177
TAB. 8.49	Resultados do Ensaio de Tração referente ao compósito F1.....	178
TAB. 8.50	Resultados do Ensaio de Tração referente ao compósito F2.....	178
TAB. 8.51	Resultados da primeira replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 1 do DOE Completo.....	181
TAB. 8.52	Resultados da segunda replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 1 do DOE Completo.....	181

TAB. 8.53	Resultados da primeira replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 2 do DOE Completo.	182
TAB. 8.54	Resultados da segunda replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 2 do DOE Completo.	182
TAB. 8.55	Resultados da primeira replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 3 do DOE Completo.	183
TAB. 8.56	Resultados da segunda replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 3 do DOE Completo.	183
TAB. 8.57	Resultados da primeira replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 4 do DOE Completo.	184
TAB. 8.58	Resultados da segunda replicata de rasgamento referente ao tratamento 4 do DOE Completo.	184
TAB. 8.59	Resultados da primeira replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 5 do DOE Completo.	185
TAB. 8.60	Resultados da primeira replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 5 do DOE Completo.	185
TAB. 8.61	Resultados da primeira replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 6 do DOE Completo.	186
TAB. 8.62	Resultados da segunda replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 6 do DOE Completo.	186
TAB. 8.63	Resultados da primeira replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 7 do DOE Completo.	187
TAB. 8.64	Resultados da segunda replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 7 do DOE Completo.	187
TAB. 8.65	Resultados da primeira replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 8 do DOE Completo.	188
TAB. 8.66	Resultados da segunda replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 8 do DOE Completo.	188
TAB. 8.67	Resultados da primeira replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 9 do DOE Completo.	189
TAB. 8.68	Resultados da segunda replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 9 do DOE Completo.	189
TAB. 8.69	Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao compósito F1.	190

TAB. 8.70 Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao compósito F2. 190

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2D – Duas Dimensões

A – Área da Seção Retangular

ABS – Acrilonitrilo - Butadieno - Estireno

ANOVA – Análise de Variância

CAS – *Chemical Abstracts Service*

cm – Centímetros

CO₂ – Dióxido de Carbono

CRTI – Centro Regional Para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação

DAIA – Distrito Agroindustrial De Anápolis – GO.

DIN – *Deutsches Institut Für Normung*

DOE – *Design of Experiments*

DOE Completo – Delineamento Fatorial Completo

DOE Fracionado – Delineamento Fatorial Fracionado

DSC – Análise Calorimétrica Diferencial

DTG – Derivada Termogravimétrica

EPDM – Etileno - Propileno - Dieno

EQ – Equação

F – Força Aplicada

F1 – Compósito Produzido com Serragem, Glicerina Loira, Água e Resíduos de Cápsulas Farmacêuticas

F2 – Compósito Produzido com Serragem, Glicerina Loira, Água e Gelatina Bovina Pura (Grau Farmacêutico)

FIG. – Figura

FSTA – *Food Science and Technology Abstracts*

GJ – Giga Joule

GL – Graus de Liberdade

H₀ – Hipótese Nula

H_a – Hipótese Alternativa

IMA – Instituto de Macromoléculas Eloisa Mano

IME – Instituto Militar de Engenharia

ISO – *International Organization for Standardization*

KDa – Quilo Dalton
LAMEV - Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura
LAPTEC – Laboratório de Apoio Técnico
LEM – Laboratório de Ensaios Mecânicos
LSS – Lauril Sulfato de Sódio
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MFA – Ângulo Fibrilar
MIN – Minuto
mL – Mililitros
mm – Milímetros
MPa – Mega Pascal
MQ – Média de Quadrados
MSR – Metodologia de Superfície de Resposta
N – Número de Elementos na Amostra
NaOH – Hidróxido de Sódio
nm – Nanômetro
°C – Graus Celsius
OH – Hidroxila
PEG – Polietilenoglicol
 R^2 – Coeficiente de Determinação
 RAH_0 – Regiões de Aceitação de H_0
 RRH_0 – Regiões de Rejeição de H_0
S – Tensão Máxima
SE – *Secondary Electrons*
SQ – Soma de Quadrados
STAT - T – Estatística T
TAB. – Tabela
TG – Termogravimetria
 T_g – Transição Vítrea
UFG – Universidade Federal de Goiás
UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro
VI – Variável Inerte
Y – Resposta Experimental

Y' – Resposta Prevista

α – Nível de Significância

RESUMO

Com o apelo ambiental, novos materiais compatíveis com o meio ambiente vêm sendo pesquisados, entre eles os compósitos. A maioria é constituída por uma matriz e uma fase de reforço. Propriedades mecânicas de várias fibras vegetais vêm sendo estudadas ao longo dos anos, demonstrando um imenso potencial para a sua utilização como fase de reforço. Materiais reforçados com serragem possibilitam, através da automação industrial, alterar localmente a distribuição de orientação, o volume e o comprimento das fibras, dependendo das necessidades estruturais do compósito, além da flexibilidade oferecida graças a arquitetura das fibras descontínuas. O *DOE* Fracionado foi feito por levantamento bibliográfico prévio para identificar fatores potencialmente críticos sobre as respostas. Esses fatores foram incluídos no planejamento fatorial e seus níveis (+1) e (-1) foram estabelecidos com base nas quantidades estipuladas por tentativa e erro. A seleção dos fatores foi feita por Plackett e Burman para 8 fatores e o tratamento matemático por *softwares* interativos de alta performance. O *DOE* Fracionado selecionou apenas os fatores “Proporção de PEG”, “Temperatura do Banho”, “Granulometria da Serragem” e “Proporção de Glicerina”, propiciando a obtenção de novos níveis de regulagem para o *DOE* Completo. No *DOE* Completo apenas os fatores “Proporção de Gelatina” e “(Proporção de Serragem)²” foram estatisticamente significativos sendo as melhores respostas de Resistência à Tração nos arredores de 28% de teor de serragem em relação à quantidade de gelatina. Apenas o fator “Proporção de Gelatina” provoca efeitos estatisticamente significativos na Resistência ao Rasgo. Uma vez que apenas o Ensaio de Tração apresentou relação quadrática entre seus fatores apenas o resultado de tração possibilitou a produção de um gráfico de superfície de respostas. Existe uma relação linear entre a Resistência à Tração a Resistência ao Rasgo e o modelo que explica a Resistência à Tração em função da Resistência ao Rasgo tem 99,86 %, de certeza. Ao final, foram produzidos dois diferentes filmes (F1 e F2) com as mesmas proporções, mas de matérias primas diferentes para estudo comparativo. No MEV foi visto bolhas menores aprisionadas e, provavelmente, o tempo para que a gelatina retomasse a sua estrutura terciária foi menor que o tempo necessário às bolhas chegarem à superfície. O desempenho térmico dos compósitos F1 e F2 indica que esse material é estável até por volta de 50 °C podendo ser utilizado em diversas aplicações que não recebam grande quantidade de calor.

Palavras – Chave: Gelatina; Serragem; Planejamento Experimental; Compósitos.

ABSTRACT

With the environmental appeal, new materials compatible with the environment have been studied, including composites. Most are composed of a matrix and a reinforcing phase. Mechanical properties of various plant fibers have been studied over the years, demonstrating a huge potential for its use as a reinforcing phase. Reinforcing materials to enable sawing through industrial automation, locally change the orientation distribution, the volume and length of the fibers, depending on the structural needs of the composite in addition to the flexibility offered by an architecture of staple fibers. The DOE Fractional was done by previous literature review to identify potentially critical factors about the answers. These factors were included in the experimental design and their levels (+1) and (-1) were established based on the amounts stipulated by trial and error. The selection of factors was made by Plackett and Burman to 8 factors and mathematical treatment of interactive software for high performance. The DOE Fractional selected only the factors "Proportion of PEG," "Bath temperature", "Particle size of Sawdust" and "Proportion of Glycerine", allowing to obtain new regulation levels for the full DOE. The DOE Complete only factors "Gelatin Ratio" and "(ratio of sawdust) 2" were statistically significant being the best answers of Tensile Strength in the vicinity of 28% of sawdust content relative to the amount of gelatin. Only the "Gelatin ratio" factor causes a statistically significant effect on the tear resistance. Since only the traction test showed a quadratic relationship between its factors only the result of traction enabled the production of a response surface plot. There is a linear relationship between Tensile Strength Resistance to tear and the model that explains the tensile strength due to the tear resistance is 99.86%, for sure. At the end, there were produced two different films (F1 and F2) with the same proportions but of different raw materials for comparative study. Was seen in the SEM smaller bubbles trapped and probably the time for gelatin resume its tertiary structure has been shorter than the time needed for bubbles reaching the surface. The thermal performance of composite F1 and F2 indicates that this material is stable up to about 50 ° C can be used in many applications that do not receive large amounts of heat.

Key – Words: Gelatin; Sawdust; Design of Experiments; Composites.

1 INTRODUÇÃO

Um material compósito é obtido a partir de uma mistura artificial de materiais distintos. Os compósitos já são velhos conhecidos como, por exemplo, os tijolos reforçados com palha, as pirâmides do Egito reforçadas com as cinzas de cascas de arroz, etc. Os compósitos apresentam proporções significativas das propriedades de todas as suas fases constituintes distintas que são separadas por uma interface (CALLISTER JR. e RETHWISCH, 2013; MONTEIRO et al., 2012).

Qualquer indústria de grande porte gera uma quantidade imensa de resíduos, seja ela farmacêutica, produtora de biodiesel ou do processamento madeireiro. Os resíduos mais comumente gerados por essas diferentes indústrias são as aparas gelatinosas (impregnadas de corantes orgânicos), a glicerina loira e a serragem. Embora esses resíduos estejam distantes quanto à sua geração, ambos compartilham uma mesma característica: podem causar graves problemas ambientais se descartados sem a devida atenção (CARASHI et al., 2012; COSTA et al., 2009; STEFANI et al., 2009; AGUEDACH et al., 2005), portanto, criar um material a partir da utilização destes resíduos é uma forma de se poupar o meio ambiente de suas consequências devastadoras.

Entre os três diferentes resíduos industriais citados, os corantes orgânicos requerem a maior atenção, uma vez que possuem alta capacidade de coloração, alta estabilidade térmica, não são biodegradáveis, são tóxicos e possuem propriedades de exatidão muito reduzidas. (AGUEDACH et al., 2005). Seus metabólitos biológicos, as aminas aromáticas, são altamente tóxicas e carcinogênicas. Infelizmente, no Brasil, as indústrias farmacêuticas são obrigadas por lei apenas a citar os corantes utilizados, mas não de informar seus efeitos adversos. (STEFANI et al., 2009; AGUEDACH et al., 2005).

Nas últimas décadas, o Brasil vem se despontando como grande produtor do biodiesel. Entretanto, aproximadamente 10% de toda a produção do biodiesel é representado por resíduos com altas quantidades de álcoois e ácidos. Isso porque a produção do biodiesel é uma reação reversível, e álcoois são adicionados em excesso para deslocar a reação no sentido dos produtos. Assim, a glicerina loira é obtida a partir da neutralização dos resíduos com ácidos inorgânicos e a remoção do excesso de álcoois, geralmente o etanol e o metanol.

Outro resíduo de menor impacto, mas não menos importante, é a serragem produzida durante o corte de madeira. Os problemas gerados pelo grande volume desse resíduo gerado se refletem no meio ambiente já que a sua queima provoca a emissão de toneladas de CO₂ na

atmosfera. Uma das alternativas encontradas para reduzir esses impactos ambientais tem sido a produção de *pellets*. Entretanto, a queima deste tipo de material acaba por gerar gases poluentes, não resolvendo com eficiência o problema (CARASHI et al., 2012; SANTOS. 2004).

Segundo o dicionário Priberam da língua portuguesa, ecossustentável é tudo aquilo que permite manter ou conservar o equilíbrio ecológico. Sendo assim, a produção de um novo material a partir desses resíduos é capaz de gerar um tremendo impacto ambiental positivo, uma vez que toneladas de azocorantes, gás carbônico, óleos, etc. deixam de ser lançados no meio ambiente. De forma a colaborar com a fixação de gás carbônico e evitar que azocorantes e resíduos de glicerina sejam despejados em leitos de água o objetivo desta pesquisa foi, a partir do planejamento experimental, buscar condições viáveis à produção de um novo compósito constituído apenas por estes resíduos. Conseqüentemente, isso implica auxiliar na redução da emissão de CO₂ na atmosfera além de poupar mananciais potencialmente susceptíveis à poluição industrial. Isso acarreta um aumento do potencial econômico desse setor em virtude da possibilidade de comércio de créditos de carbono para a cadeia produtiva, previsto no Protocolo de Kyoto (SILVA. 2009).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIAIS COMPÓSITOS

Um compósito é uma mistura multifásica produzida artificialmente. Os compósitos, tais como tijolos produzidos com palha, madeira, etc., já são conhecidos há vários anos. Esses materiais apresentam proporção significativa das propriedades de todas as fases constituintes que devem ser quimicamente diferentes além de estarem separadas por uma interface distinta (CALLISTER JR. e RETHWISCH, 2013; MONTEIRO et al., 2012).

Embora exista uma infinidade de combinações para geração de compósitos com características mecânicas inovadoras, a grande maioria dos materiais produzidos é constituída por apenas duas fases; a matriz e a fase de reforço. Os compósitos mais importantes são aqueles em que a fase de reforço é constituída por fibras, sejam elas vegetais, de vidro ou de carbono. A sua importância comercial está diretamente correlacionada a alta resistência e rigidez conferida aos compósitos (CALLISTER JR. e RETHWISCH, 2013).

Os setores de alta tecnologia frequentemente necessitam de materiais com propriedades específicas tais como baixas massas específicas, resistência à abrasão e às intempéries ambientais, etc. Essas propriedades podem ser atingidas através da combinação de materiais isolados para a geração de um novo material com propriedades mais interessantes do que as propriedades isoladas de cada constituinte do compósito (AZWA et al., 2013).

2.1.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS VEGETAIS

Com o vertiginoso apelo ambiental das últimas décadas, vários novos materiais compatíveis com o meio ambiente vêm sendo pesquisados e aplicados no cotidiano. A maior conscientização de que os recursos não-renováveis estão cada vez mais escassos tem feito com que o homem procure por recursos renováveis e que gerem pouco ou nenhum impacto ambiental, tais como os compósitos. Propriedades mecânicas de várias fibras vegetais tais como o cânhamo, kenaf, bambu, etc. vem sendo estudadas ao longo dos anos, demonstrando um imenso potencial para a sua utilização como fase de reforço destes novos materiais (FARUK et al., 2012).

As fibras vegetais são abundantes, biodegradáveis, renováveis e geram vários empregos no campo. Devido ao seu pequeno impacto ambiental e boas propriedades mecânicas, o uso das fibras vegetais surgiu como uma alternativa no reforço de matrizes poliméricas na intenção de

se obter compósitos com propriedades mecânicas superiores e que possibilitem aplicações em diversos setores industriais (IHUEZE et al., 2015).

A estimativa é que o aumento da utilização de fibras vegetais tenha aumentado em torno de 60% nos últimos anos (SHALWAN e YOUSIF, 2013). Esse aumento é consequência de sua vasta aplicação desde a indústria têxtil até às indústrias automobilísticas e de produção de papel, onde suas propriedades de reforço são amplamente exploradas (SENA NETO et al., 2013; MONTEIRO et al., 2012; MARINELLI et al., 2008).

Joshi et al., (2004) fez um levantamento com os setores de produção onde as fibras sintéticas foram substituídas por fibras de vidro. Este estudo também avaliou o desempenho de compósitos reforçados com fibras sintéticas e vegetais. Com isso, foi possível chegar à conclusão que a indústria automotiva é o setor que deu um dos maiores saltos na substituição de compósitos reforçados com fibras sintéticas por fibras vegetais em alguns de seus componentes.

A empresa Audi® substituiu os painéis laterais de seus carros, antes produzidos de acrilonitrilo - butadieno - estireno (ABS), por um compósito de resina epóxi e fibras de cânhamo. Da mesma forma, a empresa Ford® substituiu um sistema de isolamento feito de borracha de etileno - propileno – dieno (EPDM) reforçada com fibra de vidro por um sistema com a mesma matriz de EPDM, mas reforçada com fibras de cânhamo (SHALWAN, 2013).

Seguindo esses passos, a indústria automobilística brasileira também tem investido no segmento de produção de peças com fibras vegetais, sendo um bom exemplo disso a utilização de fibras obtidas do coco verde e a serragem de madeira. O uso das fibras naturais em compósitos está sendo feito na indústria automobilística nacional devido a vantagens tais como redução do peso do veículo em até 40%, menor gasto em energia e de matéria prima e boas propriedades mecânicas (TROMBETTA, 2010; ADEKUNLE et al., 2011).

As vantagens da utilização das fibras naturais às fibras sintéticas pela indústria nacional extrapolam o conceito de melhoria nas propriedades mecânicas dos materiais. Sua utilização acarreta um acréscimo no número de empregos em áreas de baixo índice de desenvolvimento humano. Por exemplo, essas fibras têm contribuído para o desenvolvimento da região do semiárido da Bahia, região que possui condições adequadas para a produção de sisal, cultura vegetal na qual o Brasil é um dos líderes mundiais de produção (SILVA et al., 2009).

A produção de materiais compósitos reforçados com fibras vegetais consome, em média, 8 vezes menos energia que a produção de compósitos reforçados com fibras de vidro. De acordo com Shalwan e Yousif (2013), as fibras vegetais geram um gasto que varia entre 200 e 1000

dólares por tonelada e consomem, em média, 4 GJ de energia por tonelada de fibra enquanto a fibra de vidro gera um gasto que varia entre 1200 e 1800 dólares por tonelada e consomem, em média, 30 GJ de energia por tonelada. Em consequência disso, segundo Azwa et al., (2013) é previsto que a utilização, pelo setor industrial, de materiais reforçados por fibras vegetais aumente entre 10% e 22% ao ano.

As imposições feitas por legislações ambientais mais severas aliadas às vantagens do uso de fibras vegetais têm aumentado a procura por materiais sustentáveis ao longo dos anos. A elevada disponibilidade de fibras vegetais, somada à necessidade de uma fonte renovável para a produção de compósitos poliméricos abre uma grande oportunidade para avanços tecnológicos nessa área. Isso implica auxiliar na redução da emissão de CO₂ na atmosfera durante o ciclo de produção, processamento e utilização de produtos agroindustriais, aumentando o potencial econômico desse setor em virtude da possibilidade de comércio de créditos de carbono para a cadeia produtiva, previsto no Protocolo de Kyoto (SILVA et al., 2009).

2.1.1.1 COMPÓSITOS REFORÇADOS COM SERRAGEM

Existem dois grupos de fibras que são designadas conforme o seu comprimento: as fibras longas (ou contínuas) e as fibras curtas (ou descontínuas). Quando o comprimento de uma fibra é, aproximadamente, 15 vezes maior que o seu comprimento crítico, são denominadas de fibras contínuas. As fibras curtas são aquelas fibras onde o seu comprimento é menor que o seu comprimento crítico.

Em relação à orientação, as fibras longas podem ser dispostas alinhadas umas às outras, perpendicularmente umas às outras ou orientadas aleatoriamente dentro de uma matriz polimérica. Já as fibras curtas podem ser dispostas na matriz de forma alinhada, parcialmente orientadas ou orientadas aleatoriamente, conforme a FIG. 2.1. Contudo, as melhores propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos são atingidas quando as fibras, independentemente de sua orientação, são uniformemente distribuídas na matriz polimérica para se evitar a formação de grandes regiões contendo apenas matriz polimérica. (CALLISTER JR. e RETHWISCH, 2013).

A orientação entre as fibras, juntamente com sua concentração e distribuição na matriz polimérica, influencia significativamente as propriedades dos compósitos reforçados com esse tipo de material. As características das fibras que têm maior influência sobre as propriedades

de compósitos são sua constituição química, tamanho e razão de aspecto (comprimento/diâmetro). Sua capacidade de processamento está diretamente ligada ao índice de fluidez da matriz e o teor de fibras utilizado (BELTRAMI, SCIENZA e ZATTERA, 2014).

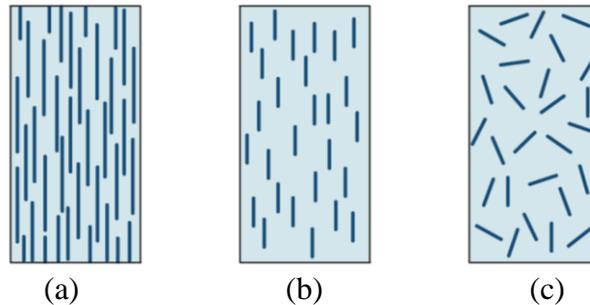


FIG. 2.1 (a) fibras contínuas e alinhadas, (b) fibras descontínuas parcialmente alinhadas, (c) fibras descontínuas e orientadas aleatoriamente.
Modificado de (CALLISTER JR. e RETHWISCH, 2013).

O comprimento crítico de uma fibra representa sua dimensão mínima para exercer um aumento efetivo na resistência e rigidez do compósito. Esse comprimento crítico depende do diâmetro da fibra, de sua Resistência à Tração e da resistência de sua interface ou da tensão de escoamento ao cisalhamento, neste caso, o que for menor como demonstra a equação abaixo (CALLISTER JR. e RETHWISCH, 2013).

$$l_c = \frac{\sigma_f^* d}{2\tau_c} \quad (\text{EQ. 2.1})$$

Onde:

- σ_f^* : Resistência à Tração da fibra
- d : Diâmetro da fibra
- τ_c : Resistência ao cisalhamento da interface

Como o comprimento das fibras que compõe a serragem estão muito abaixo do comprimento crítico, é pertinente fazer uma ressalva em relação às outras fibras e sua disposição na matriz. Segundo a equação abaixo, o módulo de elasticidade dos compósitos reforçados com serragem aumenta com alguma proporcionalidade do aumento da fração volumétrica da fibra.

$$E_{cd} = KE_f V_f + E_m V_m \quad (\text{EQ. 2.2})$$

Nesta equação K é um parâmetro de eficiência da fibra e que depende da fração volumétrica da fibra (V_f) e da razão entre os módulos de elasticidade das fibras e da matriz (E_f/E_m). Como as fibras são descontínuas e ordenadas aleatoriamente, essa razão será menor, ficando entre 0,1 e 0,6. A TAB. 2.1 apresenta o valor de K para as diferentes orientações das fibras e diferentes direções de tração.

TAB. 2.1 Eficiência do reforço de compósitos reforçados com fibras para diferentes orientações das fibras e em várias direções de aplicação da tensão.

Orientação da fibra	Direção da tensão	Eficiência do reforço (K)
Todas as fibras paralelas	Paralela às fibras	1
	Perpendicular às fibras	0
Fibras distribuídas aleatória e uniformemente em um plano específico	Qualquer direção no plano das fibras	3/8
Fibras distribuídas aleatória e uniformemente nas três dimensões do espaço	Qualquer direção	1/5

Adaptado de (CALLISTER JR. e RETHWISCH, 2013).

2.1.1.2 APLICAÇÃO DOS COMPÓSITOS REFORÇADOS COM SERRAGEM

O surgimento das primeiras indústrias de compósitos surgiu a partir da necessidade de proporcionar alguma finalidade aos resíduos de polietileno gerados durante a produção de sacos de leite e de mantimento daquela época. Nos últimos anos, a adição de serragem em matrizes poliméricas para a produção de compósitos reforçados com fibras descontínuas tem sido veementemente empreendida com sucesso. Do ponto de vista industrial, esses materiais são muito mais vantajosos de serem produzidos. O custo de aquisição da matéria-prima é praticamente zero já que se trata de um resíduo da construção civil e casas de marcenaria. Cada vez mais este tipo de material está substituindo a madeira em aplicações de construção, especialmente em plataformas residenciais (TIAN et al., 2015; YEH et al., 2009).

Uma das maiores vantagens dos materiais reforçados com fibras descontínuas é a rápida e prática manufatura de seus componentes pela automação industrial. Por meio da automação a indústria pode alterar localmente a distribuição de orientação, o volume e o comprimento das fibras, dependendo das necessidades estruturais do compósito permitindo que parâmetros que

controle a qualidade final do material sejam estabelecidos. (QIAN et al., 2015; TIAN et al., 2015; CALLISTER JR. e RETHWISCH, 2013).

Segundo Qian et al., (2015) outro fator que tem feito com que haja um aumento na utilização desse material pelo setor automotivo é a sua baixa dependência de processos intermediários e com alto custo. Além de dispensar processos como a tecelagem e a pré-impregnação, este tipo de material oferece maior liberdade de *design* em comparação com os materiais convencionais. A flexibilidade oferecida aos compósitos, graças a arquitetura das fibras descontínuas, oferece um grande leque de possibilidades para a criação de materiais com *designs* mais arrojados e com formas geométricas mais complexas, o que não é possível se atingir com fibras contínuas.

2.2 FASE DE REFORÇO

2.2.1 MICROESTRUTURA

As fibras vegetais possuem uma estrutura complexa e são constituídas de diversos compostos orgânicos tais como a celulose, lignina, hemicelulose, ceras, ácidos graxos, gorduras, pectinas, entre outros. Devido ao caráter majoritário de celulose e lignina, as fibras vegetais também podem ser designadas de fibras lignocelulósicas. A lignocelulose é um material compósito produzido pelas células vegetais e é constituída basicamente por unidades monoméricas de açúcares (celulose e hemicelulose) e por um polímero aromático, a lignina (SENA NETO et al., 2013; PIETAK et al., 2007).

Cada fibra lignocelulósica possui um lúmen celular que é formado pela deposição de uma estrutura de camadas complexas, constituída por uma parede primária fina, inicialmente depositada durante o crescimento das células, que circunda uma parede secundária (PIETAK et al., 2007). A parede secundária é constituída por três camadas (S1, S2 e S3), onde a camada intermediária (S2) determina as propriedades mecânicas da fibra. O ângulo da hélice entre as fibrilas da camada intermediária e o eixo da fibra é conhecido como *microfibril angle* (MFA) ou ângulo fibrilar. (PIETAK et al., 2007; SENNETO et al., 2013).

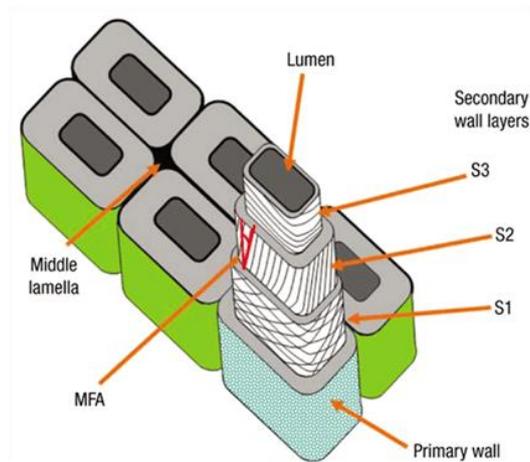


FIG. 2.2 Estrutura de uma fibra vegetal lignocelulósica. Modificado de (KRETSCHMANN, 2003).

2.2.2 CELULOSE

A celulose é um homopolissacarídeo linear constituído por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas β (1-4). Sua estrutura linear é consequência da ligação β no carbono anomérico, conforme a FIG. 2.3. Sua conformação linear permite o empacotamento de numerosas cadeias de celulose em fibras cristalinas. A fração de celulose em uma fibra vegetal é responsável pelas propriedades mecânicas das fibras vegetais uma vez que ela é a responsável pelo grau de cristalinidade, devido à sua organização cristalina (SENA NETO et al., 2013).

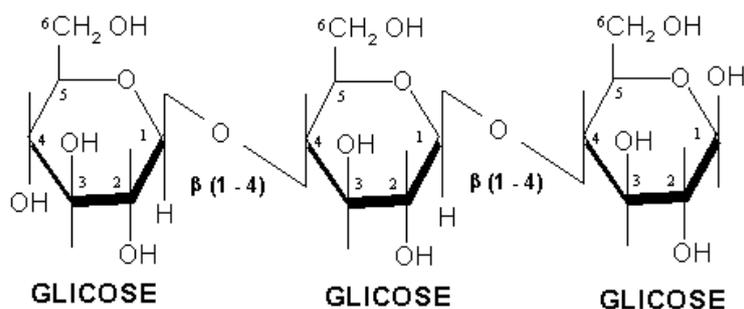


FIG. 2.3 Unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas β (1-4) para a formação da celulose

A celulose é o componente majoritário da lignocelulose, podendo chegar a 30-50% da biomassa da fibra vegetal. Na celulose nativa estão presentes três ligações de hidrogênio por unidade glicosídica: duas ligações de hidrogênio intramoleculares e uma ligação de hidrogênio

intermolecular a uma molécula de celulose vizinha. (OJHA et al., 2014; SENA NETO et al., 2013; KRETSCHMANN, 2003).

A fibra lignocelulósica é formada por cadeias nano escalares de fibrilas de celulose que se estendem helicoidalmente ao longo do eixo da fibra vegetal e são interconectadas pelas regiões amorfas compostas de lignina e hemicelulose, conforme a FIG. 2.4.

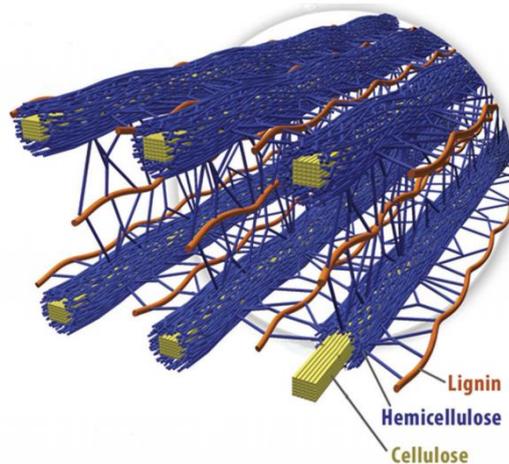


FIG. 2.4 Arranjo espacial da celulose, hemicelulose e lignina nas paredes celulares. Modificado de (BRANDT et al., 2013).

Tais microfibrilas têm o diâmetro de 10 a 30 nm e são resultantes do empacotamento de 30 a 100 cadeias de celulose estendidas. A união de unidades glicosídicas passando pela formação das moléculas de celulose até a formação das microfibrilas e a fibra vegetal podem ser visualizadas na FIG. 2.5. Este desenho esquemático é muito importante uma vez que dimensiona comparativamente a ligação de átomos para a formação de moléculas e, posteriormente, sua união para a formação de tecidos vegetais.

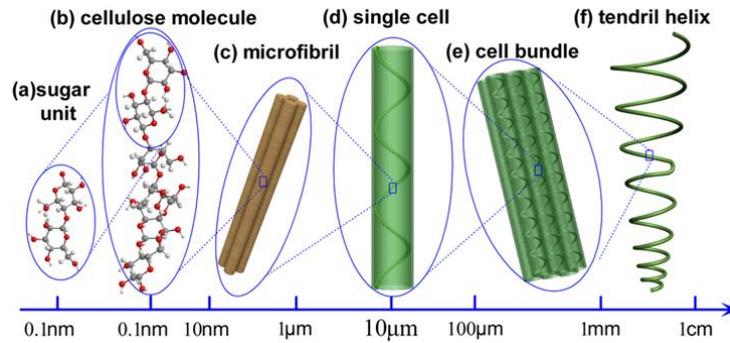


FIG. 2.5 Composição celulósica de uma fibra vegetal de gavinha: (a) moléculas de β -glicose, (b) molécula de celulose, (c) microfibrila (d) célula vegetal (e) feixe de fibras, (f) fibra vegetal Modificado de (BRANDT et al., 2013).

2.2.3 TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE FIBRAS VEGETAIS

Comparativamente às fibras sintéticas, as fibras naturais apresentam uma série de vantagens já listadas, entretanto, um dos maiores problemas para a produção de compósitos reforçados com fibras naturais lignocelulósicas é a característica hidrofílica da celulose (XU e LI. 2012). A incompatibilidade entre fibras vegetais polares e uma matriz polimérica apolar pode vir a ser um grande problema para a produção de um compósito trazendo prejuízos na transferência de tensão às fibras pela matriz, comprometendo as propriedades mecânicas dos compósitos.

A adesão entre as fibras e a matriz é de fundamental importância e a interação entre os componentes de um compósito depende diretamente das características da interface entre eles. Durante a produção de um compósito, a formação de uma boa interface garantirá que, durante o esforço mecânico do material, haja eficiência no fracionamento da tensão mecânica entre a matriz e as fibras vegetais, sendo a maior parte dessa tensão transferida à fase de reforço.

Um dos efeitos que contribui para a formação de uma boa interface é a atração física entre regiões polares de cadeias moleculares presentes na matriz e na fibra natural. A possível solução para este problema tem sido estudada através do tratamento alcalino da superfície das fibras ou de sua modificação superficial. A modificação de matrizes poliméricas com anidrido maleico também é uma solução já que insere grupamentos polares que são compatíveis com as fibras vegetais (BELTRAMI, SCIENZA e ZATTERA, 2014; XU e LI. 2012; TROMBETTA. 2010).

O tratamento químico de superfícies de fibras naturais mais utilizado é feito com Hidróxido de Sódio (NaOH). Este tratamento rompe as ligações no grupo hidroxila (OH)

presente na estrutura da fibra, aumentando sua rugosidade superficial. Este tratamento também remove certa quantidade de lignina, ceras e óleos encontrados na parede celular externa das fibras despolimerizando a celulose amorfa, removendo grande parte da hemicelulose das fibras.

Embora este tratamento aumente a adesão com a matriz polimérica, a resistência mecânica da fibra pode ser significativamente reduzida dependendo da concentração da solução alcalina, comprometendo a resistência do compósito (BELTRAMI, SCIENZA e ZATTERA, 2014).

2.3 FASE CONTÍNUA (MATRIZ POLIMÉRICA)

2.3.1 GELATINA

A gelatina é uma macromolécula obtida da desnaturação térmica do colágeno, proteína estrutural constituinte da pele, ossos e tecidos de conexões animais. Essa degradação envolve a destruição de suas estruturas terciária, secundária e, em certa medida, da estrutura primária em cadeias aleatórias para originar a gelatina (MARIOD e ADAM, 2013; BIGI et al., 2004). A gelatina é conhecida desde a antiguidade, onde relatos históricos comprovam que ela já era utilizada como cola desde 600 a.c., entretanto, apenas no século 16 a gelatina começou a ser introduzida à alimentação, quando a corte de Henrique VIII da Inglaterra começou a utilizá-la em vários pratos dos banquetes do rei (DUCONSEILLE et al., 2015).

As moléculas de colágeno são constituídas por três cadeias- α entrelaçadas contendo vários centros polares. Por este motivo a fibra enrola-se dando lugar a uma α -hélice que possui aproximadamente, 300 nm de comprimento e 15 KDa de peso. Como esquematizado na FIG. 2.6, as hélices triplas são estabilizadas pelas interações eletrostáticas tipo ponte de hidrogênio entre os aminoácidos e/ou peptídeos presentes nas cadeias e adotam uma geometria tridimensional ideal para a máxima estabilidade de suas ligações de hidrogênio.

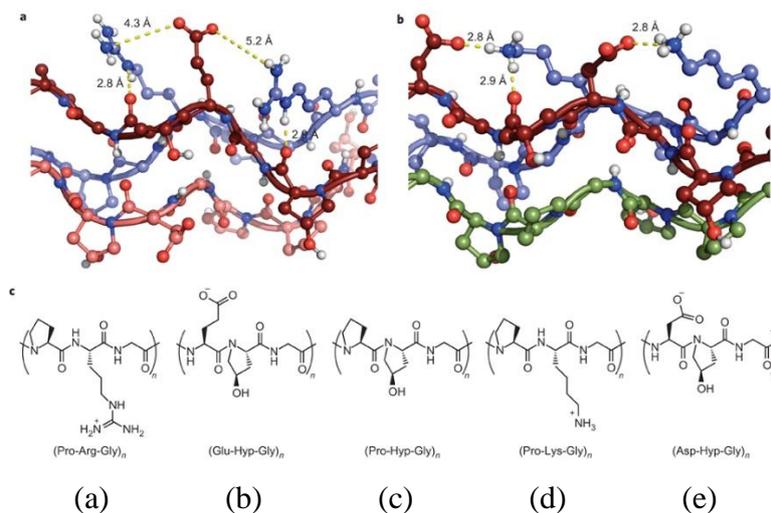


FIG. 2.6 Modelos de interações eletrostáticas entre aminoácidos e peptídeos do colágeno. Peptídeos presentes no colágeno formado pelos aminoácidos: (a) por Prolina – Arginina – Hesperidina, (b) Glutamina – Hesperidina – Glicina, (c) Prolina – Hesperidina – Glicina, (d) Prolina – Lisina – Glicina, (e) Asparagina – Hesperidina – Glicina. Modificado de (O’LEARY et al., 2011).

A desnaturação do colágeno, apresentada na FIG. 2.7, causa a separação total (ou parcial) das hélices devido a clivagem das ligações de hidrogênio entre as cadeias. Isso causa a perda de sua conformação estrutural estável de tripla-hélice, apresentada na FIG. 2.6. Consequentemente, este material peptídico passará a assumir uma conformação desordenada, típica da gelatina. (KARIM e BHAT, 2009)

A gelatina é um hidrocolóide (RIQUELME et al., 2015) obtido pela ruptura de ligações covalentes a cerca de 40 °C e formam géis físicos termoreversíveis por arrefecimento, de acordo com as suas propriedades de gelificação. Durante a gelificação as cadeias desordenadas tendem a recuperar a estrutura de tripla hélice do colágeno (BIGI et al., 2001; BIGI et al., 1998).

Ela tem diversas aplicações que vão desde sua aplicação na cosmetologia, produção de filmes fotográficos (KARIM e BHAT, 2009) até sua aplicação em setores farmacêuticos e médicos. Nestes dois últimos campos, a gelatina é utilizada como selantes para próteses vasculares e ferimentos, produção de microesferas contendo medicamentos, em infusões intravenosas (KARIM e BHAT, 2009), além do desenvolvimento de formas de cápsulas gelatinosas, duras ou moles, que acondicionam o medicamento e criam uma barreira contra agentes externos para que a chegada da droga seja garantida ao compartimento fisiológico correto (MIDORIKAWA et al., 2012) onde se dará a liberação controlada ou não do fármaco (RIQUELME et al., 2015).

O processo produtivo de obtenção da gelatina consiste de três etapas: tratamento da matéria-prima, extração da gelatina e purificação/secagem. Devido ao tipo de meio de tratamento da matéria-prima, existem dois tipos de gelatina: tipo A e tipo B. A gelatina tipo A é obtida pelo tratamento ácido e possui ponto isoelétrico entre 7,0 – 9,0. O tratamento ácido é mais indicado para colágenos que apresentam um número reduzido de ligações covalentes cruzadas, apresentadas na FIG. 2.6, tais como o colágeno encontrado nos tecidos de porcos e peixes (TAVAKOLIPOUR, 2011; KARIM e BHAT, 2009).

A gelatina tipo B é obtida pelo tratamento alcalino e possui ponto isoelétrico entre 4,0 – 5,0. Este tratamento é indicado quando se há uma estrutura colágena mais complexa, encontrada principalmente em couros bovinos. O pré-tratamento resulta em uma clivagem parcial das ligações cruzadas originando a gelatina solubilizada em água aquecida. (TAVAKOLIPOUR, 2011; KARIM e BHAT, 2009).

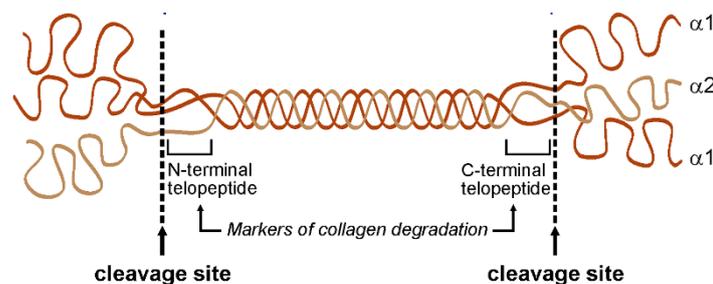


FIG. 2.7 Desenho esquemático de regiões integras e desnaturadas dentro da mesma molécula de colágeno.
Adaptado de (FAN et al., 2012).

Nos anos 90, com o surto da encefalopatia espongiforme bovina, ou doença da vaca louca, houve um alarde que derivados bovinos poderiam transmitir a doença a partir dos príons, provocando uma migração para fontes alternativas de gelatina tais como a gelatina obtida de peixes (MARIOD e ADAM, 2013) ou outras espécies marítimas (RIQUELME et al., 2015). Embora vários estudos sustentem que o processo de obtenção da gelatina seja uma barreira totalmente eficaz contra os príons (KARIM e BHAT, 2009), a disseminação da ideia fez com que as indústrias continuassem a pesquisar e a produzir gelatinas a partir de fontes alternativas.

Mais que a suposta proteção dos príons, a busca por fontes alternativas de gelatina também surge, de certa forma, da necessidade de abastecimento de um mercado que é grande consumidor de gelatinas, porém que se esbarra em questões religiosas que impedem o seu

consumo obtido das vias mais tradicionais. Por exemplo, pessoas adeptas ao judaísmo e o islamismo não consomem produtos derivados de porcos enquanto o povo Hindu não consome produtos derivados de bovinos (KARIM e BHAT, 2009).

Devido a essa crescente demanda, de acordo com o relatório de mercado publicado em 2013, o mercado de gelatinas estava avaliado em 1,77 bilhões de dólares no ano de 2011 com uma produção de 348,9 mil toneladas. 46% desta gelatina é oriunda da pele do porco, 29,4% oriunda de couro bovino, 23,1 % de ossos e apenas 1,5% de outras fontes. A expectativa do mercado é que, até o ano de 2018, a produção de gelatina ultrapasse a margem de 450,7 mil toneladas. (Transparency Market Research, 2013; KARIM e BHAT, 2009).

Algumas das diversas aplicações da gelatina são atribuídas a facilidade de se manipular suas propriedades físico-químicas adequadamente para o que se deseja (MIDORIKAWA et al., 2012). Além disso, como um biomaterial, a gelatina apresenta diversos atrativos: é um polímero natural, pode ser completamente reabsorvida *in vivo*, etc. (BIGI et al., 1998).

A capacidade de modulação de suas propriedades é devida à gelificação. Este fenômeno envolve a renaturação da estrutura que parte de um estado desordenado até a formação de triplas hélices, típicas do colágeno nativo. A renaturação da tripla hélice forma uma rede tridimensional a partir de junções que são formadas durante o processo de sua formação.

Sozinha, a gelatina possui propriedades mecânicas muito pobres e que se tornam um fator limitante quando ao seu uso na produção de uma biomaterial. Bigi et al., (2001) pesquisaram a melhoria das propriedades mecânicas da gelatina através da indução de orientação segmentar na gelatina com a adição de glutaraldeído à gelatina. Isso se resume, basicamente, ao nível de renaturação da proteína, avaliado por DSC, a partir da indução de ligações cruzadas entre grupos amino livres dos aminoácidos e grupos aldeído do glutaraldeído, um agente de reticulação. Entretanto, o glutaraldeído apresenta alta citotoxicidade e é um entrave a sua utilização para um biomaterial.

Geralmente, os biomateriais à base de gelatina são altamente quebradiços ao ponto que, durante seu processamento ou armazenagem, a matriz pode sofrer quebras ou fissuras. Este tipo de problema pode ser resolvido pela modificação da matriz de gelatina pela adição de plastificantes tais como o glicerol e o sorbitol que modificam em escala nanométrica sua estrutura polimérica, potencializando suas propriedades mecânicas, térmicas e de sorção (RIQUELME et al., 2015).

2.4 RESÍDUOS INDUSTRIAIS

2.4.1 RESÍDUOS DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O biodiesel é produzido a partir da reação de transesterificação onde diferentes óleos vegetais, gorduras animais ou uma mistura de óleos podem ser utilizadas. Os triglicerídeos provenientes de óleos vegetais ou gorduras animais reagem com o álcool, gerando o biodiesel e a glicerina bruta. Aproximadamente, 10% de todo o biodiesel produzido é representado pela glicerina bruta.

A produção de biodiesel é uma reação reversível, sendo um álcool adicionado em excesso para deslocar a reação no sentido dos produtos. O etanol e o metanol são os álcoois mais utilizados para deslocar a reação. A glicerina loira é obtida a partir da neutralização da glicerina bruta com ácidos inorgânicos que transformam os sabões ali presentes em ácidos graxos livres além de neutralizar o excesso de bases catalisadoras utilizadas.

Durante a purificação da glicerina bruta, o excesso de álcool é removido resultando a glicerina loira. A glicerina pode ser submetida a outros processos de purificação para a venda como glicerina bidestilada, livre de contaminantes e mais valorizada no mercado (GOMIDE et al., 2012; MENDES e SERRA, 2012).

2.4.2 REDÍDUOS DA PRODUÇÃO DE CÁPSULAS GELATINOSAS

As cápsulas gelatinosas são formas farmacêuticas sólidas produzidas de duas formas: cápsulas duras e cápsulas moles. As cápsulas duras são invólucros cilíndricos formados por uma tampa e um corpo, sendo que a tampa se encaixa no corpo por um dispositivo de travamento. Esses invólucros são constituídos basicamente por gelatina e água, mas podem conter outros componentes tais como: sorbitol, glicerina, conservantes, corantes, surfactantes, opalescentes, etc. As cápsulas gelatinosas possibilitam maior adesão ao tratamento uma vez que tornam possível a administração oral de substâncias medicinais. Além de mascararem o sabor, dosificam grãos, pós ou micro encapsulados e podem promover a liberação prolongada ou retardada do princípio ativo em seu interior, desde que possua um sistema de liberação controlada. (ANVISA, 2012; STEFANY et al., 2009).

Os resíduos mais comumente gerados na linha de produção das indústrias produtoras de cápsulas farmacêuticas são aqueles provenientes da dissolução de cápsulas com algum defeito

que inviabilize sua utilização. Esses resíduos têm alta capacidade de coloração devido os azocorantes presentes em sua superfície (COSTA et al., 2009). A coloração gerada por estes corantes orgânicos gera uma série de problemas já que apenas uma pequena quantidade é capaz de colorir um grande volume de água (MATTOSO et al., 1999; AGUEDACH et al., 2005).

Hoje em dia, mais de 3.000 tipos diferentes de azocorantes são utilizados nas mais diversas áreas que vão desde a indústria têxtil ao setor farmacêutico. Esses corantes possuem alta estabilidade térmica, não são biodegradáveis, são tóxicos e possuem propriedades de exaustão muito reduzidas. (AGUEDACH et al., 2005). Quando metabolizados pelo fígado e pela flora intestinal, são convertidos em aminas aromáticas altamente tóxicas. No Brasil, as indústrias farmacêuticas são obrigadas por lei a discriminar os corantes utilizados, mas não de informar seus efeitos adversos ao organismo. Somado a isso, a partir de 1998 tornou-se obrigatória a utilização de lacres de segurança nas embalagens de medicamentos, tornando o acesso às informações disponível somente através de compêndios comerciais de bulas dificultando o acesso a informação e, conseqüentemente, a restrição do uso de corantes com potencial carcinogênico (STEFANI et al., 2009; AGUEDACH et al., 2005).

A descarga de águas residuais contendo esse tipo de substância envolve vários problemas ambientais. Estudos realizados utilizando-se lodo ativado tem mostrado que a biodegradação de corantes hidrossolúveis é muito lenta, podendo sua meia vida ultrapassar 2.000 horas. Os processos oxidativos de tratamento de resíduos vem se tornando mais atrativos ao longo dos anos uma vez que o tratamento biológico não elimina todos os traços de corante presente nos mananciais. (EL-BARADIE et al., 2014; AGUEDACH et al., 2005).

A lista abaixo, fornecida pela empresa farmacêutica produtora de cápsulas farmacêuticas, contém todas as substâncias presentes em suas cápsulas farmacêuticas e, conseqüentemente, em seus resíduos industriais. São eles:

Metilparabeno (Nipagin)

Propilparabeno (Nipazol)

Dióxido de titânio

Lauril Sulfato de Sódio (CAS: 151 - 21 - 3)

Gelatina farmacêutica bovina

Água P.W. (*Purified Water*)

Corante Amarelo Crepúsculo (CAS: 2783-94-0)

Corante Amarelo Quinoleina (CAS: 8004-92-0)

Corante Azorrubina ou Carmoisina (CAS: 3567-69-9)

Corante Azul Brilhante Food Blue 2 (CAS: 384445-9)

Corante Eritrosina (CAS: 16423-68-0)

Corante Tartrazina (CAS: 1934-21-0)

Corante Vermelho 40 (CAS: 25956-17-6)

Corante Clorofila

2.4.3 RESÍDUOS DO BENEFICIAMENTO DE INSUMOS MADEIREIROS

A serragem produzida durante o corte de madeira é considerada um fator de poluição ambiental. Estima-se que uma madeireira de porte médio destinada a produzir 2 mil m³ de madeira serrada por mês, pode chegar a produzir até 78 toneladas de serragem durante esse período. Com essa quantidade de resíduo produzida, os problemas refletidos ao meio ambiente seriam consequência, principalmente, da queima e emissão de CO₂ na atmosfera além de seu descarte incorreto, provocando poluição do solo e da água (CARASHI et al., 2012; SANTOS, 2004).

Uma das alternativas encontradas para reduzir a deposição desse material no ambiente é a compactação deste material para a produção de *pellets*, conforme a FIG. 2.8. Esse material é utilizado para a queima e a geração de energia térmica para aplicações residenciais, comerciais e industriais.



FIG. 2.8 *Pellets* de madeira.
Modificado de (CARASHI et al., 2012).

Embora tenham surgido no cenário mundial como combustível alternativo à crise do petróleo no final da década de 70, ainda possui a capacidade de emitir uma grande carga de CO₂ na atmosfera. Caraschi et al., (2012) sustenta que a sua utilização é favorável ao meio ambiente, pois é neutro em carbono, já que o CO₂ liberado na combustão é recuperado no crescimento de novas árvores. Entretanto, deve-se levar em consideração que a retirada e o plantio de novas árvores não obedecem a mesma proporção. Além disso, o corte de madeira onera um tempo menor que o crescimento de novas árvores aptas ao corte, necessitando assim de rotas alternativas ao resíduo de madeira.

2.5 NOÇÕES DE ESTATÍSTICA ELEMENTAR APLICADAS AO *DOE*

Para o entendimento dos termos matemáticos que serão utilizados durante a abordagem dos assuntos aqui tratados é importante tomar nota de sua linguagem técnica. A seguir, estão descritos os principais conceitos e termos técnicos utilizados no delineamento experimental de acordo com estes autores. (RODRIGUES e LEMMA, 2014; OLIVEIRA, 1999; MAGALHÃES e LIMA; LAPPONI, 2005, BOX et al., 1978).

2.5.1 RESPOSTA OU VARIÁVEIS DEPENDENTES

As respostas são geradas nos equipamentos de leitura, por exemplo, no Ensaio de Tração, no Ensaio de Rasgamento, etc. Essas respostas sofrem alterações à medida que algum estímulo é gerado propositalmente nos fatores que regem o experimento. Dentro de um experimento pode existir mais de uma resposta, estipulada pelo pesquisador, que tem importância de ser avaliada (RODRIGUES e LEMMA, 2014).

2.5.2 FATORES OU VARIÁVEIS INDEPENDENTES

Os fatores são as variáveis que recebem os estímulos propositais para avaliar o seu efeito sobre as variáveis de resposta. Os fatores podem ser divididos em quantitativos (temperatura, massa, teor, volume, etc.) ou qualitativas (matérias-primas diferentes, umidade controlada, etc.). (RODRIGUES e LEMMA, 2014).

Os fatores quantitativos descrevem quantidades e, portanto, seus valores são descritos por números. Eles podem ser discretos, quando assumem um número determinado de valores no

campo dos números reais e também podem ser contínuos, nos demais casos. Os fatores qualitativos são aqueles que descrevem qualidades, portanto, não possuem números para descrevê-los. Eles podem ser ordinais, se seus valores remetem a ideia de ordem e também podem ser nominais, se a ideia de ordem não vem agregada. Essas informações estão esquematizadas na FIG. 2.9.

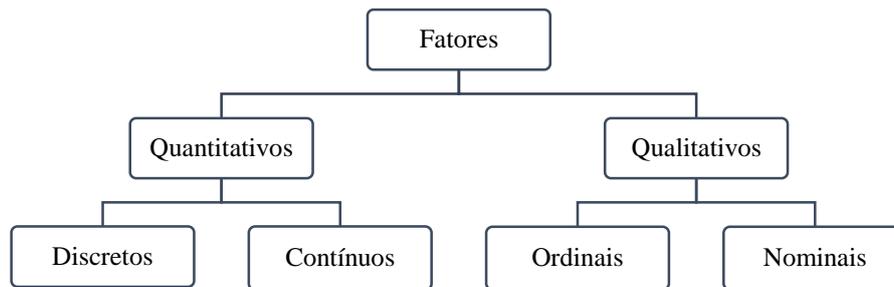


FIG. 2.9 Classificação dos fatores experimentais. Modificado de (RODRIGUES e LEMMA, 2014).

2.5.3 RUÍDO

Durante a realização de um experimento existem algumas variáveis que não são controláveis, sendo assim chamadas de ruído. Os fatores de ruído são aqueles capazes de influenciar nas variáveis de resposta do experimento, podendo ser conhecidos ou não. Por isso, é importante que cuidados especiais devam ser tomados com os fatores de controle para que estes não se misturem ou sejam mascarados pelo ruído.

2.5.4 NÍVEIS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES

Os níveis são as condições experimentais que fatores são expostos. É costume entre os pesquisadores adotar o nível mais baixo com o menor valor (-1), o nível intermediário como zero (0) e o nível mais alto com o maior valor (+1) (RODRIGUES e LEMMA, 2014; BOX et al., 1978).

Para melhor compreensão, tomemos o seguinte exemplo: suponhamos que haja o interesse de se otimizar o desempenho mecânico de um compósito qualquer. Sabendo-se que este material é preparado metodicamente com 30% de fibra vegetal, 70% de matriz polimérica, a TAB. 2.2 demonstra níveis circunvizinhos a estes valores na busca promover uma perturbação no experimento refletida em sua resposta.

TAB. 2.2 Fatores experimentais e seus respectivos níveis de regulação.

Níveis	Fibra vegetal (%)	Matriz Polimérica (%)
-1	20	80
0	30	70
+1	40	60

2.5.5 TRATAMENTOS

Um tratamento é a combinação dos níveis das variáveis independentes. Cada corrida representa um tratamento. Na literatura especializada, os esquemas fatoriais não são considerados delineamentos experimentais, mas sim delineamentos de tratamentos, ou seja, cada combinação é um tratamento. Sendo assim, o que temos em uma tabela de planejamento experimental, na verdade são esquemas fatoriais de tratamentos em delineamentos experimentais (RODRIGUES e LEMMA, 2014).

2.5.6 HIPÓTESES ESTATÍSTICAS

Todos os indivíduos ou elementos que compartilham dentro de um grupo características comuns são chamados genericamente de população alvo. Nem sempre é possível analisar, um a um, todos indivíduos de uma população. Seria impossível, durante a produção de um compósito polimérico, dimensionar todas as fibras vegetais que compõe a serragem, sendo necessário realizar uma amostragem dessa população.

A amostra é um subconjunto da população alvo, selecionada sob certas regras, que representam, de forma confiável, as informações de toda a população. Um teste de hipótese é uma regra de decisão estatística que permite, com base nos dados amostrais, concluir sobre os parâmetros da população. A hipótese estatística é uma suposição sobre alguma característica da população, que será posta à prova através do teste de hipóteses. Consideram-se, sempre, duas hipóteses, H_0 e H_a , denominadas, respectivamente, hipótese nula e hipótese alternativa.

Uma hipótese nula (H_0) é a hipótese que está sendo posta à prova. Por exemplo, se dissermos que o teor médio de fibras vegetais da população alvo é 35%.

$$H_0: \mu = 35,0 \quad (\text{EQ. 2.3})$$

Já a hipótese alternativa (H_a) é a hipótese que será aceita se H_0 for rejeitada no teste. Por exemplo:

H_a : O teor médio de fibras vegetais da população alvo é diferente de 35% (teste bilateral).

$$H_a: \mu \neq 35\% \quad (\text{EQ. 2.4})$$

H_a : O teor de fibras vegetais da população alvo é menor que 35% (teste unilateral à esquerda).

$$H_a: \mu < 35\% \quad (\text{EQ.2.5})$$

H_a : O teor de fibras vegetais da população alvo é maior que 35% (teste unilateral à direita).

$$H_a: \mu > 35\% \quad (\text{EQ. 2.6})$$

As regiões críticas do teste de hipóteses são as regiões de não rejeição de H_0 , (RAH_0) e de rejeição de H_0 (RRH_0 .)

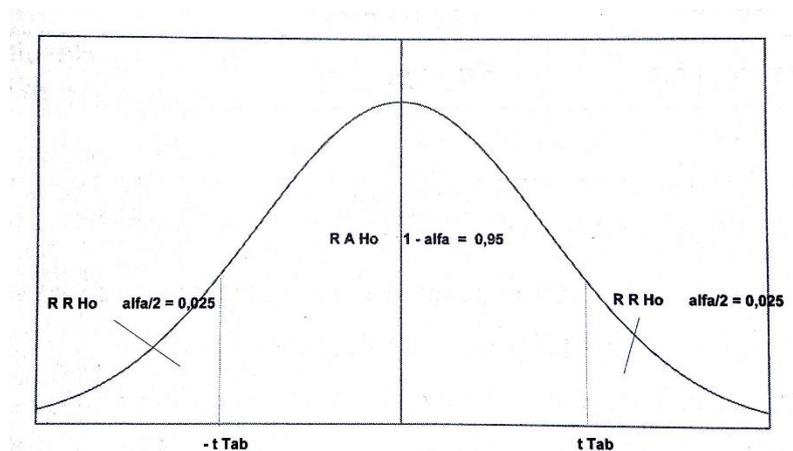


FIG. 2.10 Teste bicaudal, para a média da população normal, $H_a: \mu \neq \mu_0$. Modificado de (RODRIGUES e LEMMA, 2014).

2.5.7 MECANISMO DOS ERROS

Como o teste de hipóteses se baseia em amostras aleatórias, sempre existe algum risco de erro. Existem dois tipos de erros:

- Erro do tipo 1: é cometido quando se rejeita H_0 sendo H_0 verdadeira. A probabilidade de se cometer este erro também é conhecida como nível de significância do teste e é designado por α . O nível de significância de $\alpha=0,05$ (5%) é bem aceito pela comunidade científica.
- Erro do tipo 2: é cometido quando se rejeita H_0 sendo H_0 falsa. A probabilidade de se cometer este erro também é conhecida por β .

Quando o teste de hipótese é realizado por *softwares* é gerado o valor-p (*p-value*). Este valor é a probabilidade de ocorrência de valores da variável V do teste mais extremo que o obtido através desta amostra. Assim, a decisão pode ser feita em termos do valor-p: rejeita-se ou não H_0 , conforme o valor-p seja, respectivamente, menor ou não que o nível α de significância estabelecido pelo pesquisador.

As figuras a seguir mostram um esboço gráfico para um teste unilateral à direita, com variável do teste $V = t \text{ de Student}$ e $\alpha = 0,05$. É muito importante lembrar que:

$$\alpha = 0,05 = \text{nível de significância} = \text{área à direita de } t_{Tab}$$

$$\text{Valor - p} = \text{área à direita do } t_{Calc}$$

Conforme mostrando na FIG. 2.11, rejeita-se H_0 quando $t_{Calc} > t_{Tab}$ ou, equivalentemente, quando $\text{valor-p} \leq \alpha = 0,05$

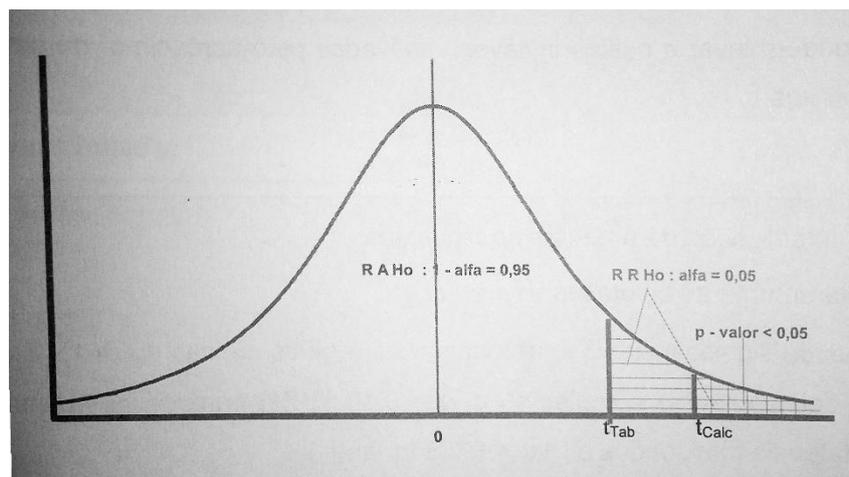


FIG. 2.11 Teste unilateral à direita quando $\text{Valor - p} \leq \alpha = 0,05$.
Modificado de (RODRIGUES e LEMMA, 2014).

Entretanto, não se rejeita H_0 quando $t_{\text{Calc}} < t_{\text{Tab}}$ ou, equivalentemente, quando $\text{valor-p} \geq \alpha = 0,05$, como mostrado na FIG. 2.12.

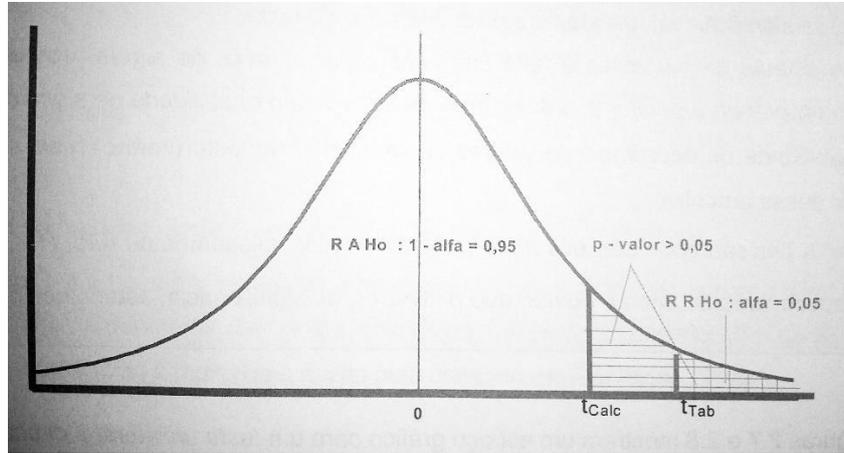


FIG. 2.12 Teste unilateral à direita quando Valor – $p \geq \alpha = 0,05$.
Modificado de (RODRIGUES e LEMMA, 2014).

2.5.8 EFEITO PRINCIPAL

O efeito principal de uma variável independente é tido como a variação causada na resposta experimental quando percorremos todos os níveis desse fator, independente das demais variáveis independentes envolvidas no experimento. Suponha que se haja o interesse de se avaliar o efeito principal das fibras vegetais no compósito tomado como exemplo na TAB. 2.2. As respostas geradas ao percorrer todos estes níveis estão apresentadas na TAB. 2.3.

TAB. 2.3 Resistência à tração, segundo o teor de fibras e matriz polimérica.

Fatores		Tratamentos	Repetições					Totais	Média
a	b								
-	-	1	2,1	2,2	1,7	1,5	1,4	8,9	1,78
+	-	a	3,5	3,3	3,8	3,0	3,2	16,8	3,36
-	+	b	2,7	2,6	2,4	2,1	2,9	12,7	2,54
+	+	ab	4,2	4,5	4,3	4,1	4,2	21,3	4,26

Assim é possível estimar o efeito principal das fibras vegetais a partir da variação causada na resposta ao se percorrer todos os seus níveis, tal como esquematizado na FIG. 2.13.

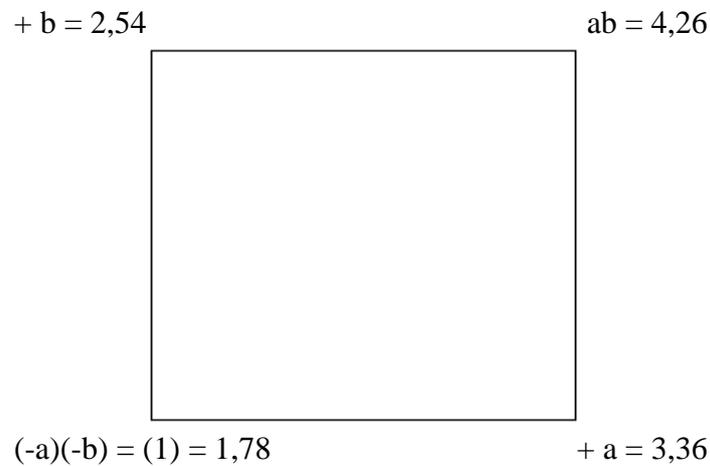


FIG. 2.13 Representação esquemática dos resultados obtidos. Modificado de (RODRIGUES e LEMMA, 2014).

$$\begin{aligned}
 & [(a + ab) / 2] - [(1+b) / 2] && \text{(EQ. 2.7)} \\
 & [(3,36 + 4,26) / 2] - [(1,78 + 2,54) / 2] \\
 & (5,62) - (2,16) \\
 & + 3,46
 \end{aligned}$$

Dessa forma, a passagem do nível inferior (-1) para o nível superior (+1) leva a um aumento de 3,46 MPa na resistência máxima à tração. Da mesma forma, o efeito da matriz polimérica também pode ser estimado sobre o aumento ou diminuição da resistência máxima à tração. O sinal positivo é importante pois indica, neste caso, que houve um aumento da resposta analisada.

2.5.9 MATRIZ DE EXPERIMENTOS

É o plano matemático traçado para conduzir os experimentos. Nesta matriz são inclusos todos os fatores experimentais e seus níveis de regulagem. É muito importante que todos os tratamentos da matriz experimental sejam seguidos à risca.

2.5.10 ALEATORIZAÇÃO

A aleatorização organiza os tratamentos experimentais através de permutações ao acaso. Dessa forma, os efeitos produzidos pelos fatores não-controláveis nas respostas analisadas são balanceados.

2.5.11 REPLICATA

A replicata é o processo de repetição de um tratamento sob as mesmas condições experimentais. A replicata tem o objetivo de se estimar o erro experimental e verificar se as divergências entre os dados são estatisticamente significativas.

2.5.12 REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA

A regressão envolve um conjunto de técnicas estatísticas que constroem modelos que descrevem relações entre vários fatores experimentais. O termo "linear" se deve ao fato de que as respostas geradas produzidas se comportam de uma forma linear quando existe a perturbação dos níveis dos fatores envolvidos. Caso não se comportem dessa forma, o modelo é considerado um modelo de regressão não-linear.

A regressão linear múltipla se diferencia da regressão linear simples por ser capaz de produzir uma estimativa condicional (resposta esperada do experimento), com vários fatores experimentais envolvidos.

2.5.12.1 COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO DE PEARSON (R MÚLTIPLO)

O coeficiente de correlação mede o grau da correlação entre os fatores e a direção dessa correlação (se positiva (+1) ou negativa (-1)). Este coeficiente assume apenas valores entre -1 e +1 (LAPPONI. 2005).

2.5.12.2 COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO (R²)

O coeficiente de determinação é uma medida do grau de proximidade entre as respostas experimentais estimadas (linha de tendência) e as respostas experimentais registradas pelos

equipamentos de medição observados dentro da amostra estudada. Pode ser interpretado (mas só quando a regressão inclui uma constante) como o percentual da variância da resposta experimental que é explicada pelos fatores experimentais. A regressão linear é considerada perfeita quando o valor de R^2 se aproxima de 1 ou o contrário quando se aproxima de zero (LAPPONI, 2005; RODRIGUES e LEMMA, 2014).

2.5.12.3 COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO AJUSTADO (R^2 AJUSTADO)

Essa é uma medida semelhante ao R^2 mas que, ao contrário deste, não tem o seu valor aumentado com a inclusão de fatores não significativos. Dessa forma, evita-se o problema clássico do R^2 , que tende a aumentar sempre que são adicionados novos fatores, mesmo que pouco contribuam para o poder explicativo da regressão.

2.5.12.4 ERRO PADRÃO DA RESPOSTA ESTIMADA

O erro padrão da resposta estimada mede o desvio médio entre os valores reais e os valores estimados dessas respostas pela regressão linear. Por isso, o que se busca é conseguir o menor valor possível do erro padrão da estimativa.

O erro padrão da estimativa pode ser interpretado como um desvio padrão dos resíduos, pois assumindo que estes resíduos são "normalmente distribuídos", pode-se dizer então que 68% dos pontos (plotados) encontram-se dentro do 1º desvio padrão: $-1 \leq \text{erro padrão da estimativa} \leq +1$; e que 95% dos pontos encontram-se dentro do 2º desvio padrão, caso o $\alpha = 0,05$.

2.5.12.5 RESÍDUOS

O desvio da resposta estimada com relação à resposta observada é denominado resíduo e sua análise permite analisar o ajuste da reta da regressão linear.

2.5.13 ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)

A ANOVA é a técnica estatística que analisa as médias populacionais com o objetivo de se verificar a existência de diferenças significativas entre elas e se os fatores experimentais

influenciam, de alguma forma, alterações nas respostas experimentais. A ANOVA é utilizada quando se quer decidir se as diferenças amostrais observadas são reais (causadas por diferenças significativas nas populações observadas) ou casuais (decorrentes da mera variabilidade amostral). Portanto, a ANOVA parte da premissa que o acaso só produz pequenos desvios nas respostas experimentais, sendo as grandes diferenças geradas por causas reais.

2.5.13.1 COEFICIENTES ESTIMADOS

Os coeficientes estimados são gerados pela regressão linear e representam o efeito que o fator X pode exercer sobre a resposta experimental caso seus níveis sofram alterações propositais.

2.5.13.2 INTERVALO DE CONFIANÇA DA ESTIMATIVA DO PARÂMETRO

Um intervalo de confiança é um intervalo estimado de um fator experimental e pode ser usado para descrever o quanto os resultados de uma pesquisa são confiáveis. Em vez de estimar o fator por um único valor, é dado um intervalo de estimativas prováveis. O quanto estas estimativas são prováveis será determinado pelo α estipulado pelo pesquisador. Sendo todas as estimativas iguais, uma pesquisa que resulte num intervalo de confiança pequeno é mais confiável do que uma que resulte num intervalo de confiança maior (SELL, 2005).

2.5.13.2.1 95% INFERIORES / INFERIOR 90%

É o valor do limite inferior no intervalo de confiança de cada intervalo de regressão (LAPPONI. 2005).

2.5.13.2.2 95% SUPERIORES / INFERIOR 90%

É o valor do limite superior no intervalo de confiança de cada intervalo de regressão (LAPPONI. 2005).

2.5.13.3 GRAUS DE LIBERDADE

O grau de liberdade relaciona o número de fatores independentes (dimensão da amostra) menos o número de parâmetros estatísticos a serem avaliados na população. É um estimador do número de categorias independentes num teste particular ou experiência estatística. Encontram-se mediante a fórmula:

$$GL = (N - 1) \quad (\text{EQ. 2.8})$$

Onde:

N: número de elementos na amostra

2.5.13.4 ERRO PADRÃO DA ANOVA

O erro padrão da ANOVA apresenta estimativas para os desvios padrão das distribuições dos coeficientes e seus valores permitem medir a confiança estatística que se pode ter com relação a essas estimativas: Quanto maiores forem os erros padrão, menor a confiança que se pode ter nos valores estimados. Se os resíduos forem normalmente distribuídos, existe aproximadamente 95% de probabilidade que cada coeficiente estimado esteja no intervalo entre dois erros padrão, caso o $\alpha=0,05$ seja escolhido.

2.5.13.5 ESTATÍSTICA T (TESTE DE STUDENT)

O teste de *Student* apresenta os resultados das divisões de cada coeficiente por seu respectivo erro padrão. Sabe-se que quando os distúrbios aleatórios da regressão linear seguem uma distribuição normal, essas estatísticas seguem uma distribuição t de *Student*. Com base nos valores conhecidos dessa distribuição é possível realizar testes de hipótese sobre os valores de determinado coeficiente.

2.5.13.6 VALOR – P (P – VALUE)

O valor - p está associado ao nível de significância da resposta estimada. Quanto menor for seu valor, maior o nível de significância da estimativa e maior a confiança que se pode ter de que o coeficiente teórico não é igual a zero. Se o Valor – p for menor do que 0,05 a hipótese nula (H_0) pode ser rejeitada com um grau de certeza de 95%, se a distribuição dos resíduos for normal.

2.5.13.7 SOMA DE QUADRADOS TOTAIS

A soma de quadrados total é definida como uma medida da variabilidade total dos dados. Esta forma de medida de variação baseia-se entre a diferença de cada dado e a média da distribuição. A partir da ideia de que a média aritmética seria o valor adotado por todas as respostas experimentais caso não houvesse variabilidade, a soma das diferenças de cada resposta para a média representa o quanto as respostas variam a partir da média.

Já foi verificado que a soma algébrica dos desvios da média é igual a zero, o que impede o uso da simples soma dos desvios como medida de variabilidade. Uma forma de superar essa limitação é elevar cada desvio ao quadrado, uma vez que todos os quadrados terão valor positivo. A soma dos quadrados é então a soma dos quadrados das respostas em relação à respectiva média. É calculada da seguinte maneira:

$$SQ = (X_1 - \text{Média})^2 + (X_2 - \text{Média})^2 \dots + (X_n - \text{Média})^2 \quad (\text{EQ. 2.9})$$

2.5.13.8 SOMA DOS QUADRADOS RESIDUAIS

A soma dos quadrados residuais, é calculado da mesma forma que o item 2.5.13.7. Entretanto, ele leva em consideração a resposta estimada pela regressão linear e não a resposta real obtida pelos equipamentos de ensaios.

2.5.13.9 MÉDIA DE QUADRADOS TOTAIS

A média de quadrados totais é definida como a soma de quadrados totais (item 2.5.13.7) dividida pelo número de fatores experimentais.

2.5.13.10 MÉDIA DE QUADRADOS RESIDUAIS

A média de quadrados residuais é definida como a soma de quadrados residuais (item 2.5.13.8) dividida pelo número de fatores experimentais.

2.5.13.11 ESTATÍSTICA F

A estatística F testa o efeito conjunto dos fatores sobre a resposta experimentais geradas pelos ensaios mecânicos, ou seja, ela verifica se ao menos um dos fatores explica a variação das respostas experimentais. Desse modo, a hipótese nula (H_0) indicará que nenhum dos fatores afeta as respostas, enquanto a hipótese alternativa (H_a) assegura que, pelo menos um dos fatores influenciará a resposta, dentro dos graus de liberdade exigidos e dado um grau de significância estipulado pelo pesquisador.

Em termos matemáticos, o valor de F é calculado pela divisão entre a média de quadrados totais (item 2.5.13.9) e a média de quadrados residuais (item 2.5.13.8). Os graus de liberdade são usados para dividir ambas as somas dos quadrados. Para um modelo de regressão, por exemplo, quanto maior o F, melhor, pois significa que os quadrados médios do modelo são maiores que os quadrados médios residuais. Quanto maior o F, mais significativo o valor de p para a ANOVA.

2.5.13.12 F DE SIGNIFICAÇÃO

É o Valor – p correspondente à estatística F. Considerando $\alpha = 0,05$, se F de significação for $< 0,05$, a regressão linear é significativa, mas se for $\geq 0,05$, a regressão não é significativa. Embora o teste t e o Valor – p já propiciem suporte suficiente para provar a influência significativa dos fatores experimentais sobre as respostas a regra diz que se o F de significação for menor que o 0,05, a regressão é boa e, portanto, significativa.

2.6 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Após recapitular os conceitos gerais da estatística elementar aplicadas ao planejamento fatorial, podemos retomar sua abordagem de uma forma mais técnica e aprofundada.

O crescente aumento da necessidade de economia de tempo e dinheiro além de maximização de rendimento, produtividade e processos tem feito com que profissionais das mais diversas áreas buscam o conhecimento de técnicas sistemáticas de planejamento de experimentos. A metodologia do planejamento experimental aliada à metodologia de superfície de resposta é uma ferramenta poderosa, que se baseia na teoria estatística e que fornece informações seguras sobre o processo, minimizando o empirismo que envolve técnicas de tentativa e erro (RODRIGUES e LEMMA, 2014; BOX et al., 1978).

Embora essa técnica tenha sido desenvolvida por Box em meados dos anos 50, somente nas últimas décadas ela vem sendo mais intensamente utilizada, conforme revisão na base de dados do *Food Science and Technology Abstracts* (FSTA) como mostra a FIG. 2.14. Esse aumento exponencial de sua utilização nos últimos 30 anos está em consonância com a chegada do avanço tecnológico aos microcomputadores e a *softwares* estatísticos (RODRIGUES e LEMMA, 2014).

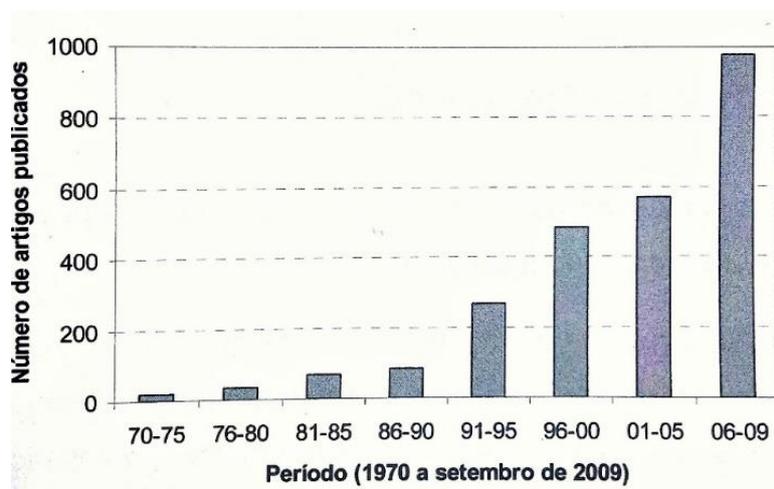


FIG. 2.14 Número de artigos publicados que utilizaram *DOE* e *MSR*.
Modificado de (RODRIGUES e LEMMA, 2014).

O delineamento experimental é capaz de reduzir drasticamente o número de experimentos necessários a alguma conclusão científica. Além disso, é possível ter uma melhor qualidade de informação através dos resultados obtidos por esta técnica. Isso simboliza uma economia de trabalho e, conseqüentemente, custo e tempo de produção.

Embora o pesquisador ou a equipe envolvida na otimização de um material ou processo deva, aparentemente, onerar mais tempo no início do processo com o estudo e planejamento

das variáveis envolvidas, posteriormente esse tempo será economizado por sucessivas tentativas e erros frustrados até a chegada de um produto com características satisfatórias, entretanto, nem sempre otimizado.

2.7 DOE E COMPÓSITO REFORÇADO COM SERRAGEM

Qualquer experimento possui diversos fatores com maior ou menor grau de importância. Uma das principais questões que surgem em trabalhos envolvendo o planejamento experimental é a determinação da influência de um ou mais fatores sobre respostas experimentais. Uma prática laboratorial comum é a realização de experimentos alterando um fator experimental de cada vez, enquanto os demais fatores experimentais permanecem constantes em um determinado valor.

O processo de tentativa e erro dispndia muito mais tempo e dinheiro e não encontra o parâmetro experimental ideal quando se trata das interações de todas as variáveis ao mesmo tempo. Quanto mais fatores existem dentro de uma população de fatores a serem analisados, maior é o número de análises a serem feitas, deixando este processo com um alto custo e, portanto, não atrativo do ponto de vista econômico. Graças ao advento computacional, essa prática vem sendo cada vez menos empregada pois os *softwares* e microcomputadores, aliados a avançados de métodos científicos, diminuem o número de ensaios e aumentam a precisão dos resultados experimentais (RODRIGUES e LEMMA, 2014; DAVIM e REIS, 2003; GALDÁMEZ, 2002).

Box et al., (1978) quebraram o paradigma da experimentação por tentativa e erro ao avaliarem os resultados de otimização de um mesmo experimento através de dois métodos experimentais distintos: o estudo simultâneo de variáveis e o estudo de apenas uma variável por vez. No estudo simultâneo das variáveis desse experimento foi possível obter um rendimento 32% maior que o estudo de apenas uma variável por vez. Analisando uma variável por vez é como se elas estivessem amarradas umas às outras, ao contrário do estudo simultâneo, onde é possível analisar o efeito sinérgico entre as variáveis (RODRIGUES e LEMMA, 2014).

No delineamento experimental todos os fatores experimentais sofrem distúrbios simultâneos entre os seus níveis, de acordo com a matriz experimental. Assim se torna possível verificar e quantificar os efeitos sinérgicos e antagônicos de cada fator experimental. As respostas experimentais podem sofrer influência simultâneas e o valor ideal para um determinado fator experimental X pode depender diretamente do valor de um fator experimental

Y. Junto a estas vantagens está a capacidade deste método em avaliar o erro experimental, imprescindível para especificar a confiança com que se pode estimar a reprodutibilidade do modelo adotado (NUR AIMI et al., 2014; RODRIGUES e LEMMA, 2014). Naturalmente, as ideias do planejamento experimental são aplicáveis à otimização de produtos que já existem (RODRIGUES e LEMMA, 2014). Qualquer material, antes de receber o tratamento estatístico, precisa ser desenvolvido. Desta forma, para que o produto possa existir é evidente que a técnica de tentativa e erro é necessária.

Antes do início de qualquer experimento é primordial que se trace o planejamento a ser seguido. Vários autores sugerem que durante a experimentação seja feito um planejamento estratégico para estabelecer detalhadamente o que deverá ser feito. Evidentemente o delineamento experimental não é mágico e muita das vezes, principalmente quando se tem um grande número de variáveis, mais de um planejamento é necessário. Por isso, existem técnicas de seleção de fatores (*screening design*) que buscam selecionar fatores críticos ao processo. A estratégia sequencial de planejamentos em direção à condição otimizada é exatamente essa: reduzir o número de variáveis pelo *DOE* Fracionado para se passar ao *DOE* Completo.

2.8 *DOE* COMPLETO

Um experimento é delineado em esquema fatorial completo quando todas as combinações possíveis entre níveis e fatores estão presentes. Os delineamentos fatoriais completos são úteis para os modelos de montagem de gráficos de primeira ordem (que detectam efeitos lineares) e podem fornecer informações sobre a existência de efeitos de segunda ordem (curvatura), quando o projeto inclui pontos centrais.

Como descrito no item 2.5.5, os esquemas fatoriais não são considerados delineamentos experimentais, mas sim delineamentos de tratamentos, sendo cada combinação entre níveis e fatores um tratamento diferente. Por exemplo, sejam X e Y fatores (variáveis independentes) de um experimento e ambos com três níveis, logo o *DOE* Completo desses fatores e seus níveis seriam estes demonstrados na FIG. 2.15.

X_1Y_1	X_1Y_2	X_1Y_3
X_2Y_1	X_2Y_2	X_2Y_3
X_3Y_1	X_3Y_2	X_3Y_3

FIG. 2.15 *DOE* Completo de um experimento com 2 fatores e 3 níveis de regulagem.

Dessa forma, seja k o número de fatores experimentais, cada um com N níveis. Conforme demonstrado na FIG. 2.16, a função matemática que relaciona níveis e fatores pode ser expressa como:

$$\text{Nº de tratamentos} = N^k \quad (\text{EQ. 2.10})$$

De acordo com essa relação matemática, o número de experimentos cresce exponencialmente com o número de fatores, de modo que este método não é usualmente prático quando estão envolvidas acima de quatro variáveis.

Níveis	Fatores						
	$k = 1$	$k = 2$	$k = 3$	$k = 4$	$k = 5$	$k = 6$	$k = K$
1	$1^1 = 1$	$1^2 = 1$	$1^3 = 1$	$1^4 = 1$	$1^5 = 1$	$1^6 = 1$	1^K
2	$2^1 = 2$	$2^2 = 4$	$2^3 = 8$	$2^4 = 16$	$2^5 = 32$	$2^6 = 64$	2^K
3	$3^1 = 3$	$3^2 = 9$	$3^3 = 27$	$3^4 = 81$	$3^5 = 243$	$3^6 = 729$	3^K
4	$4^1 = 4$	$4^2 = 16$	$4^3 = 64$	$4^4 = 256$	$4^5 = 1024$	$4^6 = 4096$	4^K
N	N^1	N^2	N^3	N^4	N^5	N^6	N^K

FIG. 2.16 Níveis e fatores de um delineamento fatorial genérico. Modificado de (RODRIGUES E LEMMA, 2014).

Para evitar a realização do grande número de experimentos necessários pelo método do *DOE* Completo, pode ser utilizado o *DOE* Fracionado de Plackett e Burman para a seleção de variáveis que realmente sejam críticas ao processo.

2.9 *DOE* FRACIONADO DE PLACKETT E BURMAN

Nossa intenção não é decifrar matematicamente como são construídas as matrizes de Plackett e Burman, mas sim apresentar o que são e as recomendações para sua utilização. Detalhes sobre sua construção a partir das matrizes de Hadamard e a teoria dos corpos de Galois podem ser encontrados em Rodrigues e Lemma (2014).

Uma solução para o aumento rápido de fatores e, conseqüentemente, o número de tratamentos em delineamentos fatoriais completos, pode ser obtido através de delineamentos prévios executados com base em fatoriais fracionados, que selecionam os fatores que realmente levam a respostas experimentais ótimas. No uso prático, o delineamento de Plackett e Burman é utilizado para reduzir drasticamente o número de fatores até um número onde seja possível utilizar um *DOE* Completo.

Acima de 5 fatores o número de tratamentos passa a ser grande para o *DOE* Completo. Não é interessante que se invista muito tempo e reagentes, matérias-primas, etc. em uma primeira avaliação tão distante da condição otimizada. Os delineamentos fatoriais fracionados de Plackett e Burman são adequados para a triagem e a seleção de fatores críticos. Esta técnica é considerada mais conveniente uma vez que são mais flexíveis quanto ao número de ensaios (RODRIGUES e LEMMA, 2014).

Durante o desenvolvimento de um material ou processo é costume listar um grande número de fatores a serem avaliados e a ferramenta proposta por Plackett e Burman é muito valiosa para uma seleção prévia de fatores. O delineamento de Plackett e Burman é classificado como um *DOE* Fracionado de dois níveis e seus arranjos são criados em tamanhos múltiplos de quatro, compostos de sinais positivos para os níveis superiores (+1), e sinais negativos para os níveis inferiores (-1) (PLACKETT e BURMAN. 1946).

As etapas de seleção de variáveis consistem de alguns passos fundamentais e sucessivos. Primeiramente todos os fatores potencialmente relevantes para o processo devem ser listados e atribuídos valores “bons” (+1) e “ruins” (-1) aos níveis de cada um, sendo fundamental que nesta listagem estejam incluídas até mesmo aqueles fatores que, aparentemente, não produzem efeitos significativos sobre as respostas experimentais. Caso algum fator seja omitido por ter sido considerado irrelevante, todos os experimentos poderão ter a necessidade de serem repetidos.

Após a montagem da tabela contendo todos os fatores potencialmente relevantes, as análises estatísticas com um nível de confiança de 90%, sendo esse intervalo bem aceito pela comunidade científica. Após os tratamentos estatísticos mostrarem que as respostas “boas” e “ruins” foram produzidas e com valores bem distintos, levando-se em conta o erro experimental, pode-se afirmar que a lista contém os fatores críticos. (VICENTINI et al., 2011).

Se esses procedimentos forem seguidos à risca, torna-se relativamente simples a seleção da matriz correta de Plackett e Burman a ser utilizada. Em experimentos com 8, 12, 16, etc. até 100 ensaios, de 4 em 4, podem ser conduzidos por matrizes de Plackett e Burman. Para cada

um desses valores as matrizes possuem sinais que diferem entre si, não sendo uma matriz idêntica à outra.

Durante a escolha de uma matriz de Plackett e Burman é fundamental que seja escolhida uma matriz com, no mínimo, 4 tratamentos a mais do que o número de fatores avaliados no processo. Uma matriz com o número de tratamentos exatamente igual ao número de fatores extingue os graus de liberdade para o cálculo do erro padrão e leva a resultados não confiáveis.

Somado à exigência anterior é importante adicionar à matriz escolhida, no mínimo, uma triplicata no ponto central (0). Isso possibilita a estimação do erro puro, sendo possível avaliar a repetibilidade do processo e auxilia o pesquisador a ter noção do quanto o processo está sob seu controle. O acréscimo do ponto central possibilita tirar conclusões mais adequadas sobre a escolha dos níveis inferiores (-1) e superiores (+1) e possibilita verificar se existe ou não curvatura naquela região e se no ponto central (nível 0) pode haver acréscimo ou decréscimo do rendimento dentro do processo (RODRIGUES e LEMMA, 2014; VICENTINI et al., 2011; PLACKETT e BURMAN. 1946; NUR AIMI et al., 2014).

2.10 SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

A metodologia de superfície de resposta (MSR) foi desenvolvida por Box e Wilson em 1951 e auxilia na interpretação de dados experimentais gerados a partir do efeito de fatores sobre as respostas experimentais. Seu diferencial é desenvolver uma relação simultânea entre a resposta experimental e os fatores envolvidos no processo para o encontro de uma melhor região de trabalho e não apenas um ponto. (ROSTAMIYAN et al., 2015).

A metodologia de superfície de resposta se baseia em um conjunto de técnicas estatísticas e matemáticas úteis para um melhor entendimento do comportamento do sistema mediante a variação dos níveis de regulação dos fatores. A superfície de resposta pode apresentar funções de aproximação denominadas de modelo de regressão polinomial de 1º ordem, que representa o efeito linear, ou modelo de 2º ordem, que representa o efeito de curvatura através de uma combinação do efeito linear, quadrático e de interação. (ROSTAMIYAN et al., 2015; BOX et al., 1978).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

A serragem utilizada nesta pesquisa foi obtida do processamento de lascas de madeira de *Dinizia excelsa* Ducke (Angelim vermelho) geradas durante o aplainamento de troncos em madeiras de Goiânia – GO para posterior utilização na construção civil. As aparas gelatinosas foram gentilmente doadas pela Gênix, empresa produtora de cápsulas farmacêuticas duras situada no (DAIA), Distrito Agroindustrial de Anápolis – GO.

A glicerina loira utilizada na fabricação dos corpos de prova foi gentilmente doada pela empresa Caramuru, empresa beneficiadora de soja, milho, girassol e canola, situada em Ipameri – GO.

3.2 SOFTWARES DE CÁLCULOS E ANÁLISES ESTATÍSTICAS

O tratamento matemático das respostas obtidas foi feito por *softwares* interativos de alta performance voltado para o cálculo numérico. Esses programas investigam resultados numéricos da interação, a partir modelos matemáticos baseados nos algoritmos de métodos numéricos, entre os fatores envolvidos no experimento. Esses algoritmos são uma sequência finita de instruções bem definidas contidas nas tabelas dos planejamentos experimentais.

Esses *softwares* de linguagem técnica computacional auxiliam no tratamento estatístico dos dados obtidos das operações experimentais, produção de gráficos lineares e gráficos de probabilidade normal. Todas as tabelas, cálculos de regressão linear, análises de variância e a produção de gráficos de duas dimensões (2D) foram produzidos com o auxílio do programa de planilha Microsoft Excel 2013[®]. O gráfico de superfície de resposta foi produzido a partir do programa de computação numérica com uma linguagem de programação de alto nível chamado GNU Octave[®].

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE ANGELIM VERMELHO

3.3.1 BENEFICIAMENTO DA MATÉRIA-PRIMA

Inicialmente, as lascas provenientes do corte dos troncos de Angelim Vermelho foram moídas em um moinho de facas e martelo. Posteriormente, a serragem obtida foi tamizada em equipamento de padronização granulométrica da marca HELVAN composto por um prato, uma tampa e três peneiras nas seguintes aberturas: 0,125; 0,18 e 0,25 mm.

3.3.2 DISTRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIA DE MEDIDAS DA SERRAGEM

Para a determinação e construção dos gráficos de distribuição da frequência do comprimento e diâmetro médio das fibras vegetais uma quantidade de serragem foi depositada sobre a superfície de uma fita de carbono. A serragem foi analisada em modo ambiental com o auxílio de um microscópio da FEI modelo QUANTA FEG – 250 no Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME. No campo da imagem obtida foram selecionadas 50 fibras aleatoriamente e suas medidas foram obtidas com o auxílio do *software* de imagens, ImageJ[®].

3.4 FLUXOGRAMA DOS PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Para fins didáticos e de melhor entendimento da finalidade de todas as etapas do processo do planejamento experimental, o fluxograma abaixo foi montado para uma visualização resumida de todo o processo experimental. Os detalhes de cada etapa estão esboçados ao longo do texto.

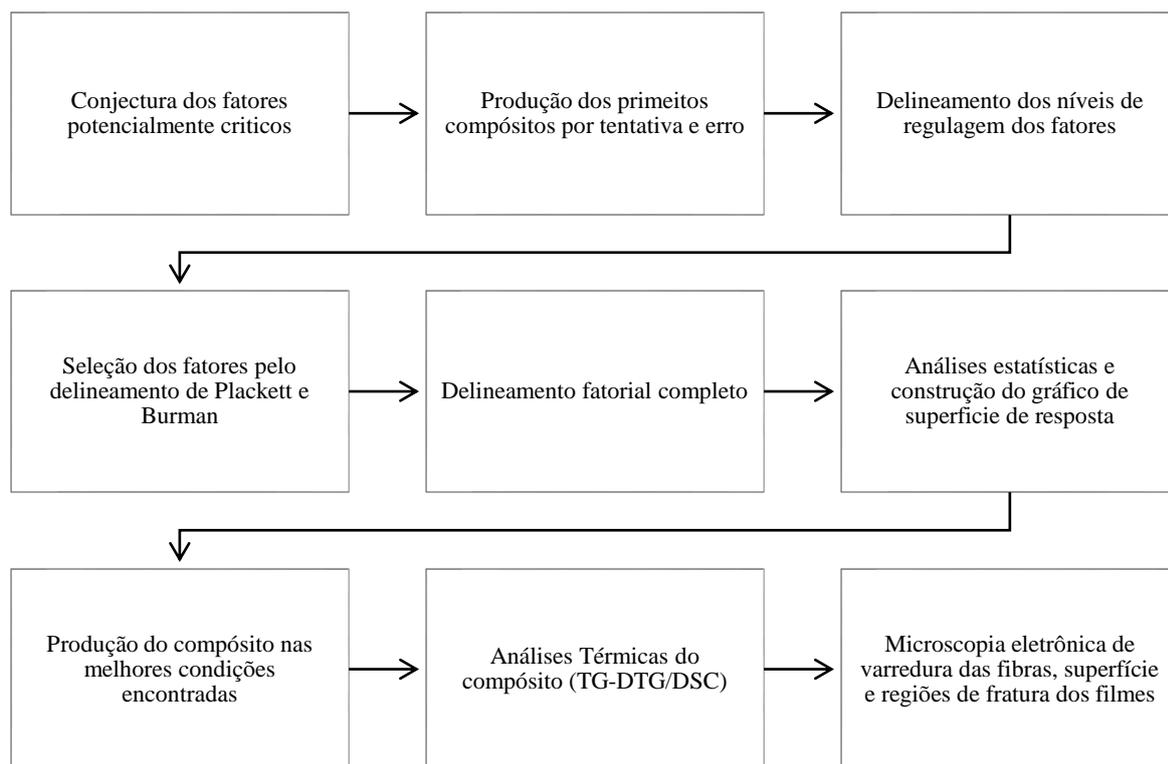


FIG. 3.1 Fluxograma dos procedimentos experimentais.

3.5 *DOE* FRACIONADO

3.5.1 CONJECTURA DOS FATORES CRÍTICOS ÀS RESPOSTAS MECÂNICAS

Antes de qualquer procedimento experimental é importante que se defina a problemática do material que se pretende resolver. Por isso, um levantamento bibliográfico prévio foi feito para se identificar todas os fatores potencialmente críticos sobre as respostas utilizadas na otimização do material (RODRIGUES e LEMMA, 2014). Essas informações podem ser visualizadas na TAB. 3.1.

TAB. 3.1 Fatores experimentais potencialmente críticos e suas características de interesse.

Fator	Referencial Teórico
Granulometria da serragem	O aumento ou diminuição do tamanho médio das fibras pode alterar respostas mecânicas
Proporção de Serragem	Existe um limite superior crítico de fibras vegetais onde o reforço do material é máximo.
Tratamento de superfície das fibras com NaOH	O NaOH provoca rugosidades na superfície das fibras podendo melhorar a interface fibra/matriz
Concentração da solução de NaOH	Existe uma concentração crítica que não provoca a degradação das fibras vegetais
Proporção da solução de NaOH/fibras	Existe uma proporção ideal para que o tratamento seja efetivo sem, no entanto, haver saturação da solução alcalina
Tempo de tratamento de superfície	Existe um tempo ideal para que as fibras fiquem em contato com a solução alcalina e não sejam degradadas
Proporção de Gelatina	Existe uma concentração ideal de matriz polimérica para que o reforço mecânico seja máximo
Proporção de Glicerina	Existe uma proporção ideal de glicerina para que o material não fique quebradiço, tampouco muito maleável
Proporção de PEG	O PEG é capaz de diminuir a viscosidade conduzindo a uma melhora da interface fibra/matriz.
Proporção de Alginato	O Alginato de Sódio é um agente de suspensão e tem a capacidade de aumentar a viscosidade aumentando a homogeneidade de distribuição das fibras vegetais na matriz polimérica.
Tempo de Banho Maria	Existe um tempo de banho ideal onde o gasto de energia seja mínimo e a solubilização da gelatina seja máxima.
Temperatura do Banho-Maria	Existe uma temperatura onde o gasto de energia elétrica seja mínimo, mas satisfatória para promover a solubilização da gelatina.

Adaptado de (CALLISTER JR. e RETHWISCH, 2013; BELTRAMI, SCIENZA e ZATTERA, 2014; BIGI et al., 2004; RIQUELME et al., 2015; ADEKUNLE et al., 2011).

3.5.2 PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS POR TENTATIVA E ERRO

Após a definição dos fatores a serem trabalhados, a produção dos primeiros compósitos se deu por tentativa e erro. Diversos compósitos foram produzidos até a obtenção de um material com características mecânicas e organolépticas convincentes, porém distante da condição otimizada. Para a sua produção todos os fatores foram expostos a diferentes níveis de regulação e, em seguida, combinados entre si de acordo com a matriz experimental utilizada. Todos os componentes sólidos foram pesados em balança analítica Gehaka, modelo BK 300, de precisão 0,001 g. Os constituintes com aferição volumétrica foram medidos com auxílio de pipeta graduada e pêra.

Após a obtenção do material não otimizado, os gradientes correspondentes ao compósito de sucesso se tornaram correspondentes ao nível de regulação intermediário (0). A partir da escolha dos níveis intermediários, os valores circunvizinhos ao nível intermediário (0) de cada fator foram simetricamente estipulados como níveis inferiores (-1) e níveis superiores (+1).

3.5.3 DELINEAMENTO DOS NÍVEIS DE REGULAGEM

Os fatores foram incluídos no planejamento fatorial e seus níveis de regulagem superiores (+1) e inferiores (-1) foram estabelecidos com base nas quantidades estipuladas durante a produção do material por tentativa e erro (que corresponde ao nível intermediário (0)).

A proporção de cada fator está correlacionada a uma variável presente em todos os tratamentos, porém, fixa em um valor padrão. Essa escolha foi adotada para fins de simplificação de cálculos. Sendo assim, os níveis de cada fator foram calculados tomando-se como referência o mesmo volume de água (200 mL) utilizado em todos os experimentos ao longo do processo. A quantidade dos níveis correspondentes a cada fator pode ser verificada na TAB. 3.2.

TAB. 3.2 Fatores e seus respectivos níveis de regulagem.

Fator	Nível Inferior	Nível Intermediário	Nível Superior
	(-1)	(0)	(+1)
Granulometria da Serragem (mm)	0,125	0,18	0,125
Proporção de Serragem	5%	6%	7%
Proporção de Gelatina	22%	23%	24%
Proporção de Glicerina loira	8%	9%	10%
Proporção de PEG	0%	2,5%	5%
Proporção de Alginato de Sódio	0%	1%	2%
Tempo de Banho	20 min	22,5 min	25 min
Temperatura de Banho	90 °C	95°C	100 °C

3.5.4 SELEÇÃO DE VARIÁVEIS POR PLACKETT E BURMAN

Para a seleção dos fatores foi utilizada uma tabela de Plackett e Burman para 8 fatores já montada por Rodrigues e Lemma (2014), conforme as regras apresentadas no item 2.9. É importante ressaltar que, embora a tabela de Plackett e Burman apresente as colunas designadas por variáveis inertes (VI), conforme a TAB. 3.3, elas não devem fazer parte da matriz de dados quando os cálculos forem procedidos por computadores, uma vez que o *software* considerará as variáveis inertes como fatores pertencentes ao delineamento fatorial, calculando os efeitos como se fosse um delineamento totalmente saturado.

Como nesta pesquisa todos os cálculos foram procedidos por *softwares*, somente as colunas de seus fatores experimentais foram adicionadas para procedimento de cálculos. Automaticamente, o número de ensaios realizados a mais do que o número de fatores estudados será utilizado pelo *software* como graus de liberdade para o cálculo do erro puro e avaliação estatística. Entretanto, caso os cálculos fossem feitos à mão, seria necessário a adição de todas as colunas para cálculo do erro padrão, que é obtido a partir das variáveis inertes (RODRIGUES e LEMMA, 2014).

Nesta fase é muito importante que todos os experimentos sejam acompanhados bem de perto para se assegurar que todos eles estejam sendo executados conforme o plano experimental e não fora dele. Qualquer processo que fuja ao plano (mudança drástica da umidade relativa do ar, temperatura ambiente, alteração do plano de corridas, etc.) deve ser cuidadosamente registrado em um relatório de campo pois essas informações podem ser úteis no momento da análise estatística dos dados.

TAB. 3.3 Delineamento de Plackett e Burman para 8 fatores.

Ensaio	A	B	C	D	E	F	G	H	VI1	VI2	VI3
1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1
2	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1
3	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1
4	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	+1
5	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1
6	+1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1
7	-1	+1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1
8	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1
9	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1
10	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	+1	-1
11	-1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	+1
12	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

A – Granulometria da Serragem

B – Proporção de Serragem

C – Proporção de aparas farmacêuticas

D – Proporção de Glicerina

E – Teor de Polietilenoglicol

F – Proporção de Alginato

G – Temperatura do Banho-Maria

H – Tempo do Banho-Maria

VII – Variável inerte 1

VI2 – Variável inerte 2

VI3 – Variável inerte 3

3.6 *DOE* COMPLETO

3.6.1 DETERMINAÇÃO DE NOVOS NÍVEIS DE REGULAGEM PARA *DOE* COMPLETO

Após a identificação das variáveis críticas ao processo e a obtenção de seu comportamento com base em seus coeficientes, novos níveis de regulagem foram adotados conforme o comportamento dos fatores críticos ao processo. Os novos níveis adotados estão esboçados na TAB. 3.4.

TAB. 3.4 Fatores e níveis utilizados no *DOE* Completo.

Fator	Nível Inferior (-1)	Nível Intermediário (0)	Nível Superior (+1)
Proporção de Serragem	6%	8%	10%
Proporção de Gelatina	23%	26%	29%

É importante ressaltar, conforme dito no item 3.5.3, que todas essas proporções são referentes ao mesmo volume de água utilizado (200 mL) em todos os experimentos.

3.6.2 *DOE* COMPLETO 3²

Para a execução dos ensaios referentes ao *DOE* Completo, a TAB. 3.5, envolvendo a combinação entre todos os fatores críticos e seus níveis, foi montada. Essas combinações geraram 9 diferentes tratamentos. Com o objetivo de se estipular o erro padrão e a reprodutibilidade experimental, o *DOE* Completo foi realizado em duplicata. Conforme será visto em tabelas adiantes, seus resultados aparecerão em tabelas contendo 18 tratamentos, sendo

o segundo grupo de ensaios (10 – 18) as replicatas correspondentes, respectivamente, ao primeiro grupo de ensaios (1 – 9).

TAB. 3.5 *DOE* Completo 3^2 dos fatores críticos.

Ensaio	Proporção de Serragem	Proporção de Gelatina
1	-1	-1
2	-1	0
3	-1	1
4	0	-1
5	0	0
6	0	1
7	1	-1
8	1	0
9	1	1

3.6.2.1 MATRIZ DE DADOS

Para a realização das análises estatísticas de lineares e/ou quadráticas de interação entre os fatores a TAB. 3.6 foi montada. Esta tabela nada mais é que o processamento matemático da TAB. 3.5, conforme os coeficientes de grau 1 ou grau 2 a que os fatores estão elevados.

TAB. 3.6 Matriz de dados utilizada nos cálculos estatísticos do *DOE* Completo.

Ensaio	Proporção de Gelatina	Proporção de Serragem	(Proporção de Gelatina) ²	(Proporção de Serragem) ²	(Proporção de Gelatina) <i>versus</i> (Proporção de Serragem)
1	-1	-1	1	1	1
2	0	-1	0	1	0
3	1	-1	1	1	-1
4	-1	0	1	0	0
5	0	0	0	0	0
6	1	0	1	0	0
7	-1	1	1	1	-1
8	0	1	0	1	0
9	1	1	1	1	1
1	-1	-1	1	1	1
2	0	-1	0	1	0
3	1	-1	1	1	-1
4	-1	0	1	0	0
5	0	0	0	0	0
6	1	0	1	0	0
7	-1	1	1	1	-1
8	0	1	0	1	0
9	1	1	1	1	1

3.7 COMPÓSITOS DE RESÍDUOS (F1) E DE GELATINA PURA (F2)

Após a determinação dos fatores críticos e a região do gráfico de superfície de resposta onde a proporção entre os componentes leva a melhores respostas, foram produzidos dois diferentes filmes (nas mesmas condições experimentais) para o estudo comparativo entre suas propriedades mecânicas, comportamento térmico, superfície de fratura e superfície de suas faces superiores e inferiores. Considera-se aqui nesta pesquisa que a face superior é aquela voltada para o ambiente e a face inferior é aquela voltada para o fundo do molde de silicone. O filme produzido apenas com resíduos farmacêuticos gelatinosos foi designado de filme 1 (F1) e o filme produzido apenas com a gelatina farmacêutica bovina foi designado de filme 2 (F2). Os demais componentes foram mantidos na mesma proporção para os dois filmes, ou seja:

Compósito F1: Compósito produzido com serragem, glicerina loira, água e resíduos de cápsulas farmacêuticas.

Compósito F2: Compósito Produzido com serragem, glicerina loira, água e gelatina bovina pura (grau farmacêutico).

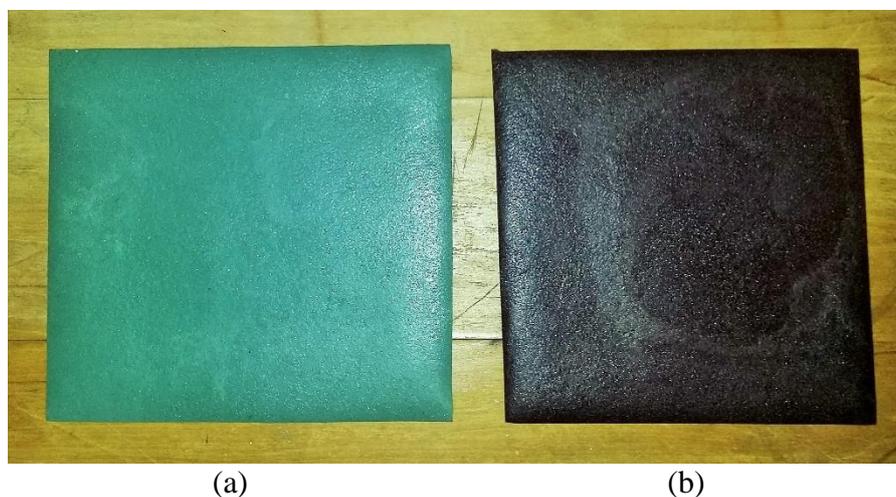


FIG. 3.2 Compósito F1 com matriz polimérica de resíduos farmacêuticos (a) e compósito F2 com matriz polimérica de gelatina bovina pura (b).

Este estudo comparativo foi realizado para que fosse comprovado que a produção do material apenas com resíduos industriais teria resultados tão diferentes de um material produzido com matéria-prima (gelatina bovina) nunca antes utilizada.

3.8 COMPÓSITOS UTILIZADOS NOS ENSAIOS MECÂNICOS

Todos os filmes utilizados para a produção dos corpos de prova foram confeccionados em um molde de silicone de 16 x 13 x 0,3 cm. Primeiramente, as aparas farmacêuticas foram vertidas em um Béquer de 500 mL juntamente com a glicerina loira e a serragem, respectivamente. Após a adição dos principais componentes, os demais foram adicionados conforme a tabela a ordem da TAB. 3.3. A este Béquer foi adicionado 200 mL de água de torneira e, em seguida, levado ao Banho Maria para solubilização das aparas farmacêuticas. Após finalizado o tempo no Banho Maria, o material foi vertido nos moldes de silicone devidamente nivelados para a obtenção de uma espessura homogênea e sobre o material gelatinoso foi borrifado álcool 95% para a retirada das bolhas formadas na sua superfície. Este processo foi genérico a todos os tratamentos.

Após a retomada da estrutura terciária da gelatina e o seu endurecimento o molde foi levado à uma estufa de fluxo de ar forçado para secagem a $50 \pm 2,0$ °C durante 20 horas. Após a perda de água do material por *solvent casting* (ou perda de solvente por superfície) os filmes gelatinosos foram levados ao laboratório de apoio técnico (LAPTEC) do IMA para serem recortados pelo método de prensagem produzir os corpos de prova, conforme FIG. 3.3, de acordo as especificações de corpos de prova de tração (norma DIN 53504) e de rasgamento (DIN ISO 34-1/2004).

3.9 ENSAIOS MECÂNICOS

Os ensaios de tração e rasgamento foram realizados no laboratório de ensaios mecânicos do Instituto Militar de Engenharia seguindo as diretrizes da norma DIN 53504 e DIN ISO 34-1/2004, para tração e rasgamento, respectivamente. Os ensaios foram procedidos em máquina de ensaios Universais da EMIC modelo DL 10.000 com uma taxa de deformação 500 mm/min e uma célula de carga com capacidade de 50 kgf. A tensão máxima suportada pelos corpos de prova foi obtida pela razão entre a força aplicada e a área da seção retangular, como mostra a (EQ. 2.1).

$$S = F/A \quad (\text{EQ. 3.1})$$

Onde:

F: força aplicada

A: área da seção retangular do corpo de prova

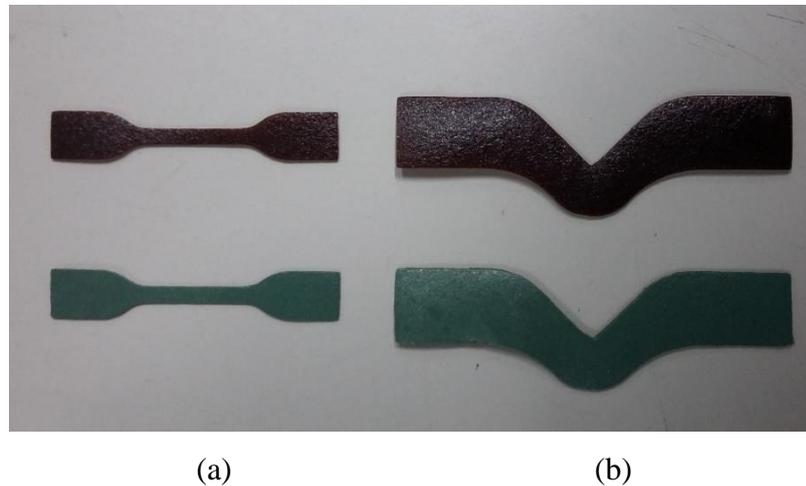


FIG. 3.3 Corpos de prova de tração (a) e rasgamento (b). Os corpos de prova verdes são oriundos de F1 e os vermelhos de F2.

3.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) possui uma grande profundidade de foco, com alta resolução e permite que as amostras dos filmes poliméricos sejam melhor avaliadas quanto à homogeneidade e interação dos compostos nos filmes. Para ajudar a elucidar possíveis diferenças estruturais nos filmes de gelatina com as diferentes composições utilizadas no experimento, a microscopia eletrônica de varredura foi utilizada.

3.10.1 SERRAGEM DO *DOE* FRACIONADO

A análise microestrutural para o dimensionamento de comprimento e diâmetro das fibras correspondentes aos três diferentes níveis de regulação do planejamento da matriz de Plackett e Burman foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) da FEI modelo Quanta FEG – 250 do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME (LAMEV).

3.10.2 SERRAGEM E SUPERFÍCIE DE FRATURA DO *DOE* COMPLETO

A análise microestrutural das fibras com diâmetro selecionado para o *DOE* Completo e a análise dos compósitos validados foram realizadas no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI), localizado no parque Tecnológico Samambaia da Universidade Federal de Goiás. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca JEOL, modelo JSM-IT 300 no modo SE (*Secondary Electrons*). Para as análises no MEV, os compósitos de gelatina e a fibra vegetal foram recobertos por pulverização catódica (*sputtering*) com material condutor (ouro).

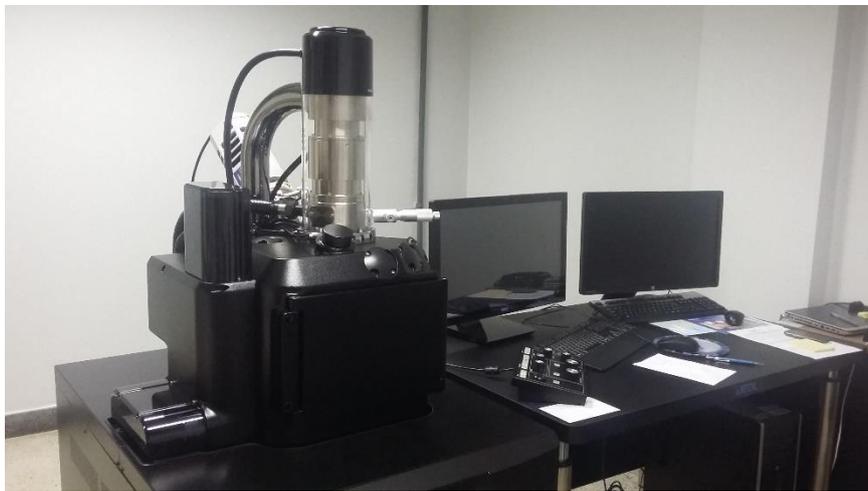


FIG. 3.4 Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL – JSM – IT 300.

3.11 ANÁLISES TÉRMICAS DOS COMPÓSITOS

As curvas de TGA/DTG foram obtidas separadamente do F1 e do F2. Para esta análise foram utilizadas, aproximadamente, 10 mg de cada amostra que foram acondicionadas em cadinho de alumínio. As amostras foram encaminhadas ao IMA e ensaiados em equipamento da TA Instrument, modelo 2910. O ensaio foi realizado utilizando-se razão de aquecimento de 10 °C/min, atmosfera dinâmica de Nitrogênio com vazão de 100,0 mL/min e intervalo de temperatura de 25,0 °C à 800 °C.

As amostras destinadas à análise de DSC foram encaminhadas ao IMA-UFRJ e ensaiadas em equipamento da Netzsch modelo DSC 204 F1 Phoenix operando em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 10°C/min em um intervalo de temperatura de 25 – 250°C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DOE FRACIONADO

4.1.1 DISTRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIA DA SERRAGEM UTILIZADAS NO DOE FRACIONADO

A análise da distribuição de frequência do número de fibras por intervalo de diâmetro e comprimento foi feita a partir da amostragem aleatória simples de 50 fibras vegetais de Angelim Vermelho. Como as fibras vegetais deste estudo estão na forma de serragem, primeiramente foram feitas micrografias eletrônicas das três granulometrias correspondentes aos níveis de regulação do planejamento fatorial. Para a análise microestrutural, as fibras foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) da FEI, modelo Quanta FEG – 250 no laboratório de microscopia eletrônica de varredura (LAMEV) do IME.

Posteriormente, as dimensões de cada fibra foram obtidas com auxílio do software de tratamento de imagens, ImageJ[®]. As FIG. 4.2, FIG. 4.3 e FIG. 4.4 mostra o padrão de distribuição diametral e de comprimento apresentado nesse lote, respectivamente.

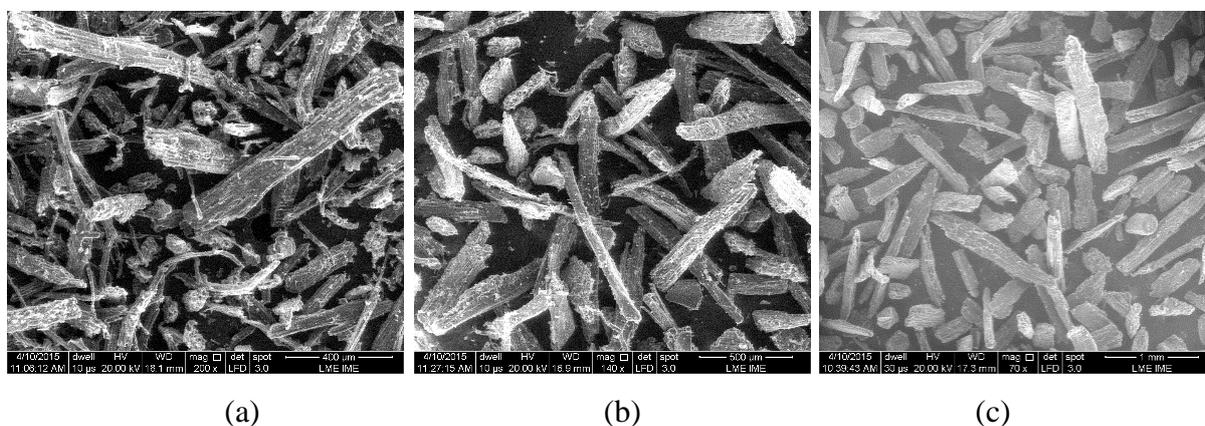
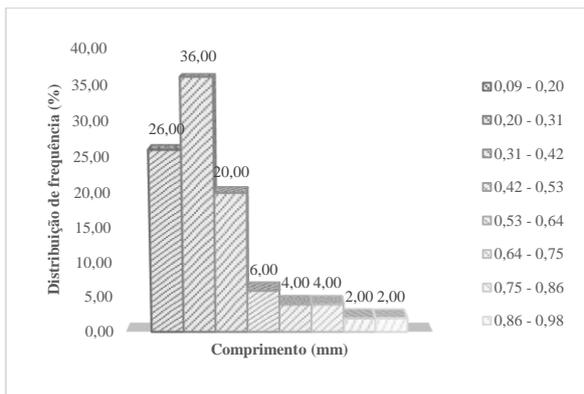
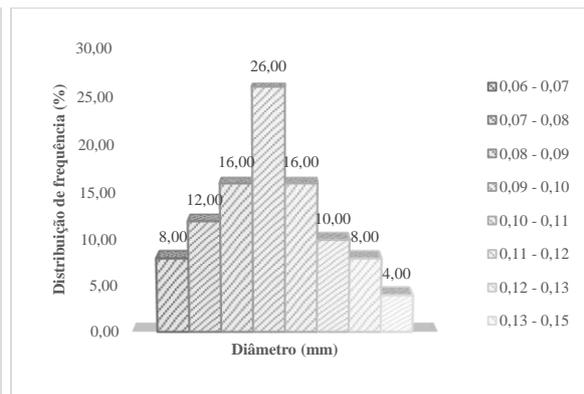


FIG. 4.1 Fibras de 0,125 mm de diâmetro (a). Aumento de 200x. Fibras de 0,18 mm (b) de diâmetro. Aumento de 140x. Fibras de 0,25 mm (c). Aumento de 70 x.

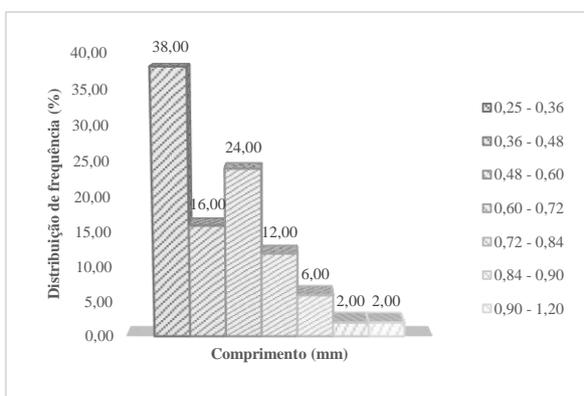


(a)

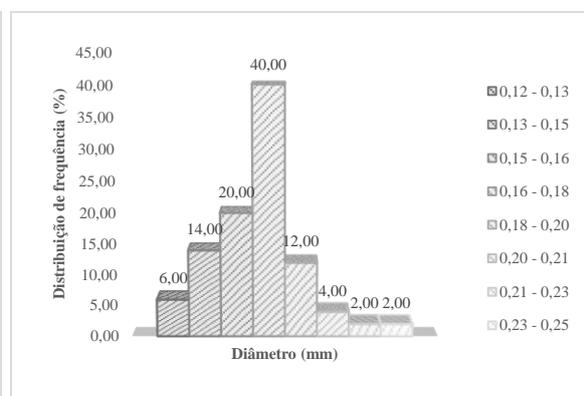


(b)

FIG. 4.2 Gráficos de distribuição normal de comprimento (a) e diâmetro (b) das fibras vegetais padronizadas com malha de abertura de 0,125 mm.

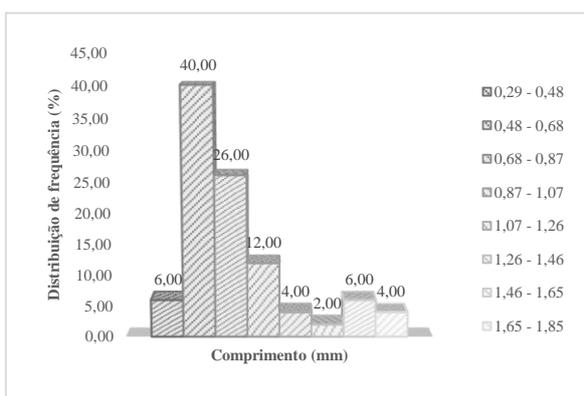


(a)

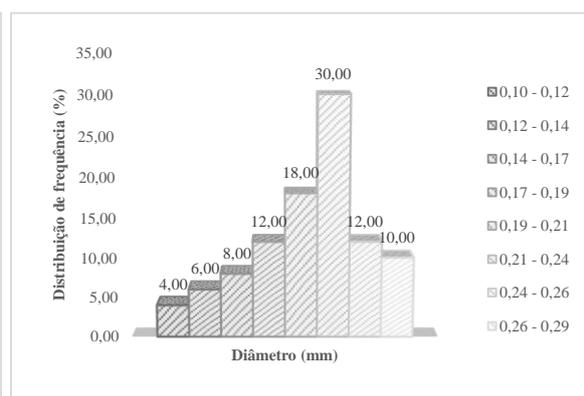


(b)

FIG. 4.3 Gráficos de distribuição normal de comprimento (a) e diâmetro (b) das fibras vegetais padronizadas com malha de abertura de 0,18 mm.



(a)



(b)

FIG. 4.4 Gráficos de distribuição normal de comprimento (a) e diâmetro (b) das fibras vegetais padronizadas com malha de abertura de 0,25 mm.

Analisando os gráficos anteriores é possível notar que, enquanto a dimensões referentes ao diâmetro obedecem a uma distribuição normal de frequência, o comprimento não obedece a este modelo de distribuição. Isso está de acordo com o esperado pois a abertura das malhas não é capaz de selecionar diferentes comprimentos. Por exemplo: Suponhamos que nesta amostragem tenhamos duas fibras com o diâmetro X. Porém, uma possui comprimento Y e a outra 2Y. Ambas serão selecionadas pela mesma malha e estarão na mesma amostragem, porém terão comprimentos bem diferentes.

Por este motivo, o comprimento das fibras não obedece a uma distribuição normal de frequência. Sendo assim, neste estudo, enquanto o diâmetro é uma variável que pode ser controlada pelo pesquisador, o comprimento pode apenas ser previsto em um intervalo de comprimento.

A amostragem tratada com a malha de 0,125 mm revela que nesta população de serragem 26% dos indivíduos dessa população possuem diâmetro entre 0,09 – 0,10 mm. Em um primeiro momento, pode parecer estranho já que a malha deveria selecionar fibras de 0,125 mm. No entanto, partículas menores são capazes de passar através desta malha sendo o correto afirmar que nessa população existem fibras da malha anterior utilizada (0,06 mm) até 0,125 mm. Como este tamanho de partícula é extremamente pequeno, não existiam malhas disponíveis no laboratório neste intervalo granulométrico (0,06 – 0,125) para se fazer uma separação mais apurada. Nesta mesma população foi possível notar que 36% dos indivíduos dessa população de serragem apresentaram o comprimento entre 0,20 – 0,31 mm. Dessa forma, essas fibras possuem uma razão de aspecto média de 2,68.

A amostragem tratada com a malha de 0,18 mm revela que nesta população de serragem 40% dos indivíduos dessa população possuem diâmetro entre 0,16 – 0,18 mm. Segundo observado, parece que maiores diâmetros contribuem para maior uniformidade da distribuição de frequência. É possível observar que a maior parte das fibras (40%) se localizam nesse intervalo granulométrico. Nesta mesma população foi possível notar que 38% dos indivíduos dessa população de serragem apresentaram o comprimento entre 0,25 – 0,36 mm. Dessa forma, essas fibras possuem uma razão de aspecto média de 1,79.

A amostragem tratada com a malha de 0,25 mm revela que nesta população de serragem 30% dos indivíduos dessa população possuem diâmetro entre 0,21 – 0,24 mm. Também é possível observar que a maior parte das fibras (40%) se localizam nesse intervalo granulométrico. Nesta mesma população foi possível notar que 38% dos indivíduos dessa

população de serragem apresentaram o comprimento entre 0,48 – 0,68 mm. Dessa forma, essas fibras possuem uma razão de aspecto média de 2,57.

No que tange ao comprimento das fibras nota-se que os maiores comprimentos estão associados aos maiores diâmetros. Isso, provavelmente se deve às fibras lignocelulósicas que são formadas por cadeias nano-escalares de fibrilas de celulose que se estendem helicoidalmente ao longo do eixo da fibra e são interconectadas pelas regiões amorfas compostas de lignina e hemicelulose, conforme a FIG. 2.4. Dessa forma, existirá mais regiões amorfas interconectando mais cadeias nano-escalares à medida que o diâmetro aumenta, contribuindo para eixos de fibra mais reforçados e, conseqüentemente, mais unidos uns aos outros sendo assim mais difícil sua separação durante a moagem.

4.1.2 ENSAIO DE TRAÇÃO REFERENTE À MATRIZ DE PLACKETT E BURMAN

As tabelas da página 150 apresentam os resultados obtidos nos ensaios de tração realizados nos corpos de prova produzidos pelo método de corte e prensagem. Esses ensaios foram conduzidos para que fosse possível obter respostas oscilantes conforme a combinação de diferentes níveis e fatores, ordenada pela tabela de Plackett e Burman e assim, conseqüentemente, identificar as variáveis que são críticas ao Ensaio de Tração. O que se pode analisar é que o coeficiente de variação de todos os grupos de ensaios de tração foi alto. A precisão experimental foi baixa já que essa é uma medida de dispersão relativa, empregada para estimar a precisão de experimentos e representa o desvio-padrão expresso como porcentagem da média.

Embora todos os critérios de qualidade experimental e rigor científico tenham sido adotados, a baixa precisão pode ser explicada em virtude do tamanho das fibras e do tipo de matriz polimérica utilizadas neste experimento. As vidrarias laboratoriais têm como componente majoritário o dióxido de silício, também conhecido como sílica. A sílica é uma molécula polar, já que possui dois átomos de oxigênio em sua estrutura que podem interagir com as hidroxilas do material lignocelulósico, conforme a FIG. 2.3, e com os elétrons presentes nas aminas dos aminoácidos, conforme a FIG. 2.6.

Diante disso, esse tipo de vidraria tem a capacidade de adsorver uma quantidade considerável de matriz e fibras vegetais em sua superfície que varia de experimento para experimento. Dessa forma, o que pode se esperar é que haja uma variação de fibras e matriz de um experimento para outro.

A presença de microrregiões contendo apenas gelatina vistas na microscopia eletrônica de varredura, tais como da página 111, também pode estar relacionada a concentradores de tensão, colaborando para a variação encontrada nos resultados dos ensaios de tração. Os resultados gerados pelos ensaios de tração conforme DIN 53504 referentes aos 15 diferentes tratamentos da TAB. 3.3 podem ser visualizados no Apêndice A da página 150.

4.1.2.1 SELEÇÃO DE FATORES CRÍTICOS À TRAÇÃO PELA MATRIZ DE PLACKETT E BURMAN

Os resultados de regressão linear e ANOVA estão apresentados na TAB. 4.1. Esses resultados foram obtidos a partir do processamento matemático das médias aritméticas pelo pacote de análise de dados do Excel. Segundo Rodrigues e Lemma (2014), para a triagem de fatores críticos é recomendado que se escolha um intervalo de confiança de 90% (Valor – $p < 0,1$) e que se deixe o intervalo de confiança de 95% apenas para a otimização do material. Portanto, neste intervalo de confiança, é possível observar que apenas os fatores “Proporção de PEG” (Valor – $p = 0,026099098$) e “Temperatura do Banho” (Valor – $p = 0,035353056$) contribuíram de forma estatisticamente significativa sobre a resposta do Ensaio de Tração. Dessa forma, pode-se concluir que os efeitos dos demais fatores sobre essa resposta adotada são frutos do acaso.

Caso fosse escolhido um intervalo de confiança mais baixo, por exemplo, 80%, todos os fatores com Valor – $p < 0,2$ tais como a o fator “Granulometria da Serragem” (Valor – $p = 0,16857779$), Proporção de Gelatina (Valor – $p = 0,159802933$) e Proporção de Glicerina Loira (Valor – $p = 0,150658619$) não teriam seus efeitos considerados fruto do acaso sobre essa resposta. Embora os efeitos desses fatores, no intervalo de confiança de 90% sejam considerados frutos do acaso, é necessário o bom senso para, de antemão, inferir que, embora a sua contribuição seja ou não seja considerada estatisticamente significativa para a resposta adotada, tais fatores são imprescindíveis à produção deste compósito. É impossível de se imaginar este compósito sem a gelatina (que é sua matriz polimérica) ou mesmo sem a glicerina loira (que é seu plastificante), pois são variáveis crucialmente importantes para o seu desenvolvimento.

Segundo Rodrigues e Lemma (2013), a definição dos níveis inferiores (-1) e superiores (+1) pode, aparentemente, não ter sido a mais adequada pois as respostas nos níveis superiores

e inferiores podem ter sido aproximadamente iguais, sugerindo que os efeitos desses fatores não são significativos nessa faixa de estudo adotada.

Embora, em uma primeira análise, fosse apropriado refazer todo o planejamento experimental com a escolha de novos níveis de regulagens, é apropriado conciliar os cálculos às variáveis práticas. O modelo matemático não tem a capacidade de “raciocinar” que o molde de silicone utilizado para a produção dos filmes possui limite volumétrico, tampouco que acima de 50 °C a gelatina começa a mudar de estado físico. O modelo matemático apenas apresenta a regressão linear e a ANOVA com base nos valores obtidos experimentalmente, ficando a interpretação destas informações a cargo do pesquisador.

Tomando a o fator “Proporção de Gelatina” como exemplo, poderíamos tentar aumentar a sua faixa de estudo para obter um intervalo mais amplo e, conseqüentemente, respostas com valores mais distantes entre si. Entretanto, segundo a prática laboratorial e o conhecimento do pesquisador das limitações desse experimento, seria impossível grandes extrapolações além das adotadas já que.

Reiterando que todos os fatores deste estudo tomaram como referência, para a determinação de seus níveis de regulagem, o mesmo volume de água (200 mL) em todos os experimentos, caso ampliássemos o intervalo de estudo do fator “Proporção de Gelatina” e assim tendêssemos ao nível inferior (-1) deste fator, o material teria praticamente só serragem e água em sua estrutura (não podendo tomar forma de filme polimérico). Da mesma forma, se tendêssemos ao nível superior (+1) desse fator, teríamos transbordamento da gelatina pois o molde de silicone produzido possui limite volumétrico.

Quando se existe a dúvida se um fator é realmente importante ou não dentro de um processo, é prática comum adotar a sua ausência no experimento como sendo nível inferior (0). Ao contrário da gelatina e da glicerina loira que são cruciais ao processo de obtenção do material pelos motivos já ditos, existia a dúvida se as conjecturas a respeito do fator ‘Proporção de PEG’ e do fator “Proporção de Alginato de Sódio” estariam corretas e se realmente seus efeitos influenciavam na resposta de tração. Por este motivo, seus níveis inferiores (-1) foram fixados na concentração zero, ou seja, seus intervalos de estudo partiam desde a ausência destes dois componentes na composição do material até os seus níveis superiores estabelecidos na TAB. 3.2.

Analisando os valores da regressão linear e a ANOVA da TAB. 4.1 referentes ao fator “Proporção de PEG” (Valor – p: 0,026099), é possível verificar que seu efeito é estatisticamente significativo. O seu coeficiente negativo (-2,2725) indica que os melhores resultados de

Resistência à Tração são obtidos quando a fator “Proporção de PEG” caminha em direção ao nível inferior (-1), ou seja, sua ausência dentro do experimento. Logo, pode-se concluir que o PEG pode ser excluído das próximas etapas do *DOE* Completo 3².

Os demais fatores tais como a Proporção de Serragem/água e o tempo de banho também não foram significativos em suas faixas de estudo, significando que suas alterações provocam resultados gerados ao acaso. Por isso eles foram fixados em valores que condicionam às melhores respostas conforme seus coeficientes indicam, ou seja, tendendo ao nível inferior (-1) ou superior (+1) de cada fator. Dessa forma, a Proporção de Serragem/água foi fixada em seu nível inferior (-1) devido seu coeficiente negativo (-0,799) e o tempo do banho fixado em seu nível superior (+1) devido seu coeficiente positivo (0,599833333).

Após a identificação dos fatores críticos, uma nova regressão linear e análise de variância, apresentada na TAB. 4.2, foram realizadas para a obtenção de um modelo de regressão mais ajustado.

O erro padrão associado a cada fator infere que, se o coeficiente do fator é muito maior que seu erro, seguramente esse coeficiente é significativo e pode ser utilizado com confiança para análises estatísticas, entretanto se o coeficiente não for muito maior que seu erro, então ele não é tão significativo.

Entretanto, analisando o R^2 (0,504581) e o R^2 ajustado (0,422011) é possível notar que esse modelo não é tão poderoso pois seus valores são baixos. Como esses coeficientes medem o grau de proximidade entre as respostas experimentais estimadas (linha de tendência) e as respostas experimentais registradas pelos equipamentos é possível notar que há um desvio considerável entre as respostas estimadas e as registradas pelos motivos já descritos no item 4.1.2.

TAB. 4.1 Regressão Linear e ANOVA referente aos Ensaio de Tração.

	Coefficiente	Erro padrão	Stat T	Valor – p	95% inferiores	95% superiores	Inferior 90,0%	Superior 90,0%
Intersecção	6,145	0,692411	8,874791	0,000114	4,450732199	7,839267801	4,7995213	7,4904787
Granulometria da Serragem	-1,21167	0,774139	-1,56518	0,168578	-3,105915654	0,682582321	-2,715957584	0,292624251
Proporção de Serragem	-0,799	0,774139	-1,03211	0,341815	-2,693248988	1,095248988	-2,303290918	0,705290918
Proporção de Gelatina	1,241833	0,774139	1,604149	0,159803	-0,652415654	3,136082321	-0,262457584	2,746124251
Proporção de Glicerina	-1,275	0,774139	-1,64699	0,150659	-3,169248988	0,619248988	-2,779290918	0,229290918
Proporção de PEG	-2,2725	0,774139	-2,93552	0,026099	-4,166748988	-0,378251012	-3,776790918	-0,768209082
Proporção de Alginato	-0,381	0,774139	-0,49216	0,640094	-2,275248988	1,513248988	-1,885290918	1,123290918
Temperatura do Banho	2,093833	0,774139	2,704727	0,035353	0,199584346	3,988082321	0,589542416	3,598124251
Tempo do banho	0,599833	0,774139	0,77484	0,467861	-1,294415654	2,494082321	-0,904457584	2,104124251
ESTATÍSTICA DE REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA								
			R múltiplo	0,899991				
			R ²	0,809984				
			R ² ajustado	0,55663				
			Erro padrão	2,681695				
ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)								
		Graus de Liberdade	Soma de quadrados	Média de quadrados	Valor de F	F de significação		
	Regressão	8	183,932	22,9915	3,197044	0,086997		
	Resíduo	6	43,14892	7,191487				
	Total	14	227,0809					

TAB. 4.2 Regressão linear e ANOVA dos fatores experimentais críticos ao Ensaio de Tração.

	Coefficiente	Erro padrão	Stat T	Valor – p	95% inferiores	95% superiores	Inferior 90,0%	Superior 90,0%
Intersecção	6,145	0,79057	7,772871	5,04E-06	4,422495666	7,867504334	4,735976707	7,554023293
Proporção de PEG	-2,2725	0,883884	-2,57104	0,024499	-4,198318391	-0,346681609	-3,847835933	-0,697164067
Temperatura do Banho	2,093833	0,883884	2,3689	0,035472	0,168014942	4,019651724	0,518497401	3,669169266
ESTATÍSTICA DE REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA								
			R múltiplo	0,710339				
			R ²	0,504581				
			R ² ajustado	0,422011				
			Erro padrão	3,061865				
ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)								
		Graus de Liberdade	Soma de quadrados	Média de quadrados	Valor de F	F de significação		
	Regressão	2	114,5807	57,29037	6,110961	0,014785		
	Resíduo	12	112,5002	9,375017				
	Total	14	227,0809					

4.1.3 ENSAIO DE RASGAMENTO REFERENTE À MATRIZ DE PLACKETT E BURMAN

Da mesma forma que para o Ensaio de Tração, as tabelas da página 159 apresentam os resultados gerados durante os ensaios de rasgamento realizados em cada tratamento da TAB. 3.3. A mesma discussão no item 4.1.2, referente ao Ensaio de Tração e seus altos coeficientes de variação dentro de cada tratamento pode ser adotada para o Ensaio de Rasgamento.

Entretanto, há algo peculiar e genérico aos resultados de resistência ao rasgo: apresentaram valores de resistência ao rasgo relativamente baixos. O aumento da resistência ao rasgo não sofreu alterações significativas com a variação do teor de fibras vegetais em sua estrutura. A Resistência ao Rasgo é influenciada pelo aumento da força das ligações químicas presentes na estrutura. Isoladamente, a gelatina possui propriedades mecânicas muito pobres. Entretanto, suas propriedades podem ser melhoradas a partir da indução de orientação segmentar pela adição de glutaraldeído à gelatina que induz ligações cruzadas entre grupos amino livres dos aminoácidos e grupos aldeído do glutaraldeído. (BIGI et al., 2001; RIQUELME et al., 2015)

De acordo com a proposta desta pesquisa em produzir um material sustentável apenas com resíduos industriais, de forma a contribuir com o meio ambiente o glutaraldeído não foi utilizado como agente de reticulação devido à sua alta toxicidade (BIGI et al., 2001). Portanto, era esperado que a Resistência ao Rasgo apresentasse uma melhora pouco significativa com a adição de fibras vegetais na matriz polimérica. Os resultados gerados pelos ensaios de rasgamento, conforme DIN ISO 34-1/2004, podem ser visualizados no Apêndice B da página 159.

4.1.3.1 SELEÇÃO DE FATORES CRÍTICOS AO RASGAMENTO PELA MATRIZ DE PLACKETT E BURMAN

Após a realização dos ensaios de rasgamento foi realizada a regressão linear e a ANOVA com o auxílio de *softwares*, conforme TAB. 4.3. De acordo com esses valores é possível notar que apenas o fator “Proporção de PEG” (Valor – p = 0,026596564), o fator “Proporção de Glicerina” (Valor – p = 0,091996089) e o fator “Granulometria da Serragem” (Valor – p = 0,093373363) contribuíram de forma estatisticamente significativa com um intervalo de confiança de 90%.

Semelhantemente ao observado no item 4.1.2.1, caso escolhêssemos um intervalo de confiança mais baixo, por exemplo, 80%, os fatores com Valor – p < 0,2 tais como a o fator “Proporção de Serragem” (Valor – p = 0,197610391), não teriam seu efeito considerado fruto do acaso em relação a resposta adotada.

Como dito anteriormente, embora esses fatores tenham seus efeitos considerados como frutos do acaso, não significa retirá-lo da composição do material. Antes da retirada de qualquer fator da composição do material é necessário corresponder seu nível inferior (0) à sua ausência, como dito no item 4.1.2.1, e avaliar se a sua ausência produz melhores respostas ou não. Seria impossível de se imaginar este compósito sem fibras vegetais. Este fator foi considerado como produtor de alterações nas respostas em virtude do acaso pela razão (não “raciocinada” pelo *software*) de o Ensaio de Rasgamento ser influenciado, principalmente pelo aumento da força das ligações químicas, o que não explorado nesta pesquisa, e não da Proporção de Serragem presentes na matriz polimérica.

Da mesma forma que para o Ensaio de Tração, o fator “Proporção de PEG” foi estatisticamente significativo (Valor – p = 0,026597) e seu coeficiente negativo (-0,45398) apenas confirma o que já havia sido caracterizado pelo Ensaio de Tração: as melhores respostas de resistência ao rasgo correspondem a valores que tendem ao seu nível inferior (-1), ou seja, sua ausência.

O fator “Proporção de Alginato” não foi significativo (Valor – p: 0,214844) no intervalo de confiança de 90%. Entretanto, da mesma forma que para o fator “Proporção de PEG”, o seu coeficiente negativo (-0,21553) indica, mesmo sendo fruto do acaso, que as melhores respostas são obtidas quando sua proporção tende ao seu nível inferior (-1), ou seja, sua ausência.

Da mesma forma que procedido no Ensaio de Tração, uma nova regressão linear e análise de variância, apresentada na TAB. 4.4, foram realizadas para a obtenção de um modelo de regressão mais ajustado. O erro padrão associado a cada fator infere que, se o coeficiente do fator é muito maior que seu erro, seguramente esse coeficiente é significativo e pode ser utilizado com confiança para análises estatísticas, entretanto se o coeficiente não for muito maior que seu erro, então ele não é tão significativo.

O R² (0,567365) e o R² ajustado (0,449374) deram valores distantes de 1,0, não sendo este modelo tão poderoso. Como esses coeficientes estipulam o grau de proximidade entre as respostas experimentais estimadas (linha de tendência) e as respostas experimentais registradas pelos equipamentos é possível notar que há um desvio considerável entre as respostas estimadas e as registradas pelos mesmos motivos já descritos no item 4.1.2.

TAB. 4.3 Regressão Linear e ANOVA de todos os fatores experimentais.

	Coefficiente	Erro padrão	Stat T	Valor – p	95% inferiores	95% superiores	Inferior 90,0%	Superior 90,0%
Intersecção	1,849687	0,13901	13,30617	1,11E-05	1,509542313	2,18983102	1,579565862	2,119807472
Granulometria da Serragem	-0,30969	0,155418	-1,99264	0,093373	-0,689984615	0,070601282	-0,611695908	-0,007687425
Proporção de Serragem	-0,22514	0,155418	-1,44862	0,19761	-0,605434615	0,155151282	-0,527145908	0,076862575
Proporção de Gelatina	0,187525	0,155418	1,206589	0,273001	-0,192767948	0,567817948	-0,114479241	0,489529241
Proporção de Glicerina	-0,31136	0,155418	-2,00337	0,091996	-0,691651282	0,068934615	-0,613362575	-0,009354092
Proporção de PEG	-0,45398	0,155418	-2,921	0,026597	-0,834267948	-0,073682052	-0,755979241	-0,151970759
Proporção de Alginato	-0,21553	0,155418	-1,38675	0,214844	-0,595817948	0,164767948	-0,517529241	0,086479241
Temperatura do Banho	0,110308	0,155418	0,709755	0,504491	-0,269984615	0,490601282	-0,191695908	0,412312575
Tempo do banho	-0,12169	0,155418	-0,783	0,463403	-0,501984615	0,258601282	-0,423695908	0,180312575
ESTATÍSTICA DE REGRESSÃO MULTIPLA								
			R múltiplo	0,891005				
			R ²	0,79389				
			R ² ajustado	0,519076				
			Erro padrão	0,538382				
ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)								
		Graus de Liberdade	Soma de quadrados	Média de quadrados	Valor de F	F de significação		
	Regressão	8	6,698741	0,837343	2,888831	0,106531		
	Resíduo	6	1,739131	0,289855				
	Total	14	8,437873					

TAB. 4.4 Regressão Linear e ANOVA dos fatores experimentais críticos ao Ensaio de Rasgamento.

	Coeficiente	Erro padrão	Stat T	Valor – p	95% inferiores	95% superiores	Inferior 90,0%	Superior 90,0%
Intersecção	1,849687	0,148743	12,43549	8,06E-08	1,522306485	2,177066848	1,58256215	2,116811183
Granulometria da Serragem	-0,30969	0,166299	-1,86226	0,089474	-0,675713837	0,056330503	-0,608345955	-0,011037378
Proporção de Glicerina	-0,31136	0,166299	-1,87228	0,087976	-0,677380503	0,054663837	-0,610012622	-0,012704045
Proporção de PEG	-0,45398	0,166299	-2,72987	0,019583	-0,81999717	-0,08795283	-0,752629289	-0,155320711
ESTATÍSTICA DE REGRESSÃO								
			R múltiplo	0,753236				
			R ²	0,567365				
			R ² ajustado	0,449374				
			Erro padrão	0,576077				
ANÁLISE DE VARIÂNCIA								
		Graus de Liberdade	Soma de quadrados	Média de quadrados	Valor de F	F de significação		
	Regressão	3	4,787355	1,595785	4,808533	0,022379		
	Resíduo	11	3,650518	0,331865				
	Total	14	8,437873					

4.1.4 CRUZAMENTO DE INFORMAÇÕES DAS ANÁLISES ESTATÍSTICAS

O cruzamento das informações obtidas a partir do rastreamento de variáveis críticas pode ser visualizado na TAB. 4.5. É importante ressaltar que, em um primeiro momento, pode parecer estranho que fatores estatisticamente significativos tenham sido fixados em determinados valores ou mesmo que variáveis que não tenham sido estatisticamente significativas estejam presentes no *DOE* Completo. É muito importante, sempre conciliar os cálculos às variáveis práticas, como dito anteriormente. Por exemplo, embora o fator “Granulometria da Serragem” deva ser estudado no intervalo proposto, foi observado que é mais propício a utilização de granulometrias menores em virtude da obtenção de uma superfície menos rugosa e mais homogênea. Dessa forma, as únicas duas variáveis que serão estudadas no *DOE* Completo é o fator “Proporção de Gelatina” e o fator “Proporção de Serragem”. Os demais fatores foram fixados em valores de um de seus níveis, de acordo com seus coeficientes.

TAB. 4.5 Resumo das informações do rastreio de fatores.

Fatores	Resistência à Tração	Coefficientes	Resistência ao Rasgo	Coefficientes	Decisão para o DOE COMPLETO	Justificativa
Granulometria da Serragem (mm)	-	-1,21167	+	-0,30969	Fixado em (-1)	Embora este fator tenha sido significativo para o rasgamento, Granulometria da Serragem maiores geram filmes grosseiros.
Proporção de Serragem	-	-0,799	-	-0,22514	Presente	É inconcebível a produção deste material sem a fase de reforço
Proporção de Gelatina	-	1,241833	-	0,187525	Presente	É inconcebível a produção deste material sem a matriz polimérica
Proporção de Glicerina	-	-1,275	+	-0,31136	Fixado em (-1)	Este nível não gerou filmes tão maleáveis
Proporção de PEG	+	-2,2725	+	-0,45398	Ausente	De acordo sua significância estatística
Proporção de Alginato	-	-0,381	-	-0,21553	Ausente	De acordo sua significância estatística
Temperatura do Banho	+	2,093833	-	0,110308	Fixado em (+1)	Maiores temperaturas solubilizam a gelatina mais rapidamente economizando tempo
Tempo do banho	-	0,599833	-	-0,12169	Fixado em (-1)	Corte de gasto de eletricidade

+: estatisticamente significativo com $\alpha = 0,1$

-: estatisticamente não-significativo com $\alpha = 0,1$

4.2 DOE COMPLETO

Embora Rodrigues e Lemma (2014) enfoque que deva ser utilizado um intervalo de confiança de 95% para o *DOE* Completo neste experimento optamos por utilizar um intervalo de confiança de 90%. Uma vez que a variação entre alguns experimentos foi grande, não seria possível a produção de um gráfico de superfície de respostas com o nível de confiança de 95% pois alguns efeitos seriam julgados como fruto do acaso.

4.2.1 MEV DAS FIBRAS VEGETAIS

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada nos níveis correspondentes às fibras com o diâmetro de melhor desempenho, sugerido pelo *DOE* Fracionado de Plackett e Burman. A figura FIG. 4.5 apresenta a micrografia das fibras com diâmetro entre 0,06 e 0,125 mm. Diferentemente das micrografias realizadas no *DOE* Fracionado, utilizadas para o dimensionamento das fibras para posterior distribuição normal de frequência, que não foram recobertas com material condutor, as fibras utilizadas no *DOE* Completo, conforme a figura abaixo, foram recobertas com ouro por pulverização catódica (*sputtering*).

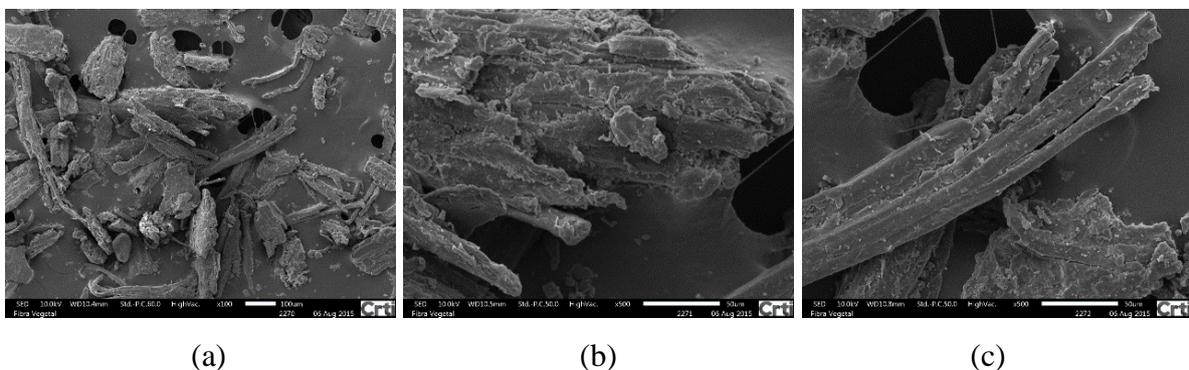


FIG. 4.5 Micrografia da Granulometria da Serragem selecionada (0,125 mm) com aumento de 100x (a) e 500x (b) e (c). É possível identificar várias rugosidades em sua superfície.

De acordo com as micrografias, é possível observar que as fibras vegetais apresentam áreas rugosas associadas a defeitos gerados durante o processo de moagem que é bem agressivo, fato que tornou o tratamento de superfícies dispensável. Graças às rugosidades, o material gelatinoso, quando em uma viscosidade adequada para tal, pode penetrar nessas microrregiões,

proporcionando uma melhor interface entre a fibra e a matriz já que existirá uma maior superfície de contato para a distribuição da tensão quando o material for exigido mecanicamente.

4.2.2 ENSAIO DE TRAÇÃO

As análises estatísticas realizadas no *DOE* Completo 3^2 foram as mesmas realizadas anteriormente no *DOE* Fracionado. Entretanto, no planejamento fatorial 3^2 somente a Proporção de Serragem e a Proporção de Gelatina tiveram os seus níveis alterados para gerar oscilações nas respostas e obtenção da melhor região de trabalho a partir do gráfico de superfície de respostas. Os outros fatores, como discutido anteriormente, ou foram excluídos deste planejamento ou tiveram seus níveis fixados em um único nível conforme os seus coeficientes (negativos ou positivos) gerados durante a regressão linear realizada no delineamento de Plackett e Burman. As tabelas do Apêndice C da página 168 seguiram o planejamento traçado pela TAB. 3.5 e apresentam os resultados obtidos nos ensaios de tração realizados nos corpos de prova para a posterior produção do gráfico de superfície de respostas caso haja alguma interação quadrática entre os fatores estudados. Embora as TAB. 8.49 e TAB. 8.50 estejam incluídas nessa listagem de tabelas elas correspondem aos ensaios de validação do compósito já otimizado.

4.2.2.1 ANÁLISES ESTATÍSTICAS DE TODOS OS FATORES ENVOLVIDOS

De acordo com as replicatas realizadas conforme DIN 53504, o coeficiente de variação dos grupos de 5 corpos de prova foi um pouco menor que os coeficientes de variação obtidos no item 4.1.2. Essa é uma medida de dispersão relativa, empregada para estimar a precisão de experimentos, representada pelo desvio padrão expresso como porcentagem da média conseqüentemente. Por isso, pode-se inferir que a precisão experimental do *DOE* Completo relativa à resistência à tração, foi maior que a precisão experimental do *DOE* Fracionado.

Entretanto, alguns valores do coeficiente de variação foram maiores que 10%. Mesmo que todos os padrões de rigor científico tenham sido adotados, essa variação entre alguns grupos de experimentos pode ser explicada em virtude do tamanho minúsculo das fibras vegetais utilizadas neste experimento. Embora a homogeneidade do material tenha sido satisfatória do ponto de vista macroscópico, o que se nota na microscopia eletrônica de varredura (conforme

será mostrado adiante) é que há buracos na microestrutura do material onde, provavelmente, contém apenas gelatina, pode ser um fator para a influência da variação entre os resultados obtidos por agirem como concentradores de tensão.

Ao se realizar as análises estatísticas de regressão linear e ANOVA entre as médias aritméticas de cada tratamento, é possível observar que apenas os fatores “Proporção de Gelatina” (Valor – p: 0,001265) e (Proporção de Serragem)² (Valor – p: 0,11546) foram estatisticamente significativos no intervalo de confiança de 90%. Embora a (Proporção de Serragem)² nesta regressão apresente Valor – p acima de 0,1, ao se realizar uma nova regressão linear (como será vista no próximo item) apenas com os fatores críticos para a obtenção de um modelo mais ajustado, nota-se que este fator passa a apresentar um Valor – p: 0,079123, estando na região de aceitação da hipótese alternativa.

4.2.2.1.1 RESÍDUOS DA REGRESSÃO LINEAR DE TODOS OS FATORES ENVOLVIDOS

Conforme a TAB. 4.6, pode-se verificar o desvio entre os valores das respostas previstas e os valores das respostas experimentais referentes à TAB. 4.7, a partir da fórmula:

$$\text{Resíduos} = Y - Y' \quad (\text{EQ. 4.1})$$

Onde:

Y: Resistência à Tração Experimental

Y': Resistência à Tração Prevista

Violação das suposições das respostas mecânicas podem produzir instabilidade no modelo. Como o tamanho da amostra é grande em comparação com o número de fatores no modelo de regressão a seguir, onde somente os fatores críticos são estudados, o efeito de dependência entre os resíduos é relativamente sem importância e pode ser ignorado. Por isso, esta análise referente à TAB. 4.8 foi ignorada do modelo de regressão.

TAB. 4.6 Resíduos do modelo de regressão referentes ao Ensaio de Tração.

Ensaio	Resistência à Tração Experimental	Resistência à Tração Prevista	Resíduos Do Modelo
1	3,827	2,941139	0,885861
2	3,321	3,945389	-0,62439
3	5,17	5,222972	-0,05297
4	3,769	3,754722	0,014278
5	6,588	4,675722	1,912278
6	4,851	5,870056	-1,01906
7	3,12	3,082639	0,037361
8	3,825	3,920389	-0,09539
9	5,999	5,031472	0,967528
10	2,584	2,941139	-0,35714
11	3,506	3,945389	-0,43939
12	5,811	5,222972	0,588028
13	3,107	3,754722	-0,64772
14	4,043	4,675722	-0,63272
15	6,243	5,870056	0,372944
16	3,15	3,082639	0,067361
17	3,8	3,920389	-0,12039
18	4,175	5,031472	-0,85647

4.2.2.2 ANÁLISES ESTATÍSTICAS DOS FATORES CRÍTICOS À TRAÇÃO

A nova regressão linear e a ANOVA realizada somente com os fatores críticos para a obtenção de um modelo mais ajustado indica que ao fator “(Proporção de Serragem)²” demonstra que o modelo de regressão não é muito bom, pois o R^2 (0,626232) e o R^2 ajustado (0,576396) são um pouco baixos.

Provavelmente isso se deve à variação entre as replicatas que, por sua vez, é consequência da variação da quantidade de fibras em cada corpo de prova, como discutido anteriormente.

Analisando-se apenas os níveis e as respostas referentes à Proporção de Serragem é possível observar que o nível central (0) é o que proporciona a máxima tração. Segundo a TAB. 4.7, o fator “(Proporção de Serragem)²” indica que o modelo é quadrático com coeficiente negativo, ou seja, uma parábola com concavidade para baixo, centrada no zero. Analisando-se os níveis de regulação do fator “Proporção de Serragem” em relação à Resistência à Tração, é possível visualizar no gráfico abaixo, a partir de sua linha de tendência, a forma e a inclinação de sua concavidade.

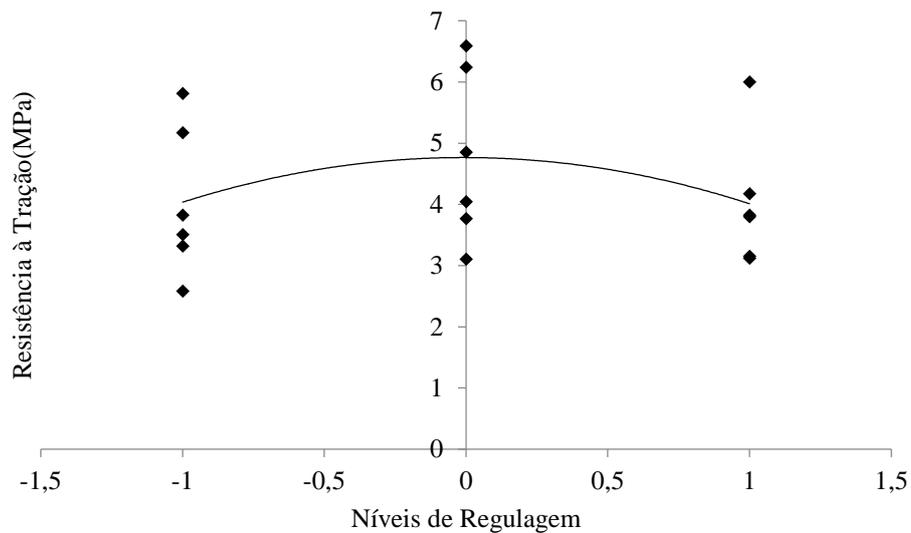


FIG. 4.6 Níveis de regulagem do fator “Proporção de Serragem” correlacionados à resposta de Resistência Máxima à Tração.

Neste mesmo modelo de regressão nota-se que, ao se correlacionar os níveis de regulagem estudados para a o fator “Proporção de Gelatina” e as respostas de Resistência a Tração, seguem uma relação linear, conforme a linha de tendência expressa no gráfico. A união das informações contidas na FIG. 4.6 e na FIG. 4.7 podem ser melhor interpretadas no gráfico de superfície de respostas apresentado na FIG. 4.8.

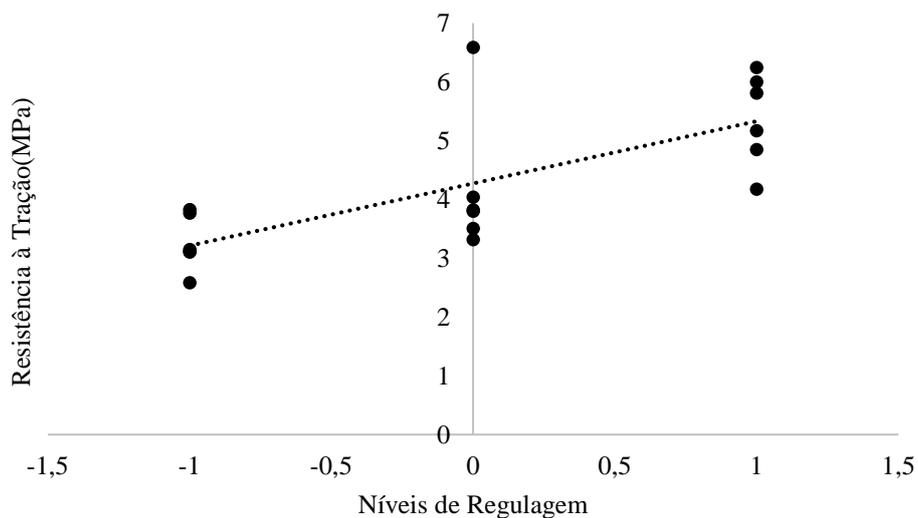


FIG. 4.7 Níveis de regulagem do fator “Proporção de Gelatina” correlacionados à resposta de Resistência à Tração.

4.2.2.3 SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

A partir dos resultados dos ensaios de tração foi possível obter, com o auxílio do *software* Octave®, o gráfico de superfície de respostas, conforme FIG. 4.8.

Neste gráfico é possível notar que enquanto o fator “Proporção de Serragem” segue uma relação quadrática entre os seus fatores, o fator “Proporção de Gelatina” segue uma relação linear. Dessa forma, enquanto a resposta de Resistência à Tração tende a aumentar sempre que mais gelatina é incorporada ao compósito, o mesmo não acontece com a adição ilimitada de fibras vegetais. Isso ocorre pois há um limite crítico de adição de fibras vegetais onde uma fibra vegetal não interaja com as demais fibras de sua vizinhança causando perda da Resistência à Tração.

A interação fibra/fibra é consequência da extrapolação do limite ideal da quantidade de fibra vegetal na matriz polimérica, para o aumento efetivo da resistência à tração. A alta concentração de fibras vegetais reduz drasticamente a distância inter-fibra que passam a interagir entre si, causando o seu rompimento. Um resultado qualitativo importante nos estudos de LI et al., (1995) é que a falha interfacial em cada fibra em uma matriz tem regiões de falhas bem definidas que está correlacionada a suas fibras vizinhas, mesmo quando os intervalos de fibras individuais não estejam no mesmo local. Com isso, as fibras apresentam vários fragmentos correspondentes aos pontos de interação e tais fragmentos de fibras possuem comprimentos menores que uma única fibra íntegra (LI et al., 1995).

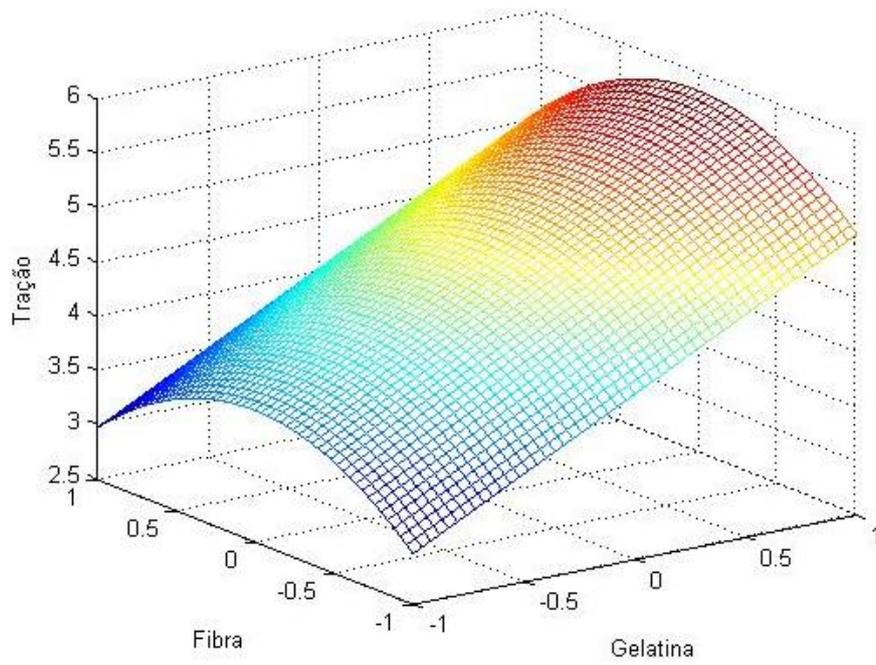


FIG. 4.8 Gráfico de Superfície de Resposta

TAB. 4.7 Regressão linear e ANOVA de todos os fatores.

	Coefficiente	Erro padrão	Stat T	Valor – p	95% inferiores	95% superiores	Inferior 90,0%	Superior 90,0%
Intersecção	4,675722	0,461415	10,13345	3,1E-07	3,670385595	5,68105885	3,853348253	5,498096191
Proporção de Gelatina	1,057667	0,252727	4,185011	0,001265	0,507021118	1,608312215	0,607233893	1,50809944
Proporção de Serragem	-0,0125	0,252727	-0,04946	0,961366	-0,563145549	0,538145549	-0,462932773	0,437932773
(Proporção de Gelatina) ²	0,136667	0,437737	0,312212	0,760238	-0,817079401	1,090412734	-0,643505782	0,916839116
(Proporção de Serragem) ²	-0,74283	0,437737	-1,69699	0,11546	-1,696579401	0,210912734	-1,523005782	0,037339116
Proporção de Gelatina versus Serragem)	-0,08325	0,309527	-0,26896	0,79253	-0,757650312	0,591150312	-0,634915229	0,468415229
ESTATÍSTICA DE REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA								
			R múltiplo	0,794683				
			R ²	0,631521				
			R ² ajustado	0,477989				
			Erro padrão	0,875473				
ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)								
		Graus de Liberdade	Soma de quadrados	Média de quadrados	Valor de F	F de significação		
	Regressão	5	15,76314	3,152628	4,113269	0,020804		
	Resíduo	12	9,197439	0,766453				
	Total	17	24,96058					

TAB. 4.8 Regressão linear e ANOVA dos fatores críticos.

	Coefficiente	Erro padrão	Stat T	Valor – p	95% inferiores	95% superiores	Inferior 90,0%	Superior 90,0%
Intersecção	4,766833	0,321964	14,80549	2,33E-10	4,080583464	5,453083202	4,202414361	5,331252306
Proporção de Gelatina	1,057667	0,227663	4,645758	0,000317	0,572414731	1,542918603	0,658562184	1,456771149
(Proporção de Serragem) ²	-0,74283	0,394324	-1,88382	0,079123	-1,583314341	0,097647674	-1,434102575	-0,051564092
ESTATÍSTICA DE REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA								
			R múltiplo	0,791348				
			R ²	0,626232				
			R ² ajustado	0,576396				
			Erro padrão	0,788647				
ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)								
		Graus de Liberdade	Soma de quadrados	Média de quadrados	Valor de F	F de significação		
	Regressão	2	15,63111	7,815555	12,56592	0,000623		
	Resíduo	15	9,32947	0,621965				
	Total	17	24,96058					

4.2.3 ENSAIO DE RASGAMENTO

As análises e observações para o Ensaio de Rasgamento são as mesmas que as realizadas no item 4.2.2. O que se pode analisar é que os coeficientes de variação de alguns grupos de ensaios também foram altos e podem ser consequência dos mesmos fatores que foram discutidos na análise referente ao Ensaio de Tração. As tabelas do Apêndice D da página 180 apresentam os resultados obtidos nos ensaios de Resistência ao Rasgo realizados nos corpos de prova para a posterior identificação dos fatores críticos à produção e otimização do material em relação a esta resposta. Embora as TAB. 8.69 e TAB. 8.70 estejam incluídas nas tabelas desse Apêndice elas pertencem aos ensaios de validação realizados nos dois compósitos já otimizado.

4.2.3.1 ANÁLISES ESTATÍSTICAS DE TODOS OS FATORES ENVOLVIDOS

Ao se realizar as análises estatísticas de regressão linear e ANOVA entre as médias aritméticas de cada tratamento, é possível observar na TAB. 4.10 que apenas o fator “Proporção de Gelatina” foi significativo (Valor – p: 0,007213) no intervalo de confiança de 90%. Como esperado, a adição de fibras pouco influenciaria no aumento da Resistência ao Rasgo uma vez que esta resposta é drasticamente alterada apenas pelo reforço de ligações químicas, como comentado no item 4.1.3.

4.2.3.1.1 RESÍDUOS DA REGRESSÃO LINEAR DE TODOS OS FATORES ENVOLVIDOS

Na TAB. 4.9 é possível verificar o desvio entre os valores previstos para a Resistência ao Rasgo e os valores experimentais da Resistência ao Rasgo, a partir da EQ. 4.1:

$$\text{Resíduos} = Y - Y'$$

Onde:

Y: Resistência ao Rasgo Experimental

Y': Resistência ao Rasgo Prevista

Da mesma forma que no item 4.2.2.1.1, a violação das suposições das respostas mecânicas referente à resistência ao rasgo pode produzir instabilidade no modelo. Entretanto, como o tamanho da amostra é grande em comparação ao número de fatores no modelo de regressão da TAB. 4.10, onde somente os fatores críticos são estudados, o efeito de dependência entre os resíduos é relativamente sem importância e foi ignorado. Por isso, esta análise referente à TAB. 4.11 foi ignorada do modelo de regressão.

TAB. 4.9 Resíduos do modelo de regressão referentes ao Ensaio de Rasgamento.

Observação	Resistencia ao Rasgo Experimental	Resistência ao Rasgo Prevista	Resíduos
1	1,906	1,662583	0,243417
2	2,052	1,9215	0,1305
3	2,225	2,153917	0,071083
4	1,64	1,720333	-0,08033
5	2,165	1,906	0,259
6	2,24	2,065167	0,174833
7	1,62	1,675083	-0,05508
8	1,812	1,7875	0,0245
9	1,855	1,873417	-0,01842
10	1,636	1,662583	-0,02658
11	1,596	1,9215	-0,3255
12	2,061	2,153917	-0,09292
13	1,483	1,720333	-0,23733
14	1,805	1,906	-0,101
15	2,05	2,065167	-0,01517
16	1,831	1,675083	0,155917
17	1,8	1,7875	0,0125
18	1,754	1,873417	-0,11942

4.2.3.2 ANÁLISES ESTATÍSTICAS DOS FATORES CRÍTICOS AO RASGAMENTO

A nova regressão linear e ANOVA da TAB. 4.11 mostra que no modelo de regressão mais ajustado o fator “Proporção de Gelatina” assumiu o (Valor – p: 0,004346372). Dessa forma, pode-se notar que, não existe uma relação quadrática, mas apenas linear deste único fator em relação a Resistência ao Rasgo. Assim, quanto maior a Proporção de Gelatina maior a

Resistência ao Rasgo. Isso é possível de se notar no gráfico da FIG. 4.9 os níveis de regulagem do fator “Proporção de Gelatina” e a Resistência ao Rasgo.

Entretanto, devido às variações entre as replicatas, o modelo não foi considerado muito bom pela regressão linear, pois o R^2 (0,407682904) e o R^2 ajustado (0,370663086) são baixos.

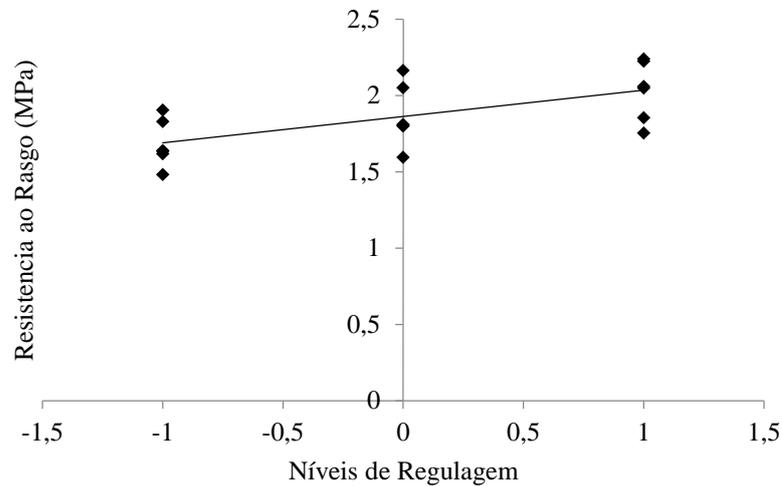


FIG. 4.9 Níveis de regulagem do fator “Proporção de Gelatina” correlacionados à resposta de Resistência ao Rasgo.

O rasgamento é influenciado pelo aumento da força das ligações químicas. Isoladamente, a gelatina possui propriedades mecânicas pobres. Suas propriedades podem ser melhoradas a partir da indução de orientação segmentar pela adição de glutaraldeído à gelatina que induz ligações cruzadas entre grupos amino livres dos aminoácidos e grupos aldeído do glutaraldeído. (BIGI et al., 2001; RIQUELME et al., 2015)

Devido ao apelo ambiental e sustentável desta pesquisa, o glutaraldeído não foi utilizado como agente de reticulação devido à sua alta toxicidade (BIGI et al., 2001). Portanto, era esperado que a Resistência ao Rasgo apresentasse uma melhora pouco significativa com a adição de fibras vegetais.

TAB. 4.10 Regressão linear e ANOVA de todos os fatores.

	Coeficiente	Erro padrão	Stat T	Valor – p	95% inferiores	95% superiores	Inferior 90,0%	Superior 90,0%
Intersecção	1,906	0,097442	19,56028	1,81E-10	1,693691315	2,118308685	1,732329678	2,079670322
Proporção de Gelatina	0,172417	0,053371	3,230508	0,007213	0,056130411	0,288702923	0,077293514	0,26753982
Proporção de Serragem	-0,067	0,053371	-1,25535	0,233246	-0,183286256	0,049286256	-0,162123153	0,028123153
(Proporção de Gelatina) ²	-0,01325	0,092442	-0,14333	0,888406	-0,214663704	0,188163704	-0,178008134	0,151508134
(Proporção de Serragem) ²	-0,0515	0,092442	-0,55711	0,587695	-0,252913704	0,149913704	-0,216258134	0,113258134
Proporção de Gelatina versus Serragem)	-0,07325	0,065366	-1,12061	0,284381	-0,215670996	0,069170996	-0,189751594	0,043251594
ESTATÍSTICA DE REGRESSÃO								
			R múltiplo	0,728854				
			R ²	0,531227				
			R ² ajustado	0,335906				
			Erro padrão	0,184884				
ANÁLISE DE VARIÂNCIA								
		Graus de Liberdade	Soma de quadrados	Média de quadrados	Valor de F	F de significação		
	Regressão	5	0,464834	0,092967	2,719754	0,072238		
	Resíduo	12	0,410185	0,034182				
	Total	17	0,875019					

TAB. 4.11 Regressão linear e ANOVA dos fatores críticos.

	Coefficiente	Erro padrão	Stat T	Valor – p	95% inferiores	95% superiores	Inferior 90,0%	Superior 90,0%
Intersecção	1,862833	0,042422	43,91213	4,15E-18	1,772903049	1,952763617	1,788769735	1,936896932
Proporção de Gelatina	0,172417	0,051956	3,318517	0,004346	0,062275013	0,282558321	0,081707654	0,263125679
ESTATÍSTICA DE REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA								
			R múltiplo	0,638501				
			R ²	0,407683				
			R ² ajustado	0,370663				
			Erro padrão	0,179981				
ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)								
		Graus de Liberdade	Soma de quadrados	Média de quadrados	Valor de F	F de significação		
	Regressão	1	0,35673	0,35673	11,01256	0,004346		
	Resíduo	16	0,518288	0,032393				
	Total	17	0,875019					

4.2.4 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO *versus* RESISTÊNCIA AO RASGO

Correlacionando os valores das tabelas do item 4.2.2.2 e do item 4.2.3.2 é possível se verificar que existe uma relação linear entre a Resistência à Tração e a Resistência ao Rasgo com um alto R^2 (0,9551). Este valor não é o mesmo que o valor apresentado na TAB. 4.12 pois este valor avalia somente a correlação entre as respostas de tração e rasgamento. Dessa forma, maiores valores de Resistência à Tração estão relacionados a maiores valores de Resistência ao Rasgo, conforme a FIG. 4.10.

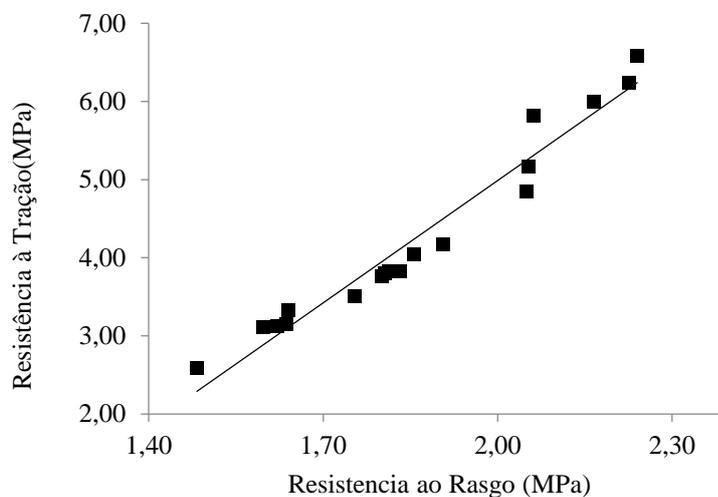


FIG. 4.10 Resistência à Tração *versus* Resistência ao Rasgo.

De fato, o modelo explica a Resistência à Tração em função da Resistência ao Rasgo 99,86 % de certeza, ou seja, $1 - 0,0014$.

TAB. 4.12 Regressão linear e ANOVA da Resistência à Tração *versus* Resistência ao Rasgo.

	Coefficiente	Erro padrão	Stat T	Valor – p	95% inferiores	95% superiores	Inferior 90,0%	Superior 90,0%
Interseção	-2,622203605	1,805978264	-1,451957456	0,165840531	-6,450706472	1,206299261	-5,775231563	0,530824352
Variável X 1	3,700714709	0,962759218	3,843863179	0,001433757	1,659756354	5,741673063	2,019849113	5,381580304
ESTATÍSTICA DE REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA								
			R múltiplo	0,692894135				
			R ²	0,480102282				
			R ² ajustado	0,447608675				
			Erro padrão	0,900588305				
ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)								
		Graus de Liberdade	Soma de quadrados	Média de quadrados	Valor de F	F de significação		
	Regressão	1	11,98363155	11,98363155	14,77528414	0,001433757		
	Resíduo	16	12,97694873	0,811059296				
	Total	17	24,96058028					

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO VALIDADO

Os compósitos produzidos com os resíduos de cápsulas farmacêuticas foram denominados de F1 e os compósitos produzidos com gelatina bovina pura foram denominados de F2, que foi produzido para ser tomado como referência na comparação dos resultados obtidos com o material produzido apenas com resíduos. Os filmes denominados de F1 e F2 estão representados na FIG. 3.2.

4.3.1 DIMENSIONAMENTO DO COMPÓSITO

Após a secagem dos filmes poliméricos seu comprimento e largura foram dimensionados com auxílio de uma régua e a sua espessura dimensionada com o auxílio de um paquímetro digital. Como mencionado no item 3.8, as dimensões do molde de silicone utilizados são de 16 x 13 x 0,3 cm, resultado em um volume de 62,4 cm³. As medidas médias dos filmes foram de 15 x 12 x 0,13 cm resultando em um volume médio de 23,4 cm³. Após a secagem, houve uma perda de, aproximadamente 38% cm³. Essa perda de volume corresponde à perda de água por evaporação e à contração das cadeias de na tentativa de retomada da estrutura de tripla hélice (BIGI et al., 2001).

4.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

4.3.2.1 SUPERFÍCIES

4.3.2.1.1 SUPERIORES E INFERIORES DO F1

As micrografias superficiais da face superior do F1 apresentam buracos de, aproximadamente 110,70 µm de diâmetro, conforme a FIG. 4.11. Esses diâmetros foram obtidos considerando-se os buracos presentes no campo de aumento de 200 vezes como circunferências de diâmetro d. Pode-se notar pela imagem do aumento de 40 vezes que estes buracos não estão uniformemente distribuídos ao longo do material, tampouco apresentam bordas uniformes. Suas bordas são assimétricas e a maioria dos buracos apresenta conexões gelatinosas que se iniciam e findam em dois pontos distintos dessa seção cônica.

Sendo a gelatina um hidrocolóide termorreversível por arrefecimento, a tentativa de retomada da estrutura de tripla hélice do colágeno (BIGI et al., 2001) aprisiona em sua estrutura a água e a serragem, componentes do compósito. Esses buracos possivelmente são decorrentes de uma contração acentuada do filme quando o material começa a perder a água de sua estrutura devido à temperatura exposta de, aproximadamente, 50 °C. Possivelmente, próximo à temperatura de transição vítrea, ainda ocorre a perda de água oclusa na estrutura da proteína, ocasionando assim uma contração do filme.

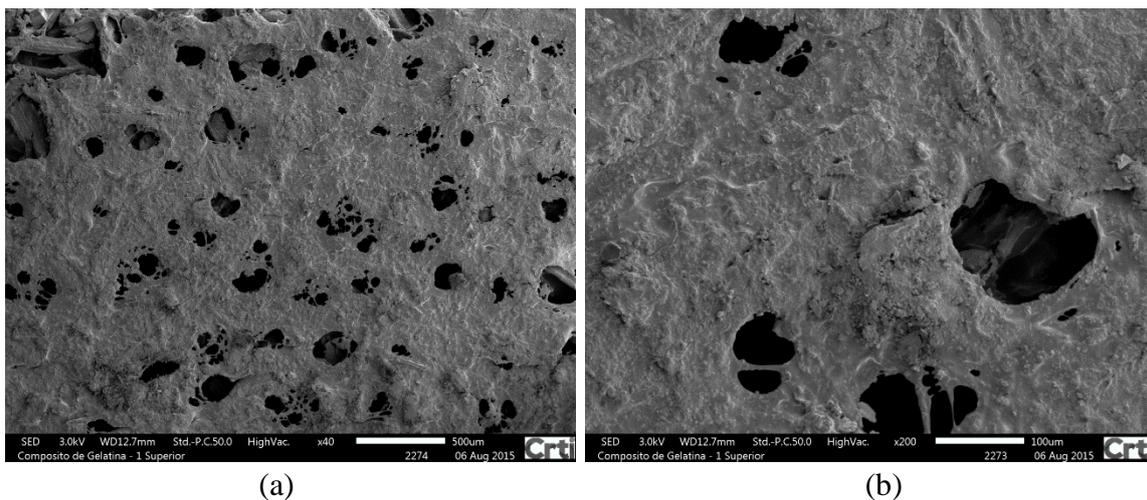


FIG. 4.11 MEV da superfície superior de F1. Aumento (a) 40x, (b) 200x.

Como na complexa rede tridimensional formada pela gelatina existem milhares de fibras aprisionadas, a contração do filme não ocorre de forma homogênea, mas o conteúdo gelatinoso tende a ser deslocar por entre as fibras, ou seja, pelas microrregiões onde só existe conteúdo gelatinoso, causando o aparecimento dos buracos de bordas irregulares com conexões gelatinosas. Esses poros, possivelmente contribuem como concentradores de tensão durante os ensaios mecânicos gerando falhas abaixo da tensão que suportariam caso não estivessem presentes na microestrutura.

Diferentemente da face superior, a face inferior de F2 apresenta buracos rasos com um diâmetro médio de 66,83 μm e com bordas homogêneas. Estando essa face em contato direto com o fundo do molde, não era de se esperar a formação de bolhas nesta superfície em consequência à contração do material gelatinoso. Entretanto, há de se ressaltar que, de acordo com o item 2.4.2, os resíduos de aparas farmacêuticas apresentam em sua composição, além de vários outros componentes, o Lauril Sulfato de Sódio (LSS). Segundo a literatura técnica

(BATISTUZZO, 2006), o LSS (N° CAS: 151 - 21 - 3), é um produto que excelente capacidade para formação de espumas. No setor farmacêutico, o LSS é utilizado como um agente molhante. Este tipo de substância diminui a tensão superficial na interface sólido/líquido, diminuindo o ângulo de contato entre a água e as partículas sólidas e, conseqüentemente, aumentando a molhabilidade das partículas (ANVISA, 2012).

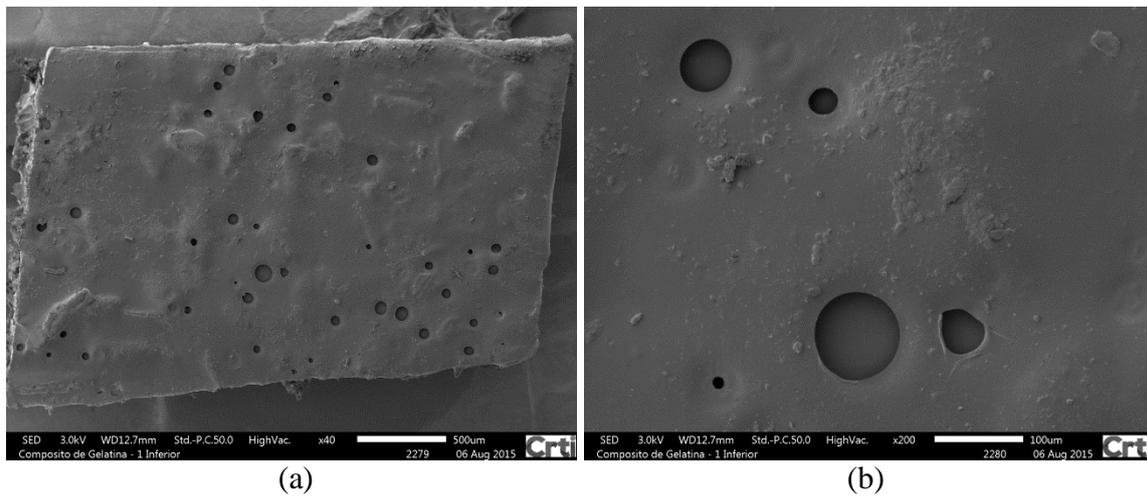


FIG. 4.12 MEV da superfície inferior de F1. Aumento (a) 40x, (b) 200x.

Possivelmente, as bolhas de ar produzidas pelo LSS, durante o turbilhonamento do hidrocolóide durante sua transferência do Béquer para o molde de silicone, ficaram aprisionadas no fundo do compósito gerando esses buracos como visto na FIG. 4.12.

Segundo Neves (2006), bolhas de tamanhos diferentes sobem em líquidos viscosos com velocidades diferentes devido às leis do movimento de Newton, resultante das forças de atrito e viscoso, sendo que as bolhas maiores são mais rápidas em relação às bolhas pequenas. Além disso, a velocidade de cada bolha parece ser sempre a mesma durante toda sua trajetória. Em seu trabalho, com o propósito de estimar como a velocidade das bolhas variava com o tempo, admitindo que a dependência da força de resistência seja válida desde o início do movimento, foi possível a obtenção da equação que podemos aplicar a este trabalho.

$$\frac{dv}{dt} = \frac{\rho_s}{\rho_{ar}} g - \frac{b}{\rho_{ar} \frac{4}{3} \pi R^3} v^{1,7} \quad (\text{EQ. 4.3})$$

Onde:

$\frac{dv}{dt}$ deslocamento da bolha em função do tempo

ρ_s densidade do fluido

ρ_{ar} densidade do ar

g aceleração da gravidade

b constante

R raio da bolha

v velocidade da bolha

Segundo essa equação, o que pode se observar é que quanto maior é a bolha, maior é a sua velocidade de subida. Com base nessas informações é possível interpretar que as bolhas menores demoram muito mais tempo para subirem à superfície. Como o hidrocolóide gelatinoso foi manipulado durante todo o tempo em uma sala refrigerada, o tempo para que a gelatina retomasse a sua estrutura terciária foi muito menor que o tempo necessário às bolhas menores chegarem à superfície e, com isso, ficaram aprisionadas na estrutura do material, causando esses buracos característicos de bolhas de ar aprisionadas no fundo do molde. Possivelmente, essas bolhas não se formariam caso à esta superfície também fosse borrifado o álcool 95%, como dito no item 3.8.

4.3.2.1.2 SUPERIORES E INFERIORES DO F2

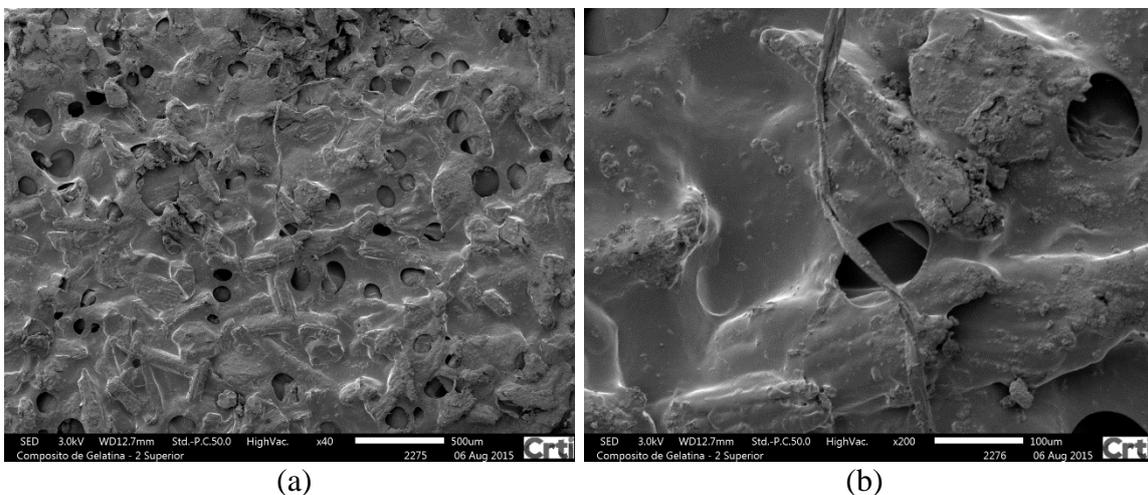


FIG. 4.13 MEV da superfície superior de F2. Aumento (a) 40x, (b) 200x.

As micrografias da face superior do F2 também apresentam buracos em sua superfície, característicos da retomada da estrutura terciária da gelatina. Esses buracos apresentam diâmetro de, aproximadamente, 116,52 μm e possuem bordas um pouco mais homogêneas que as apresentadas no F1, conforme FIG. 4.13.

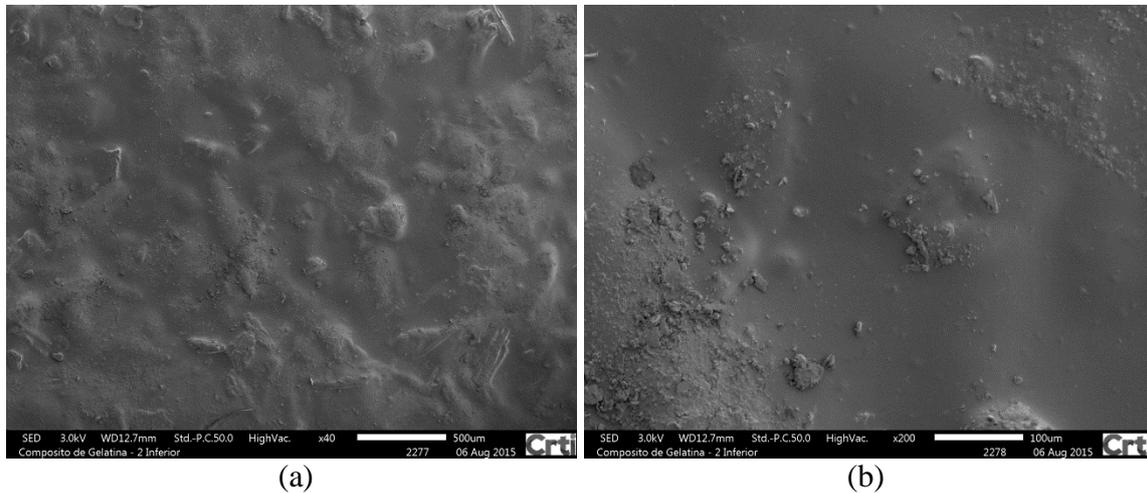


FIG. 4.14 MEV da superfície inferior de F2. Aumento (a) 40x, (b) 200x.

A grande diferença de superfícies entre o F1 e o F2 está em suas superfícies inferiores. O fato do compósito F2 não ter LSS em sua composição propiciou a não formação de bolhas nessa superfície, como apresentado na

FIG. 4.14. A superfície inferior se mostra lisa, com relevo acidentado em virtude da deposição das fibras no fundo do molde, entretanto, sem buracos provenientes da formação de bolhas de ar.

4.3.2.2 REGIÃO DE FRATURA

4.3.2.2.1 ENSAIO DE TRAÇÃO

De acordo com o gráfico de superfície de resposta da FIG. 4.8, as melhores respostas de Resistência à Tração são obtidas nos arredores do nível de regulagem intermediário (0) do fator “Proporção de Serragem” e nos arredores do nível de regulagem superior (+1) do fator “Proporção de Gelatina”. Os corpos de prova que contém ao mesmo tempo, devido às combinações aleatórias entre níveis e fatores, o nível de regulagem intermediário do fator

“Proporção de Serragem” e o nível de regulagem superior do fator “Proporção de Gelatina” são os corpos de prova retirados do filme correspondente ao tratamento 6, de acordo com a TAB. 3.5. A região de fratura correspondente aos ensaios de tração realizados neste tratamento está apresentada na FIG. 4.20.

Em relação ao fator “Proporção de Serragem”, os três primeiros tratamentos do *DOE* Completo são constituídos pelo nível de regulagem inferior (-1), de acordo com a TAB. 3.5. Esses tratamentos correspondem, respectivamente, às FIG. 4.15, FIG. 4.16 e FIG. 4.17. O que se pode notar no campo de imagem dessas micrografias é que, nessas regiões de fratura, é possível notar regiões do material bem distintas contendo apenas gelatina. Possivelmente isso está relacionado à quantidade de fibras insuficiente para o preenchimento efetivo da matriz polimérica. Aliado a isso, nota-se que as fibras tendem a não se dispersar de forma homogênea pelo material, tendo tropismo de aglomeração em sua parte inferior, o que possivelmente pode estar relacionado à densidade das fibras que, conseqüentemente, tiveram uma taxa de sedimentação em um tempo inferior à retomada da estrutura terciária da gelatina e o aprisionamento das fibras por toda região da matriz gelatinosa.

Na FIG. 4.15, ao contrário das FIG. 4.16 e FIG. 4.17 que possuem o mesmo nível de regulagem e alteram apenas o fator “Proporção de Gelatina” existem um número maior de regiões enegrecidas muito semelhantes a buracos que, provavelmente, podem estar relacionadas ao sacamento (*pull-out*) de algumas fibras da matriz polimérica. Também é possível notar que, à medida que a quantidade de gelatina aumenta entre os tratamentos, a quantidade de buracos tende a diminuir, reforçando a ideia de que esses buracos podem estar relacionados a valores de Resistência à Tração mais baixos. Isso está de acordo com o gráfico de superfície de respostas da FIG. 4.8 que indica que as melhores respostas relacionadas ao Ensaio de Tração são obtidas em níveis superiores do fator “Proporção de Gelatina”.

As FIG. 4.18, FIG. 4.19 e FIG. 4.20 correspondem, respectivamente ao tratamento 4, 5 e 6 da TAB. 2 5 e esses três tratamentos compartilham o nível intermediário de regulagem (0) do fator “Proporção de Serragem”. Como demonstrado pelo gráfico de superfície de repostas, as melhores respostas de tração são obtidas nos arredores desse fator. A característica mais pertinente destes tratamentos é que não é possível visualizar uma região distinta de sedimentação de fibras. É possível observar que as fibras vegetais se distribuem uniformemente por toda a matriz. Conforme apresentado no item 2.1.1.1, Callister JR. e Rethwisch. (2013) diz que, a distribuição homogênea das fibras vegetais é um fator muito importante para o aumento da resistência de materiais compósitos. Da mesma forma que discutido para os três primeiros

tratamentos, esses tratamentos também possuem diminuir os buracos provocados na matriz à medida que a quantidade de matriz gelatinosa aumenta indicando a formação mais eficiente de uma interface fibras/matriz.

As FIG. 4.21, FIG. 4.22 e FIG. 4.23 que correspondem, respectivamente ao tratamento 7, 8 e 9 da TAB. 2.5 e esses três tratamentos compartilham o nível superior de regulagem (+1) do fator “Proporção de Serragem”. O que se nota nessas micrografias é que há um abarrotamento de vários feixes de fibras. De acordo com o gráfico de superfície de respostas, há um declínio da resposta de Resistência à Tração à medida que se caminha em direção ao nível superior. Provavelmente essa perda de resistência pelo material se deve à interação fibra/fibra, onde uma fibra interage com outra fibra fraturando-a e produzindo fragmentos de fibras menores (LI et al., 1995).

No campo das imagens das figuras mencionadas, pode-se notar claramente a grande densidade de fibras e uma quantidade de fragmentos atípicos às micrografias das fibras da FIG. 4.1 (figura (a)) e FIG. 4.5. Dessa forma, as conclusões a respeito das regiões de fratura estão de acordo à pesquisa de Li et al., (1995) onde constatou que a extrapolação do limite crítico do volume de fibras provoca a interação fibra/fibra, perda de resistência do material.

As FIG. 4.24 e FIG. 4.25 correspondem à região de fratura do compósito F1 e F2, respectivamente. O compósito F1 corresponde à validação do método e o compósito F2 foi produzido afim da obtenção de métodos comparativos entre um material produzido só com resíduos e outro com gelatina bovina pura. O que pode se notar é que a micrografia do compósito F1 possui muito mais buracos em sua matriz em relação à micrografia do compósito F2.

Dessa forma, o que se pode concluir é existe algo presente em F1 (que representa as melhores condições experimentais da TAB. 3.5 confirmadas pelo gráfico de superfície de respostas) e ausente em F2 que provoque essa grande diferença. Sendo assim, o constituinte químico mais provável de provocar a grande diferença entre as micrografias e os resultados mecânicos da TAB. 8.49 e da TAB. 8.50 é o LSS. De acordo com essas tabelas é possível notar que o compósito F2 foi 58% mais resistente à tração que o compósito F1. Muito provavelmente o compósito F2 apresenta uma maior Resistência à Tração por possuir menos buracos em sua estrutura que agem como concentradores de tensão.

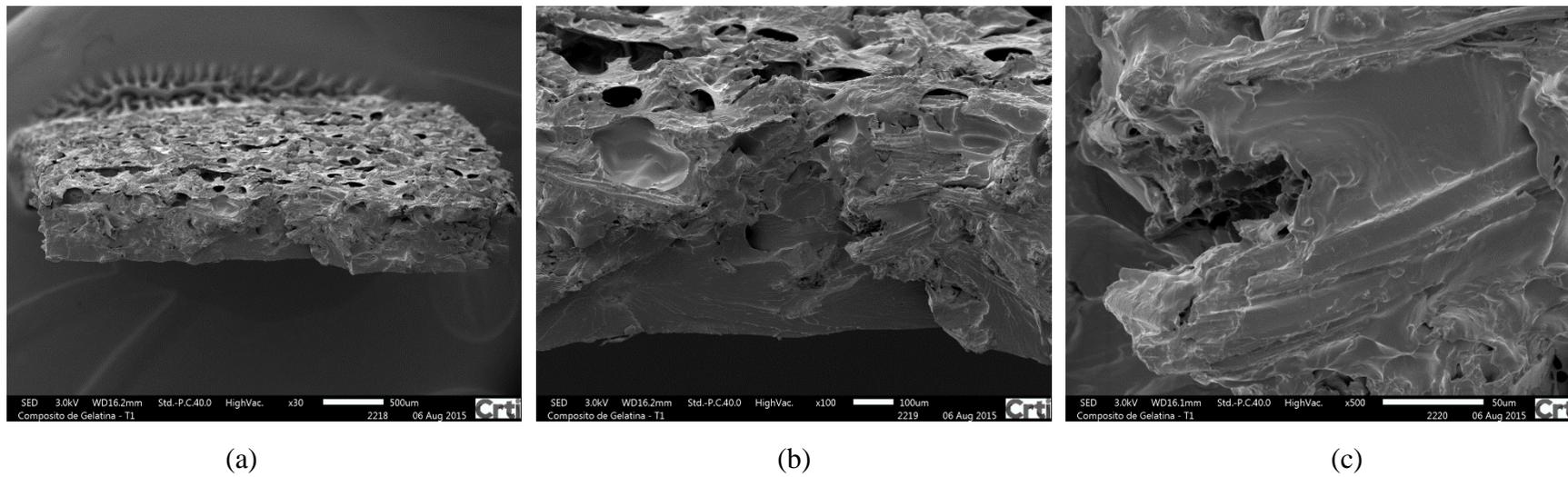


FIG. 4.15 MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 1. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).

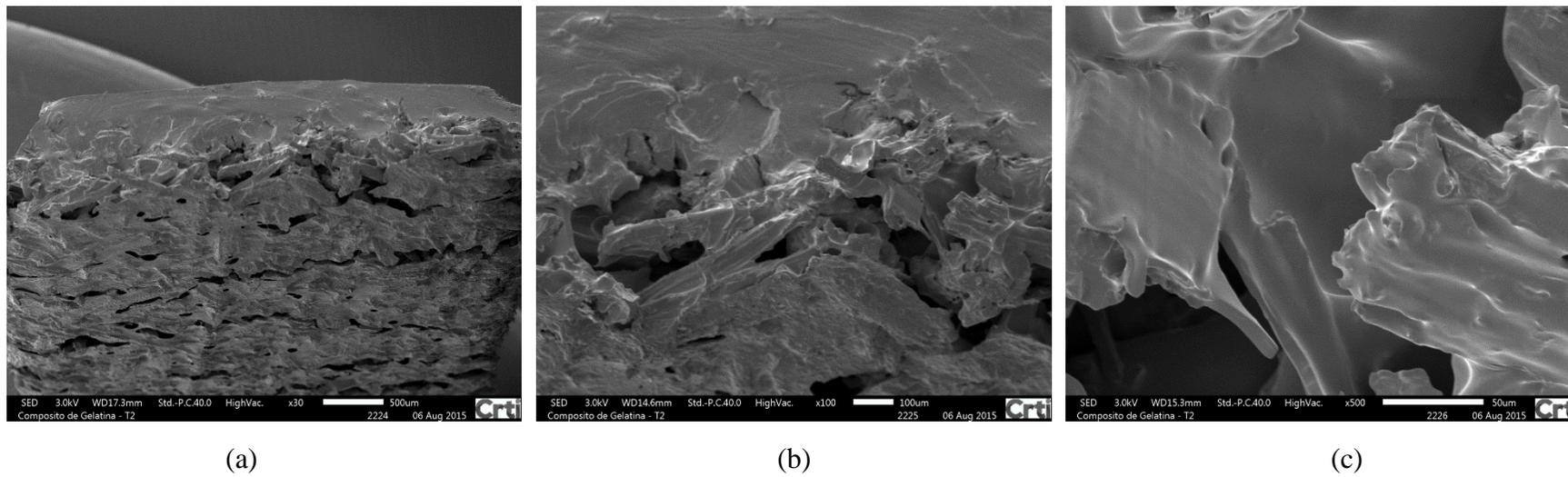


FIG. 4.16 MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 2. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).

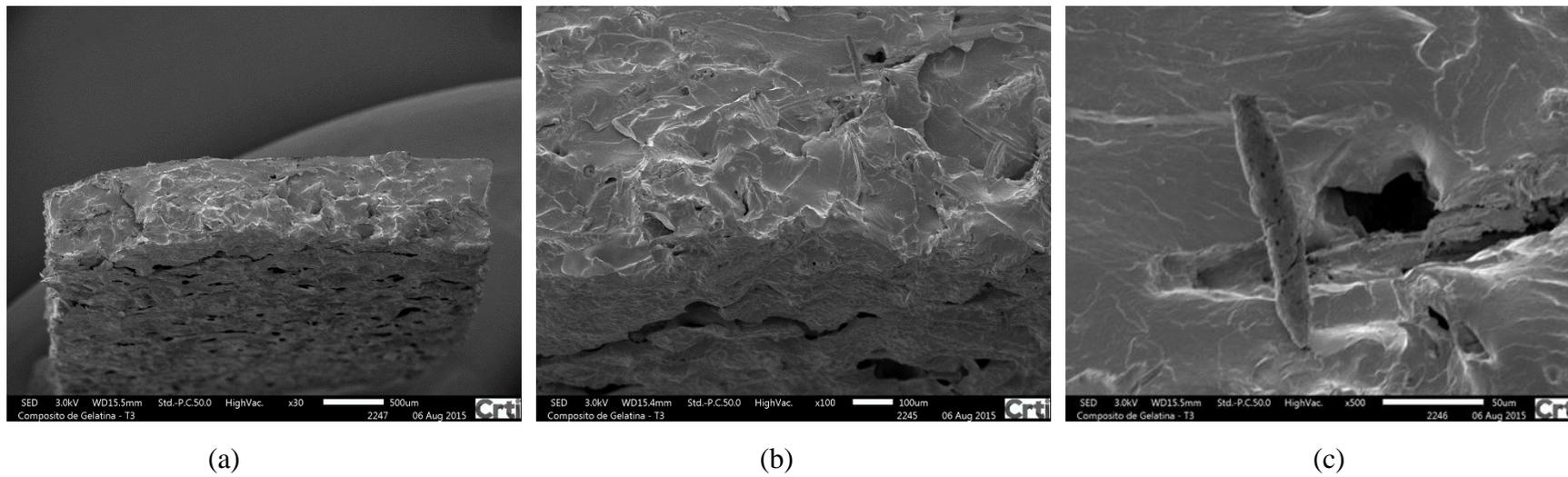
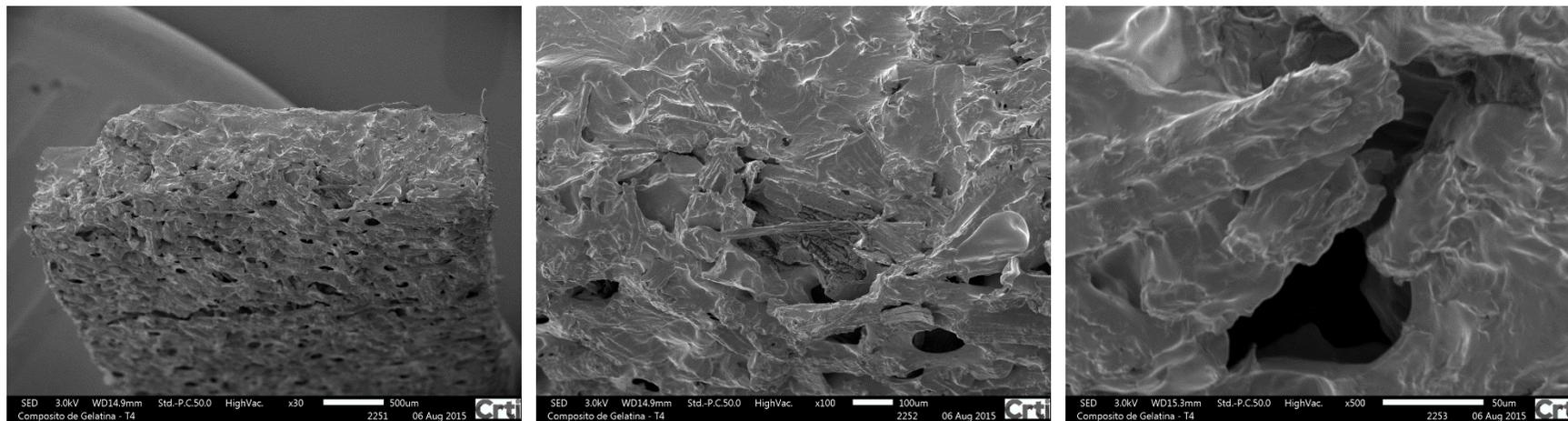


FIG. 4.17 MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 3. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).



(a)

(b)

(c)

FIG. 4.18 MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 4. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).

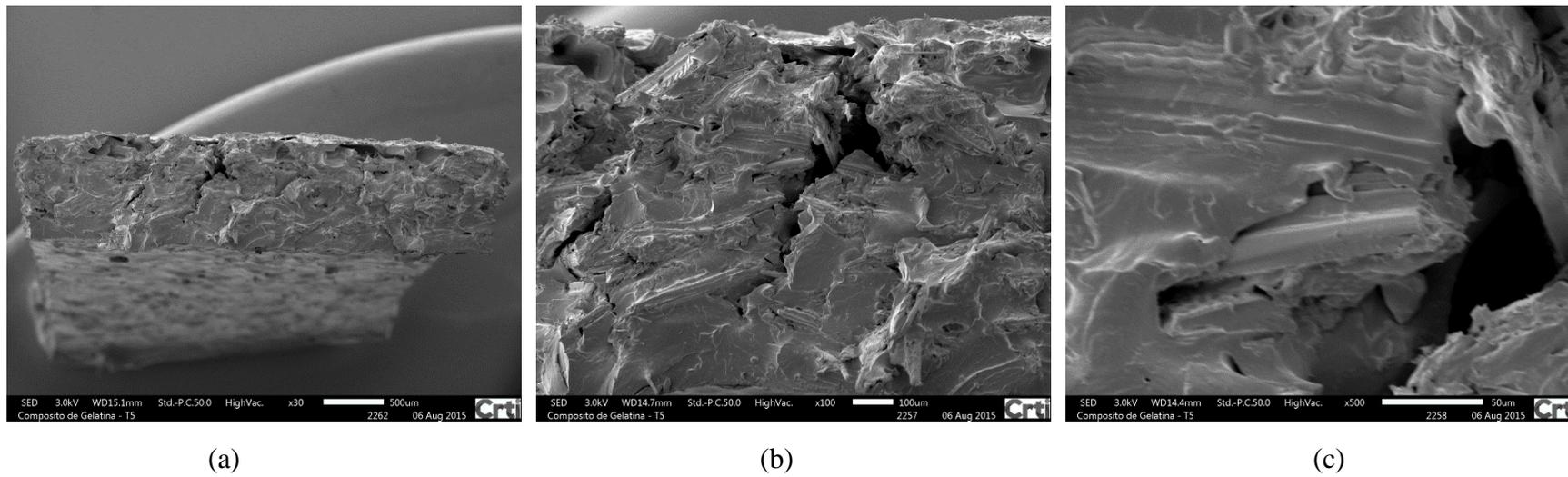


FIG. 4.19 MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 5. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).

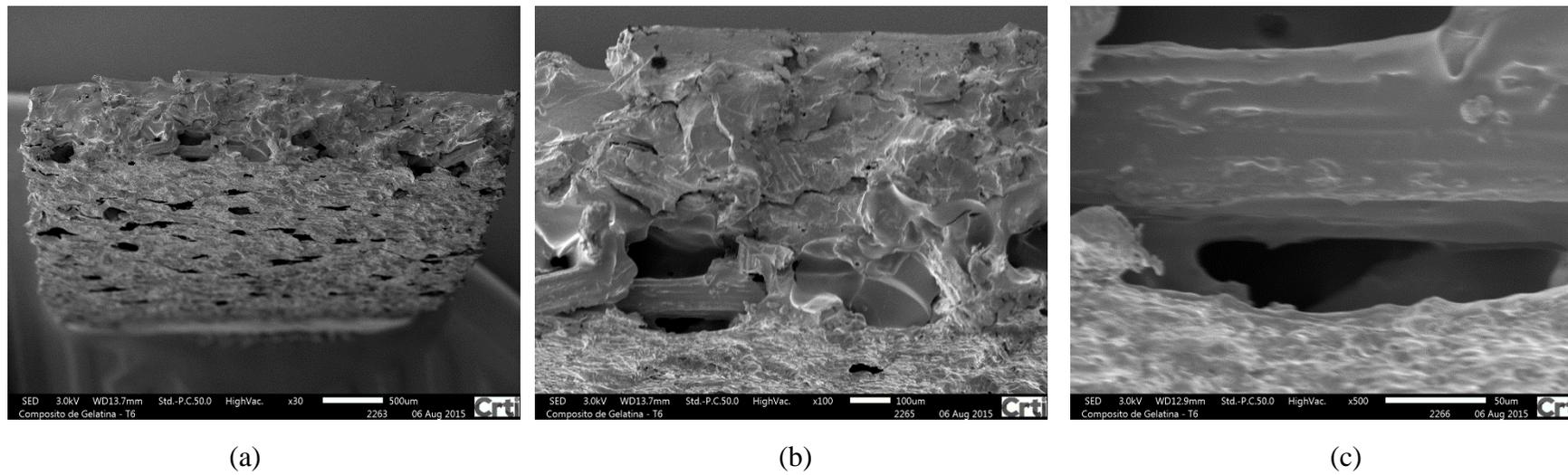


FIG. 4.20 MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 6. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).

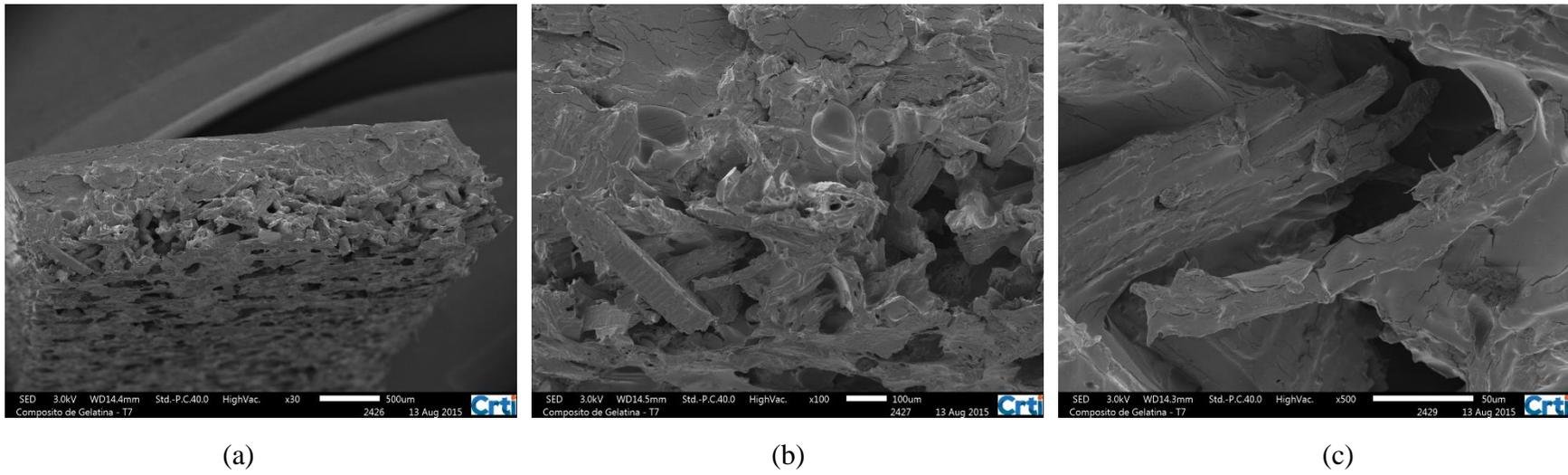
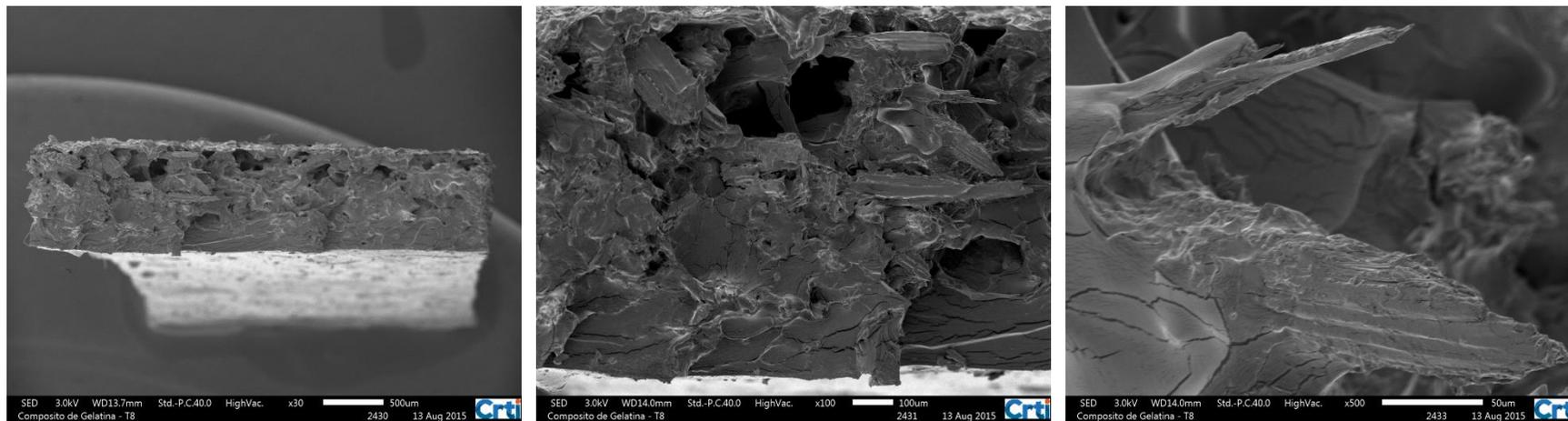


FIG. 4.21 MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 7. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).



(a)

(b)

(c)

FIG. 4.22 MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 8. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).

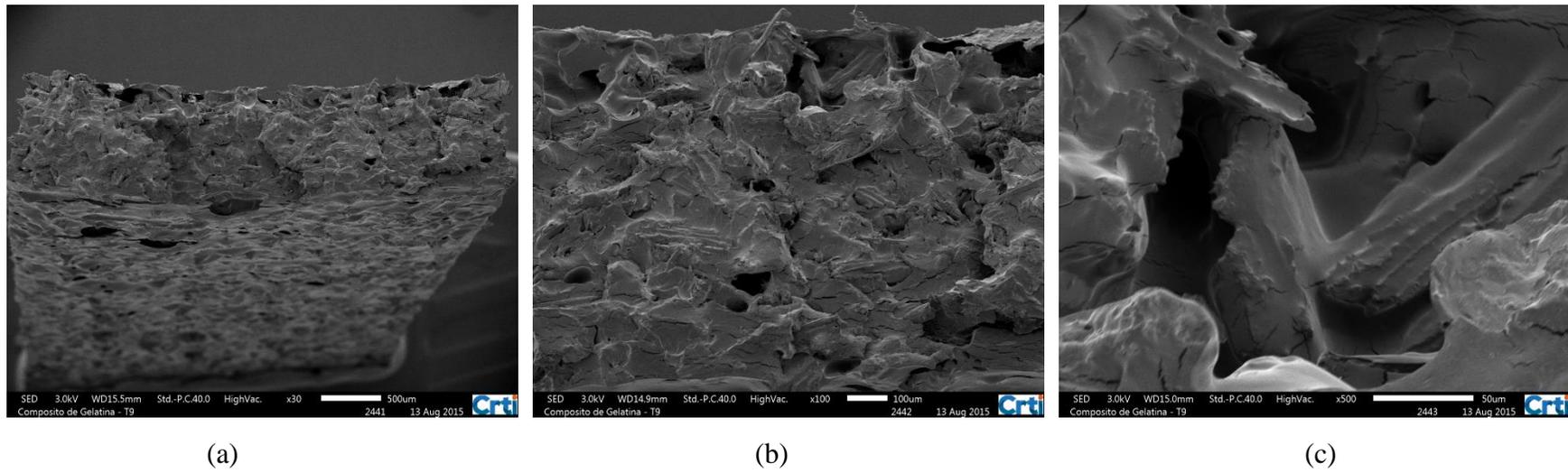


FIG. 4.23 MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 9. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).

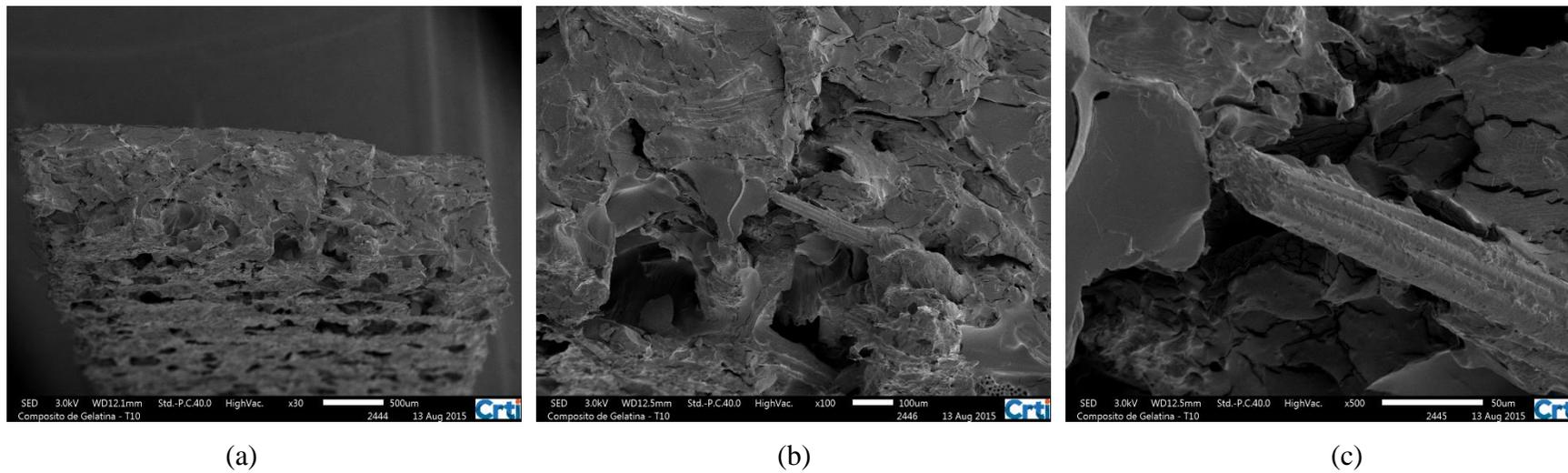


FIG. 4.24 MEV da região de fratura correspondente ao compósito F1. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).

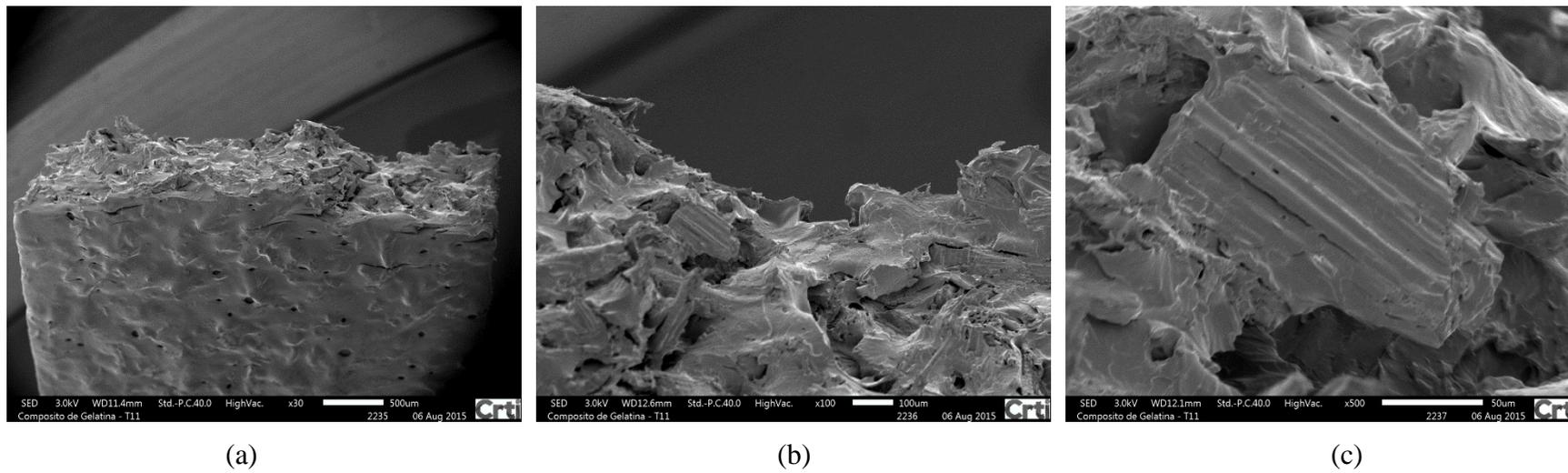


FIG. 4.25 MEV da região de fratura correspondente ao compósito F2. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).

4.3.2.2.2 ENSAIO DE RASGAMENTO

De acordo com a regressão linear da TAB. 4.10 apenas o fator “Proporção de Gelatina” provoca efeitos estatisticamente significativos na Resistência ao Rasgo. Isso provavelmente pode estar relacionado à forma que a fratura tende a se propagar; por entre as fibras, contornando-as.

As demais observações, feitas para o Ensaio de Tração, são praticamente idênticas. Pode-se notar nas FIG. 4.35 e FIG. 4.36 correspondentes, respectivamente ao compósito F1 e F2 que, embora não apresentaram diferenças significativas no campo das imagens existe um maior número de buracos na matriz do material, o que pode estar relacionado à presença de LSS no compósito F1.

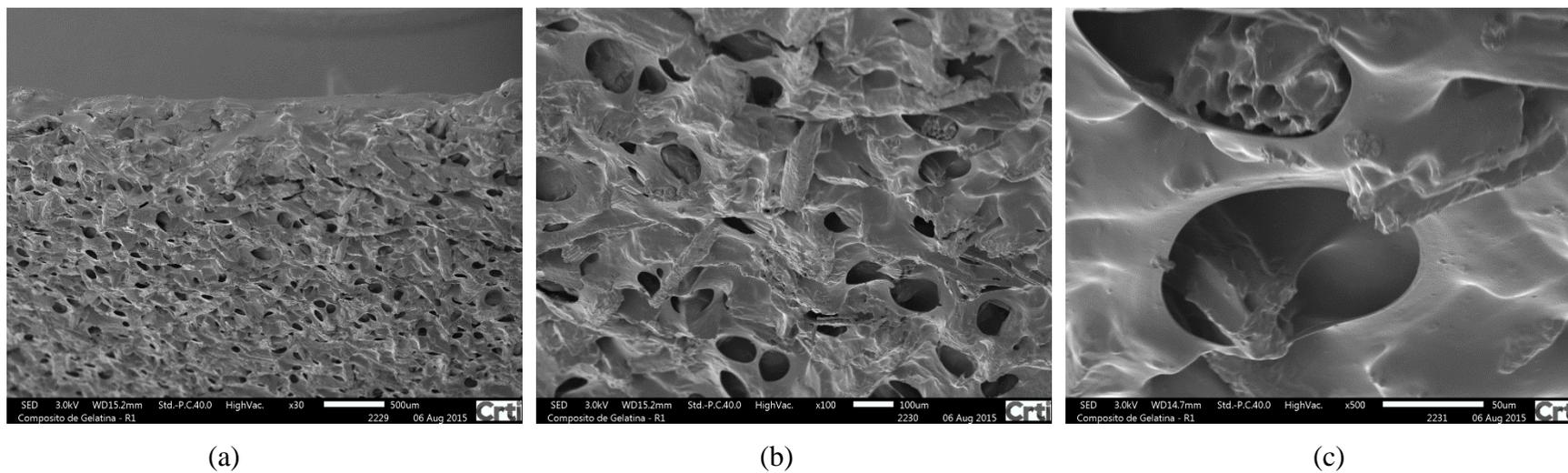


FIG. 4.26 MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 1. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).

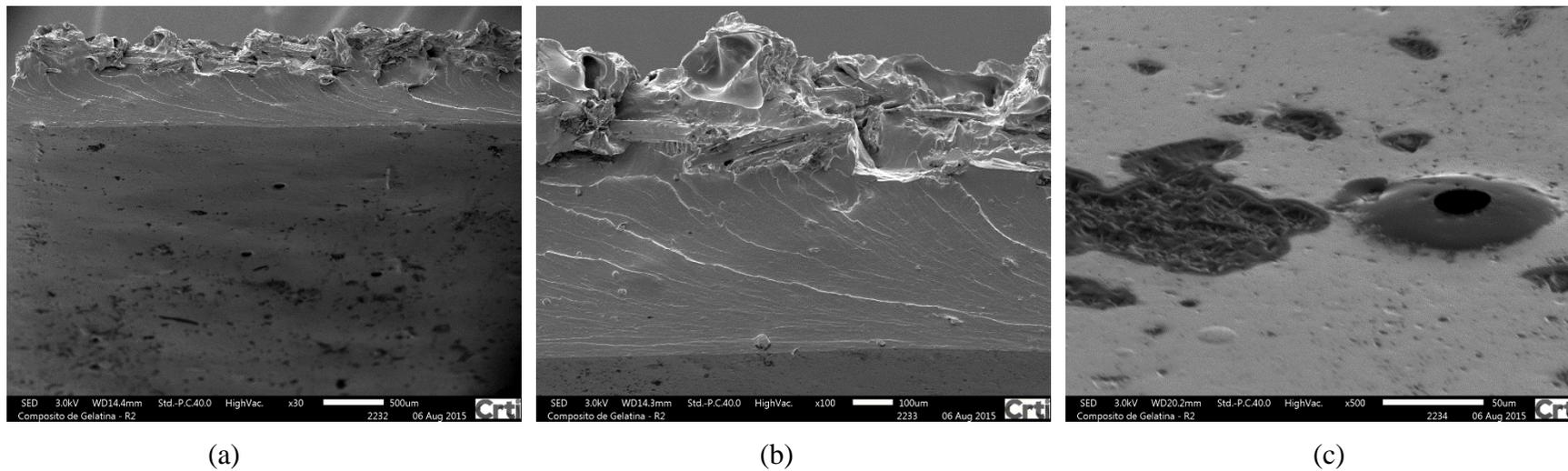


FIG. 4.27 MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 2. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).

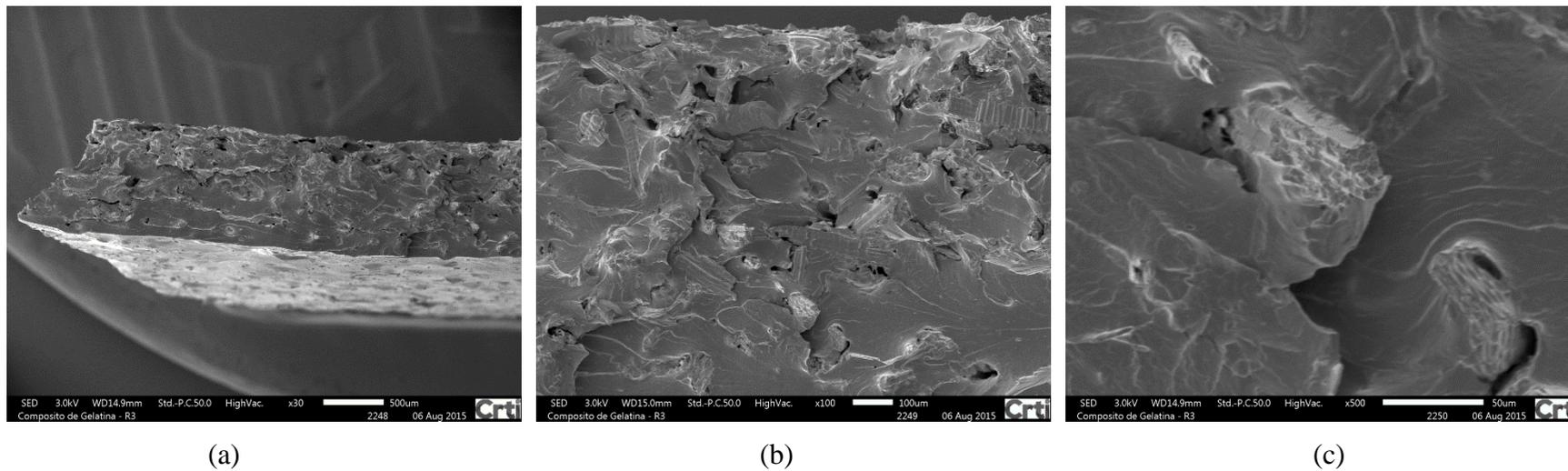


FIG. 4.28 MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 3. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).

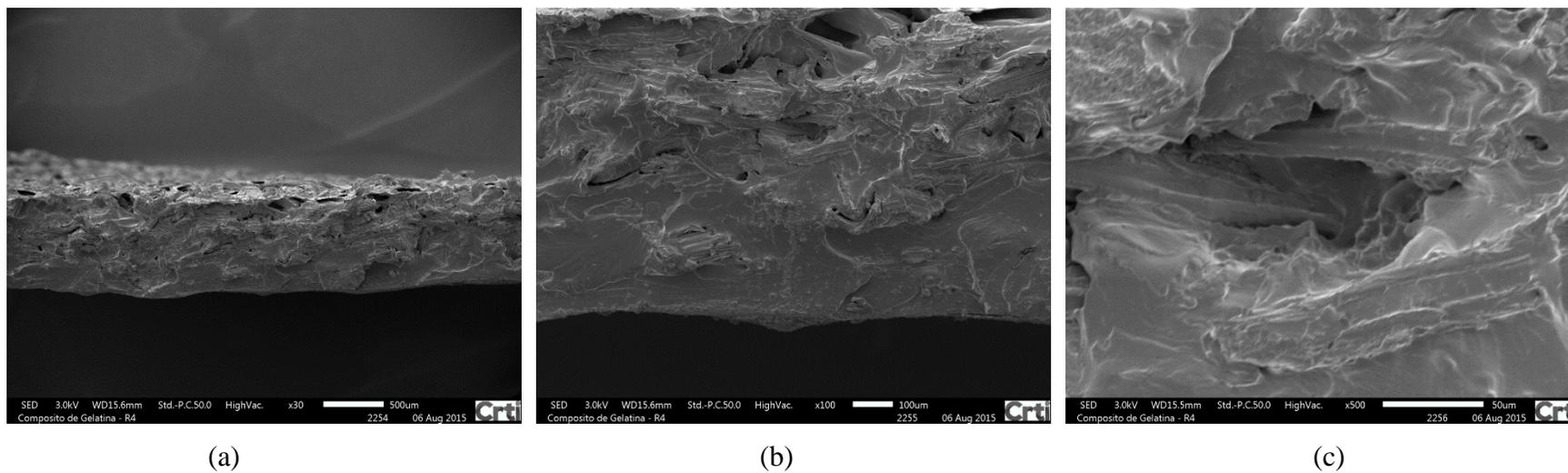


FIG. 4.29 MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 4. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).

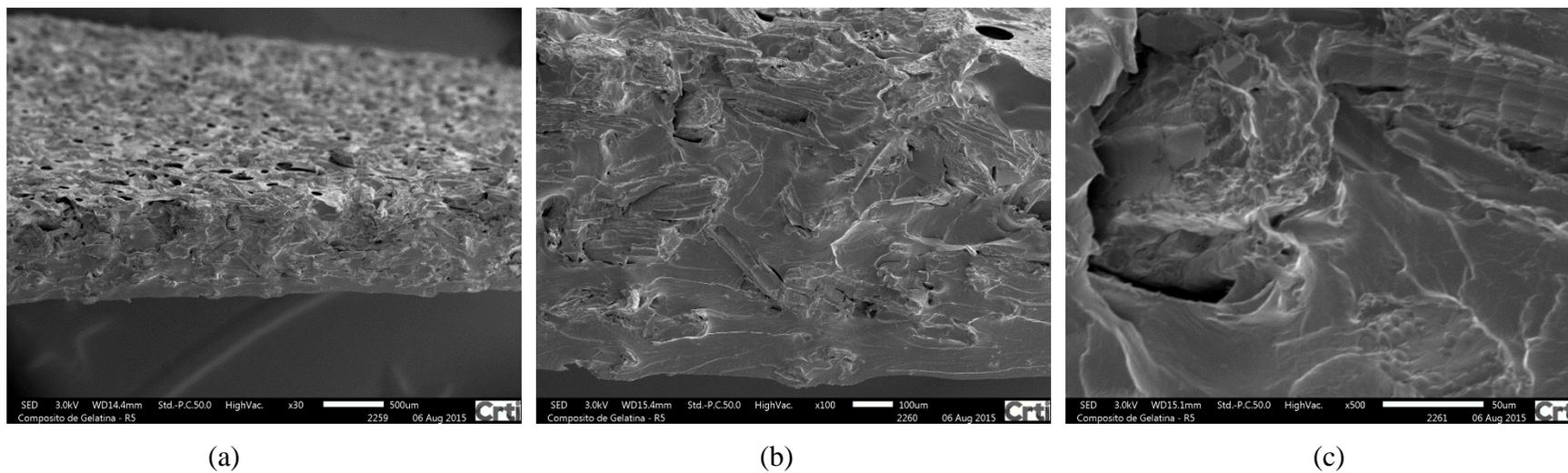


FIG. 4.30 MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 5. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).

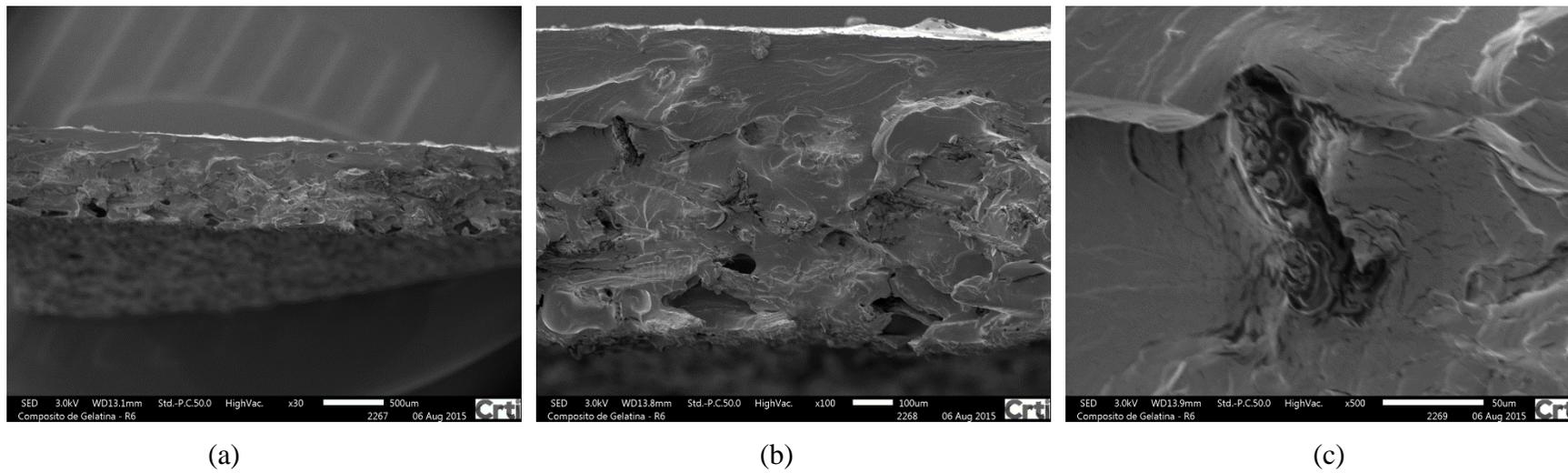


FIG. 4.31 MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 6. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).

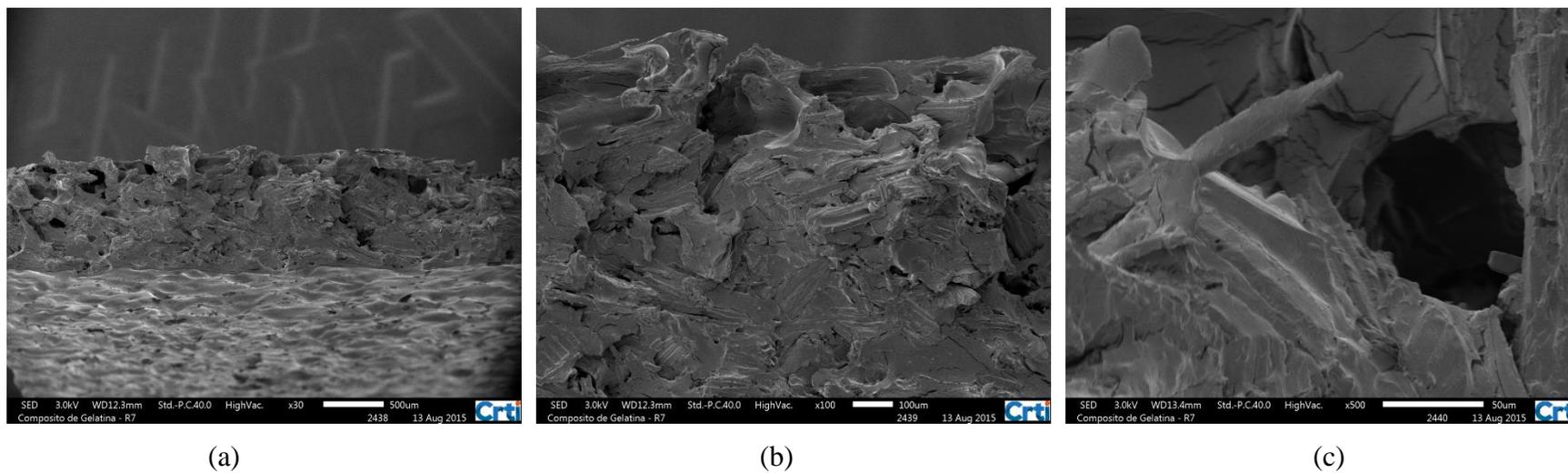


FIG. 4.32 MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 7. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).

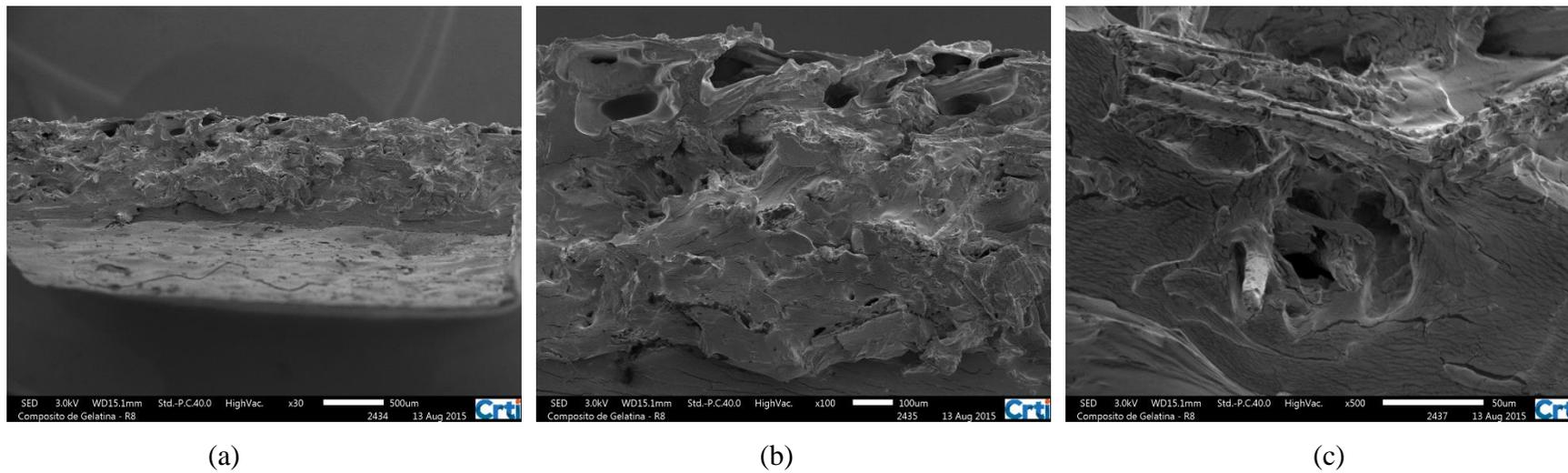


FIG. 4.33 MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 8. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).

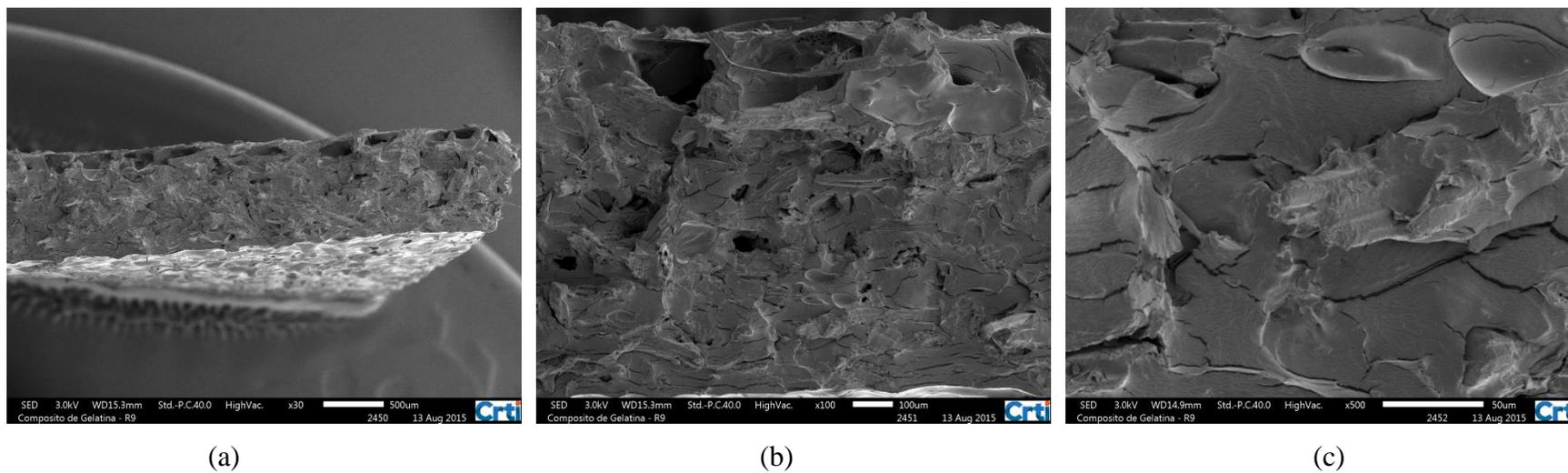


FIG. 4.34 MEV da região de fratura correspondente ao tratamento 9. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).

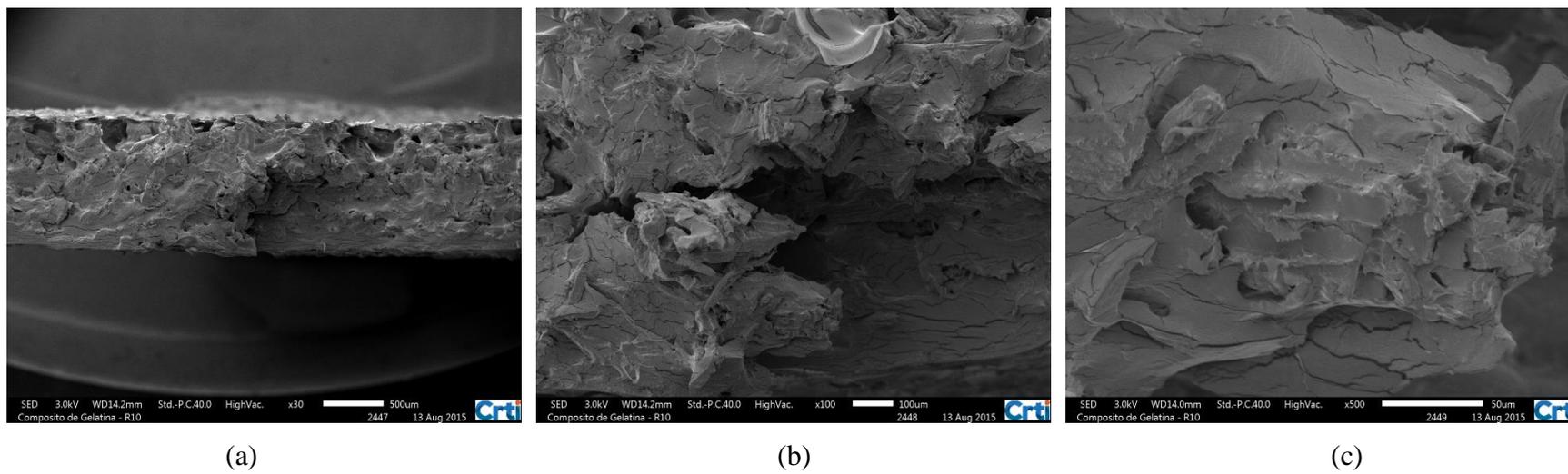


FIG. 4.35 MEV da região de fratura correspondente ao compósito F1. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).

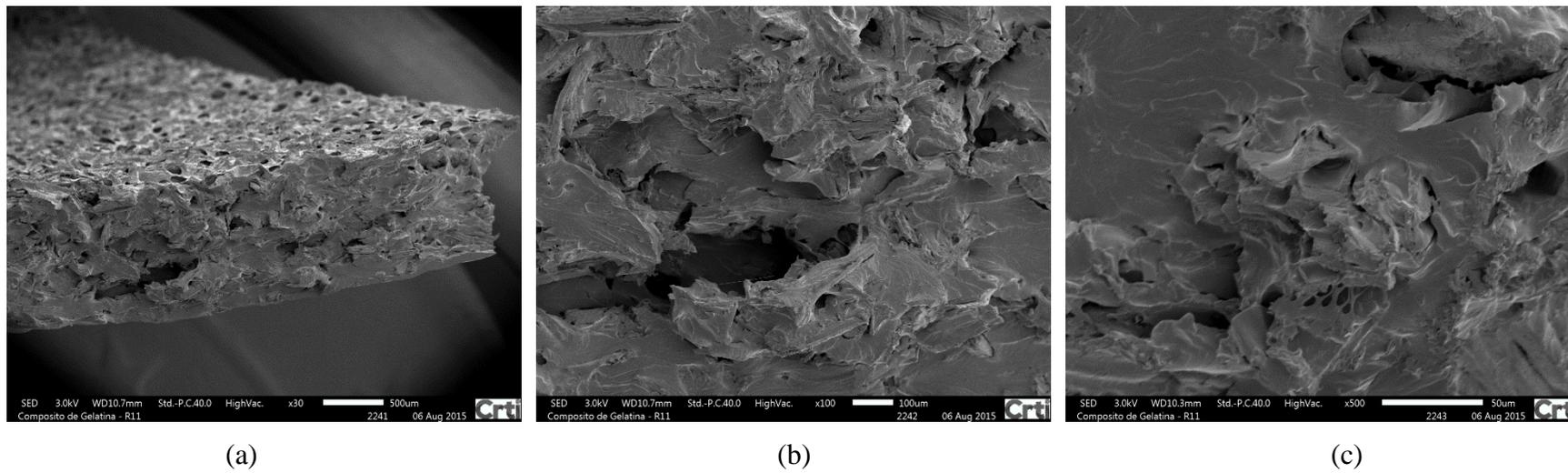


FIG. 4.36 MEV da região de fratura correspondente ao compósito F2. Aumento 30x (a), 100x (b), 500x (c).

4.3.3 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

As propriedades dos filmes gelatinosos obtidas nesta pesquisa foram analisadas por meio de termogravimetria (TG), técnica na qual alterações de massa da amostra são detectadas em função da temperatura e/ou tempo. Essas propriedades também foram analisadas por DSC, técnica na qual as mudanças de calor da amostra durante o aquecimento ou resfriamento são acompanhadas em relação a um material de referência inerte. Antes de abordarmos este assunto, é saliente reforçar que:

Compósito F1: Compósito produzido com serragem, glicerina loira, água e resíduos de cápsulas farmacêuticas

Compósito F2: Compósito Produzido com serragem, glicerina loira, água e gelatina bovina pura (grau farmacêutico).

4.3.3.1 TG/DTG COMPARATIVA ENTRE F1 E F2

A curva da análise termogravimétrica, juntamente com sua derivada, releva um evento quase imperceptível à derivada em torno de 85 °C. Este evento está presente em ambas curvas termogravimétricas, conforme as FIG. 4.37 e FIG. 4.38, e sugere que estejam relacionados à perda de água pelo material lignocelulósico e a água entre as cadeias de gelatina. Souza Filho et al., (2012) constataram em seus estudos com gelatina de tilápia que existe um evento em torno de 80 °C, referente a perda de água da gelatina. Castro (2012) observou em seus estudos termogravimétricos com o Angelim – Pedra (*Hymenolobium petraeum* Ducke) pertencente à mesma espécie, Leguminosae, do Angelim-Vermelho (FERREIRA et al., 2004; MESQUITA et al., 2009) que, entre 40 °C e 100 °C ocorre um fenômeno termogravimétrico referente à perda de água do material lignocelulósico. Essas análises estão de acordo com os eventos encontrados no compósito F1 e F2.

Logo após, há outro evento próximo de 140 °C, provavelmente relacionado à água retirada entre as cadeias gelatinosas. Nota-se que este evento é mais evidenciado no compósito F2 do que no compósito F1. Essa divergência pode estar relacionada ao fator “Proporção de Gelatina”. No compósito F2, este fator corresponde a uma massa apenas de gelatina bovina, ou seja, a matriz polimérica do compósito F2 é constituída apenas de gelatina bovina. Já no compósito F1

essa proporção inclui além da gelatina bovina, todos os outros componentes químicos presentes nos resíduos de cápsulas farmacêuticas tais como os azocorantes, LSS e conservantes, além da própria gelatina. Sendo assim, enquanto a massa de matriz polimérica do compósito F2 é constituída apenas por gelatina bovina, essa mesma massa no compósito F1 é constituída, majoritariamente por gelatina, além dos outros constituintes químicos. Conseqüentemente, o compósito F2 possui uma maior massa de gelatina bovina em relação ao compósito F1.

A gelatina possui alta capacidade de absorção de água, podendo reter grandes volumes relativos à sua massa. A dissolução da gelatina em água é realizada em duas etapas: em primeiro lugar, a gelatina incha devido ao intumescimento e depois se funde quando a temperatura de fusão é atingida. Dado que 85% a 92% da gelatina é composta de proteínas, que contém tantos grupos catiônicos quanto aniônicos, as etapas de intumescimento e de fusão são influenciadas por vários fatores externos, tais como o pH, força iônica da solução e a temperatura da água (DUCONSEILLE et al., 2015).

Em virtude disso, outro fator que pode estar envolvido na divergência das curvas termogravimétricas entre F1 e F2 é que a etapa de intumescimento do compósito F1 pode ter sido influenciada por outros componentes químicos ali presentes na composição das cápsulas farmacêuticas. Teoricamente, eles poderiam estar agindo como fatores externos de forma a contribuir para um menor grau de intumescimento da gelatina ali presente. Dessa forma, esses resultados indicariam que o maior volume de água retira no compósito F2 apresentaria um evento com maior variação de massa.

Os próximos eventos, que se estendem entre 200 °C e 400 °C parecem ser constituídos de reações parcialmente sobrepostas. Em seu trabalho, Alba (2009) estudou a perda de massa da glicerina loira em função da temperatura e constatou que existem apenas dois eventos relacionados sucessivos de perda: o primeiro com uma perda de massa de 13,68% e o segundo com uma perda de massa de 82,67%, tendo seu pico máximo de temperatura de 230 °C.

Segundo Castro (2012) a degradação dos componentes da madeira ocorre em três etapas distintas: na primeira etapa, ocorre perda da fração de hemiceluloses e parte da celulose e lignina. Na segunda etapa, ocorre degradação de celulose, e as hemiceluloses são convertidas no final dessa etapa. Na terceira etapa ocorre a finalização da conversão da celulose e continuidade da degradação da lignina. Neste estudo, Castro (2012) observou que entre 230 – 327 °C ocorre a degradação das hemiceluloses e parte da celulose e lignina e entre 330 – 380 °C ocorre a degradação do restante da lignina e celulose.

Em seus estudos sobre o comportamento térmico da gelatina, Graziola (2013) observou que a gelatina apresenta dois eventos: um próximo a 120 °C relacionado à perda de água ligada e outro evento térmico entre 250 – 400 °C que podem estar relacionados a quebra da cadeia proteica (estrutura helicoidal) e ruptura das ligações peptídicas.

O desempenho térmico mostrado pelos compósitos F1 e F2 indica que esse material é estável até por volta de 50 °C podendo ser utilizado em diversas aplicações que não recebam grande quantidade de calor. Acima dessa temperatura, seu uso não é indicado, pois há grande perda de massa e maior instabilidade térmica.

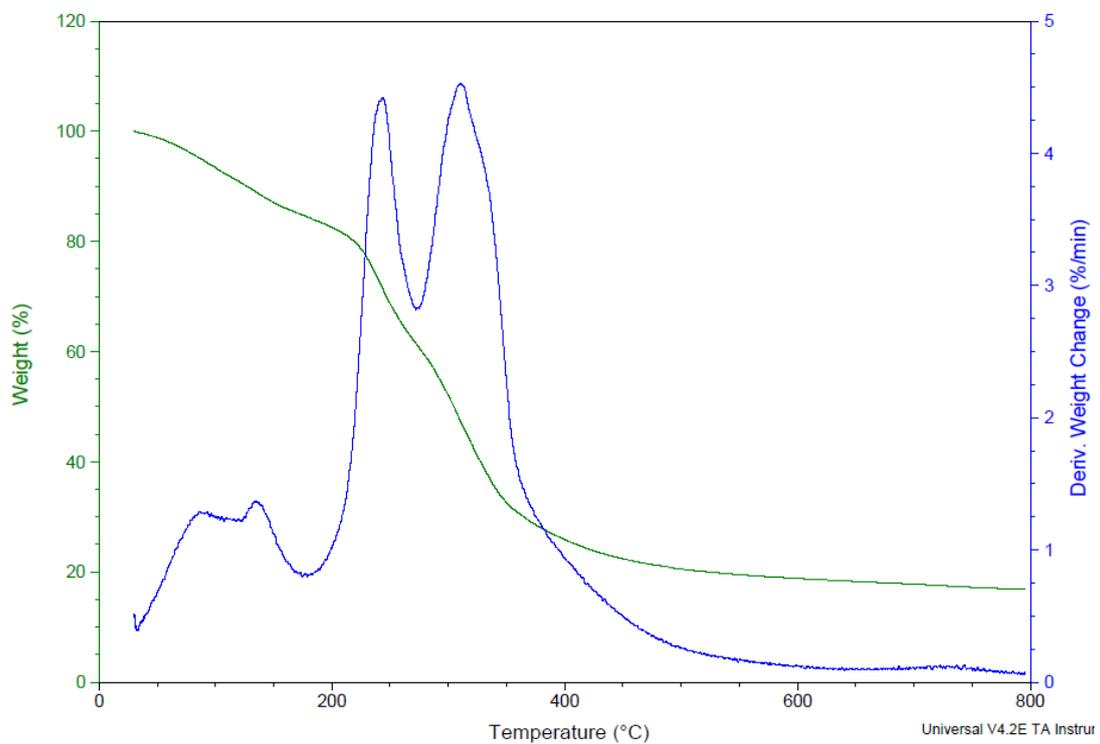


FIG. 4.37 Curvas de TG/DTG referentes ao compósito F1.

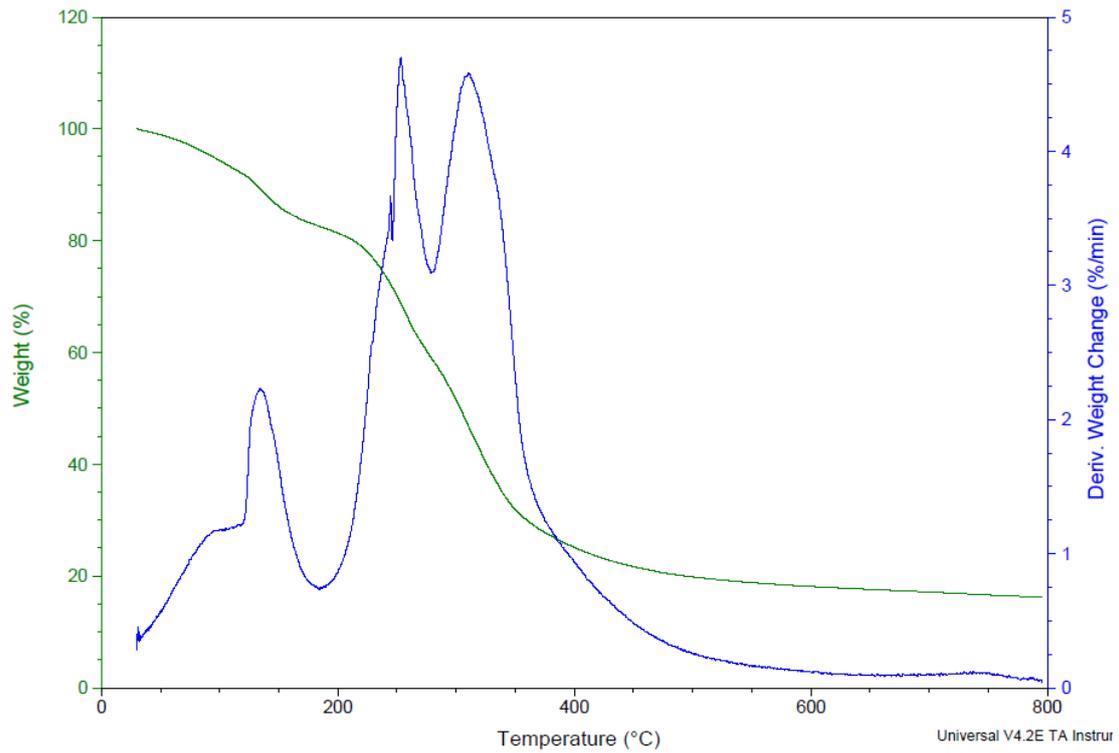


FIG. 4.38 Curvas de TG/DTG referentes ao compósito F2.

4.3.3.2 DSC COMPARATIVA ENTRE F1 E F2

A Calorimetria Diferencial de Varredura dos compósitos F1 e do compósito F2 está apresentada nas FIG. 4.39 e FIG. 4.40.

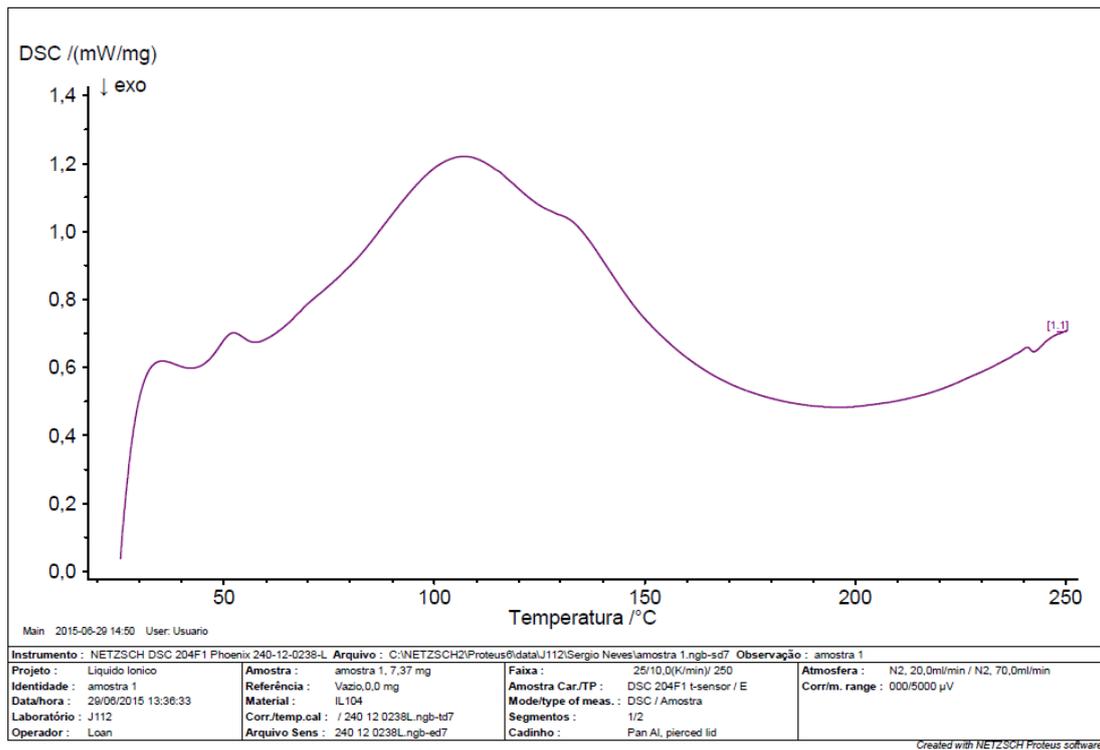


FIG. 4.39 DSC referente ao compósito F1.

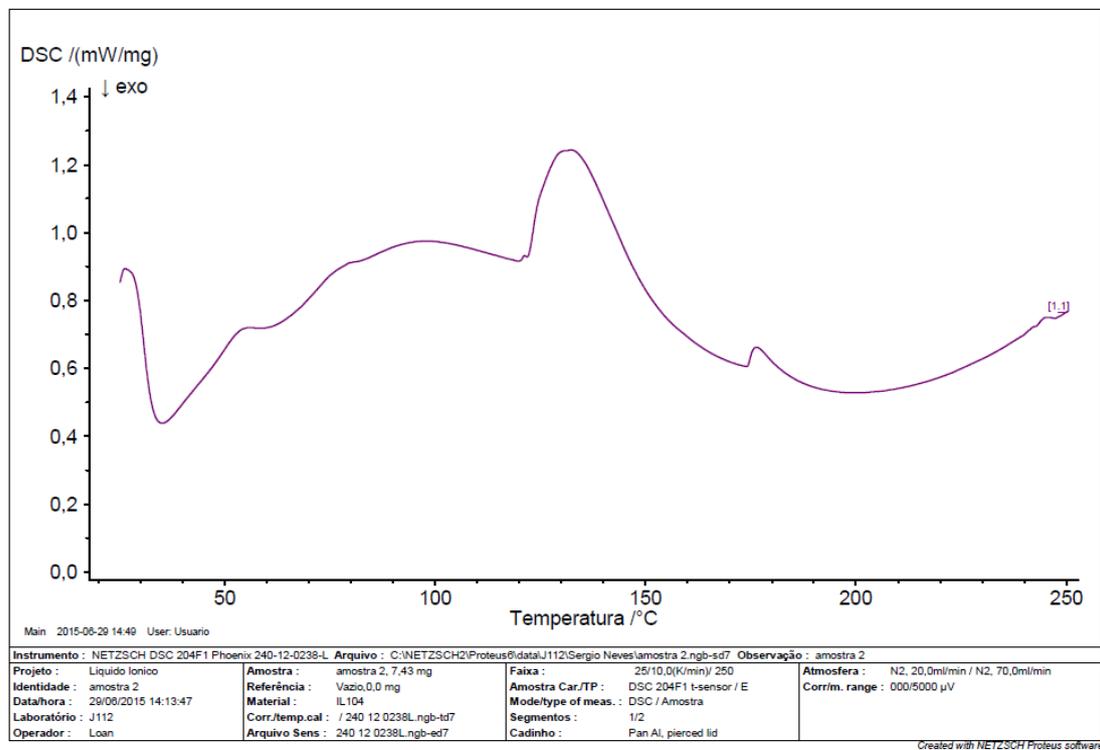


FIG. 4.40 DSC referente ao compósito F2.

As curvas DSC para a gelatina apresentam dois eventos clássicos: uma transição vítrea seguida de uma transição de tripla hélice que causa a desorganização da estrutura onde ocorre a perda da estrutura terciária. Entretanto, esses eventos podem ser fortemente influenciados pela quantidade de água e plastificantes presentes no material, podendo fazer com que a transição vítrea ocorra em várias etapas ou mesmo que a transição de tripla hélice se sobreponha à transição vítrea.

Nunes (2014) observou em seus estudos com gelatina bovina uma Temperatura de Transição Vítrea em, aproximadamente, 50 °C. Além disso também foi possível evidenciar dois eventos relacionados à fusão da gelatina bovina: um em, aproximadamente, 70°C e outro em, aproximadamente, 92 °C. Provavelmente, a T_g da gelatina utilizada na produção do compósito F1 e F2 foram sobrepostas pelos eventos da FIG. 4.39 e FIG. 4.40 que se assemelham aos resultados encontrados por Nunes (2014). Devido à presença de diferentes tipos de constituintes no material, não foi possível obter informações mais conclusivas devido à falta de um material de referência.

5 CONCLUSÕES

A distribuição de frequência das medidas escalares de comprimento e de diâmetro das fibras utilizadas no *DOE* fracionado demonstram que o diâmetro segue uma distribuição normal enquanto o comprimento não. Isso ocorreu devido à peneira de padronização de partículas sólidas selecionar fibras com, aproximadamente, o mesmo diâmetro, porém, com comprimentos bem divergentes entre si.

A caracterização das fibras utilizadas no *DOE* completo revelou que a maioria da população de fibras apresenta diâmetro entre 0,09 e 0,125 mm. Essas fibras apresentam várias rugosidades em sua superfície em consequência do processo de moagem, fato que contribui para uma melhor interface fibra-matriz.

O *DOE* fracionado de Plackett e Burman permitiu fazer o rastreio de fatores críticos ao processo. Pelo rastreio de fatores aliado ao bom senso foi possível selecionar apenas os fatores “Proporção de Gelatina” e “Proporção de Serragem” para serem utilizados no *DOE* completo.

O *DOE* completo aliado à MSR permitiu concluir que existe interação quadrática entre a o fator “Proporção de Serragem” e o fator “Proporção de Gelatina” e que as melhores respostas em relação ao ensaio de Tração são obtidas no entorno do nível intermediário (0) do fator

“Proporção de Serragem” e em valores que tendem ao nível superior (+1) do fator “Proporção de Gelatina”. Já para o Ensaio de Rasgamento é possível concluir que houve apenas relação linear entre os fatores citados e que as melhores respostas são obtidas quando se tende ao nível superior (+1) do fator “Proporção de Gelatina”.

A Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies dos compósitos validados demonstrou que há a obtenção de filmes mais uniformes e com menos buracos quando o LSS não está presente na composição do material.

A Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies de fratura demonstrou, em relação ao ensaio de Tração, que proporções de serragem muito altas geram interação fibra-fibra o que faz com que o material perca sua resistência. Em relação ao ensaio de Rasgamento, é possível concluir que a fratura tende a contornar as fibras, sendo pouco relevante a proporção de serragem em relação a este ensaio.

A análise térmica do material permitiu concluir que este material é estável até por volta de 50 °C, que é a temperatura de transição vítrea da gelatina, portanto, pode ser utilizado em diversas aplicações que não envolvem grandes quantidades de calor afim de não alcançar a T_g da Gelatina.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nesse estudo, algumas sugestões de trabalhos futuros podem ser levantadas, tais como:

- Realizar uma análise térmica específica para cada elemento presente no compósito oriundo de resíduos para um estudo mais apurado do comportamento de cada elemento ali presente.
- Avaliar a adição de outras fibras à matriz gelatinosa.
- Adicionar o fator “umidade relativa do ar” ao planejamento de experimentos par avaliar o efeito da higroscopicidade do material lignocelulósico sobre as propriedades mecânicas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADEKUNLE, K.; CHO, S-W.; KETZSCHER, R.; SKRIFVAR, M. Mechanical properties of natural fiber hybrid composites based on renewable thermoset resins derived from soybean oil, for use in technical applications. **Journal of Applied Polymer Science**. Vol. 124. Pág. 4530 – 4541. 2012.
- AGUEDACH, A.; BROSILLON, S.; MORVAN, J.; LHADI, E. K. Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**. Vol. 57. Pág. 55 – 62. 2005.
- ALBA, K. D. Uma alternativa para a glicerina oriunda da produção do biodiesel: preparo de poliois e aplicação em adesivos poliuretânicos. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. 2009.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Função do excipiente. Gerência geral de medicamentos. Brasília. 2012.
- AZWA, Z. N.; YOUSIF, B. F.; MANALO, A. C.; KARUNASENA, W. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. **Materials and Design**. Vol. 47. Pág. 424 – 442. 2013.
- BATISTUZZO, J. A. O. Formulário Médico Farmacêutico. 3^oed. São Paulo: **Pharmabooks**. 2006.
- BELTRAMI, L. V. R.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Efeito do tratamento alcalino de fibras de curauá sobre as propriedades de compósitos de matriz biodegradável. **Polímeros**. Vol. 24, n. 3. Pág. 388 – 394. 2014.
- BIGI, A.; BRACCI, B.; COJAZZI, G.; PANZAVOLTA, S.; ROVERI, N. Drawn gelatin films with improved mechanical properties. **Biomaterials**. Vol. 19. Pág. 2335 – 2340. 1998.
- BIGI, A.; COJAZZI, G.; PANZAVOLTA, S.; RUBINI, K.; ROVERI, N. Mechanical and thermal properties of gelatin films at different degrees of glutaraldehyde crosslinking. **Biomaterials**. Vol. 22. Pág. 763 – 768. 2001.
- BIGI, A.; PANZAVOLTA, S.; RUBINI, K. Relationship between triple-helix content and mechanical properties of gelatin films. **Biomaterials**. Vol. 25. Pág. 5675 – 5680. 2004.
- BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building. Editora John Wiley and Sons Inc. New York. USA. 1978.

- BRANDT, A.; GRÄSVIK, J.; HALLETT, J. P.; WELTON, T. Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. **Green Chemistry**. Vol. 15. Nº 3. Pág. 537 – 848. 2013.
- CALLISTER JR.; RETHWISCH, A. D. G. Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução. 8ª edição. Editora LTC. Rio de Janeiro. 2013.
- CARASCHI, J. C. PINHEIRO, D. G.; VENTORIM, G. Caracterização física e química dos pellets de madeira produzidos no Brasil. Encontro Brasileiro Em Madeiras e em Estruturas de Madeira. Universidade Federal do Espírito Santo. 2012.
- CASTRO, J. P. Análises químicas e físicas de madeiras amazônicas visando o armazenamento de bebida destilada. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Lavras – UFLA. 2012.
- COSTA, O. S; FERNANDES, N. C; OLIVEIRA, S. B; ALESSANDRO R. SOUSA, A. R; SIQUEIRA, E. Q. Proposta de tratamento para remoção de cor da água residual da indústria farmacêutica de cápsulas coloridas de gelatina. **Revista processos químicos**. jan / jun de 2009.
- DAVIM, J. P.; REIS, P. Study of delamination in drilling carbon fiber reinforced plastics (CFRP) using design experiments. **Composite Structures**. Vol. 59. Pág. 481 – 487. 2003.
- DIRECT INDUSTRY. Setaccio di controllo. Disponível em: <<http://www.directindustry.it/prod/essa-australia/product-33731-213263.html>>. Acesso em: 19 de setembro de 2015. 15:3
- DUCONSEILLE, A.; ASTRUC, T.; QUINTANA, N.; MEERSMAN, F.; SANTE-LHOUTELLIER, V. Gelatin structure and composition linked to hard capsule dissolution: A review. **Food Hydrocolloids**. Vol. 43. Pág. 360 – 376. 2015
- EL-BARADIE, K.; EL-SHARKAWY, R.; EL-GHAMRY, H.; SAKAI, K. Synthesis and characterization of Cu(II), Co(II) and Ni(II) complexes of a number of sulfadiazole azo dyes and their application for wastewater treatment. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. Vol. 121. Pág. 180 – 187. 2014.
- FAN, D.; TAKAWALE, A.; LEE, J.; KASSIRI, Z. Cardiac fibroblasts, fibrosis and extracellular matrix remodeling in heart disease. **Fibrogenesis & Tissue Repair**. Vol. 5. Nº 15. 2012.
- FARUK, O.; BLEDZKI, A. K.; FINK, H-P.; SAIN, M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. **Progress in Polymer Science**. Vol. 37. Pág. 1552 – 1596. 2012.

- FERREIRA, G. C.; GOMES, J. I.; HOPKINS, M. J. G. Estudo anatômico das espécies de Leguminosae comercializadas no estado do Pará como “angelim”. **Acta Amazônia**. Vol. 34, n. 3. Pág. 387 – 98. 2004.
- GALDÁMEZ, E. V. C. Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de São Carlos – USP. 2002.
- GALDÁMEZ, E. V. C. aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR. 2002.
- GOMIDE A.P.C.; BRUSTOLINI P.C.; FERREIRA A.S.; PAULINO P.V.R.; LIMA, A. L.; SCOTTÁ, B. A.; RODRIGUES, V. V.; CÂMARA, L. R. A.; MOITA, A. M. S.; OLIVEIRA JÚNIOR, G. M.; FERREIRA, R. C.; FORMIGONI, A. S. Substitution of corn for crude glycerin in diets for finishing pigs. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**. Vol. 64. N ° 5. Pág.1309 – 1316. 2012.
- GRAZIOLA, F. Obtenção e caracterização de microesferas de gelatina reticuladas com flavonoide para aplicação em fotoprotetores. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo – USP. 2013.
- IHUEZE, C. C.; A, OKAFOR, C. E.; A, OKOYE, C. I. Natural fiber composite design and characterization for limit stress prediction in multiaxial stress state. **Journal of King Saud University – Engineering Sciences**. Vol. 27. Pág. 193 – 206. 2015.
- JOSHI, S. V.; DRZAL, L. T.; MOHANTY, A. K; ARORA, S. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? **Composites: Part A**. Vol. 35. Pág. 371 – 376. 2004.
- KARIM, A. A.; BHAT, R. Fish gelatin: properties, challenges, and prospects as an alternative to mammalian gelatins. **Food Hydrocolloids**. Vol. 23. Pág. 563 – 576. 2009.
- KRETSCHMANN, D. Natural materials: Velcro mechanics in wood. **Nature Materials**. Vol. 2. Pág. 775 – 776. 2003.
- LAPPONI, J. C. Estatística usando Excel. Editora Campus. 4º Ed. 2005.
- LI, Z-F.; GRUBB, D. T.; PHOENIX, S. L. Fiber interactions in the multi-fiber composite fragmentation test. **Composites Science and Technology**. Vol. 54. 3º ed. Pág. 251 – 266. 1995.
- MAGALHÃES, M. N.; LIMA, A. C. P. Noções de Probabilidade e Estatística. 3 ed. Editora USP.2001.

- MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBRÓSIO, J. D.; BRANCIFORTI, M. C.; KOBAYASHI, M.; NOBRE, A. D. Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com Fibras Vegetais Naturais da Biodiversidade: Uma Contribuição para a Sustentabilidade Amazônica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. Vol. 18. Nº 2. Pág. 92 – 99. 2008.
- MARIOD, A. A.; ADAM, H. F. Review: gelatin, source, extraction and industrial applications. **Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria**. Vol. 12(2). Pág. 135-147. 2013
- MATTOSO, L. H. C.; PEREIRA, N. C.; SOUZA, M. L. & AGNELLI, J. A. M. **EMBRAPA. Produção e Informação**. O agronegócio do sisal no Brasil.1999
- MENDES, D. B.; SERRA, J. C. V. Glicerina: uma abordagem sobre a produção e o tratamento. **Revista Liberato**. Vol. 13. Nº 20. Pág. 01 – 20. 2012.
- MESQUITA, M. R.; FERRAZ, I. D. K.; CAMARGO J. L. C. Angelim-Vermelho. *Dinizia excelsa* Ducke. Fabaceae. **Manual de Sementes da Amazônia**. Fascículo 8. 2009.
- MIDORIKAWA, T.; LAWAL, O. S.; SASAKI, Y.; FUKAE, R. Structure and Physical Properties of Gelatin Fibers Prepared by Gel-Spinning in Ethylene Glycol. **Journal of Applied Polymer Science**. Vol. 125. Pág. 332 – 338. 2012.
- MONTEIRO, S. N.; CALADO, V.; RODRIGUEZ, R. J. S.; MARGEM, F. M. Thermogravimetric Stability of Polymer Composites Reinforced with Less Common Lignocellulosic Fibers – an Overview. **Journal of Materials Research and Technology**. Vol. 1, n. 2. Pág. 117 – 126. 2012.
- NEVES, U. M. Estudo do movimento de um corpo sob ação de força viscosa usando uma porção de xampu, régua e relógio. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. Vol.28. n. 3. Pág. 387 – 390. 2006.
- NUNES, Y, L. Preparação e caracterização de bioblendas poliméricas a partir de gelatina bovina e de tilápia com amido de milho. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN. 2014.
- NUR AIMI, N.; ANUAR, H.; MANSOR, M. R.; NAZRIB, W. B. W.; SAPUAN, S. M. Optimizing the parameters in durian skin fiber reinforced polypropylene composites by response surface methodology. **Industrial Crops and Products**. Vol. 54. Pág. 291 – 295. 2014.
- O’LEARY, L. E. R.; FALLAS, J. A.; BAKOTA, E. L.; KANG, M. K.; HARTGERINK, J. D. Multi-hierarchical self-assembly of a collagen mimetic peptide from triple helix to nanofibre and hydrogel. **Nature Chemistry**. Vol. 3. Pág. 821 – 828. 2011.

- OJHA, S.; RAGHAVENDRA, G.; ACHARYA, S. K. A. Comparative Investigation of Bio Waste Filler (Wood Apple-Coconut) Reinforced Polymer Composites. **Polymer Composites**.
- PIETAK, A.; KORTE, S.; TAN, E.; DOWNARD, A.; STAIGER, M. P. **Applied Surface Science**. Vol. 253. 2007.
- PLACKETT, R. L.; BURMAN, J. P. The design of optimum multifactorial experiments. **Biometrika**. Vol. 33. Nº 4. Pág. 305 – 325. 1946.
- QIAN, C. C.; HARPER, L. T.; TURNER, T. A.; WARRIOR, N. A. Structural optimisation of random discontinuous fibre composites: Part 2 – Case study. **Composites: Part A**. Vol. 68. Pág. 417 – 424. 2015.
- RIQUELME, N.; DÍAZ-CALDERÓN, P.; ENRIONE, J.; MATIACEVICH, S. Effect of physical state of gelatin-plasticizer based films on to the occurrence of Maillard reactions. **Food Chemistry**. Vol. 175. Pág. 478 – 484. 2015.
- RODRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F. Planejamento de experimentos e otimização de processos. 3º ed. Campinas – SP: Casa do espirito amigo fraternidade fé e amor. 2014.
- ROSTAMIYAN, Y.; FEREDOON, A.; MASHHADZADEH, A. H.; ASHTIYANI, M. R.; SALMANKHANI, A. Using response surface methodology for modeling and optimizing tensile and impact strength properties of fiber orientated quaternary hybrid nano composite. **Composites: Part B**. Vol. 69. Pág. 304 – 316. 2015.
- SALH, R. Defect Related Luminescence in Silicon Dioxide Network: A Review. **Crystalline Silicon - Properties and Uses**. Pág. 135 – 172. 2011.
- SANTOS, R. C. Pesquisador transforma, com sucesso, resíduos de madeira em blocos de concreto. Jornal da UNICAMP. Nº 8. Universidade Estadual de Campinas. 6 a 12 de dezembro de 2004.
- SELL, I. Utilização da regressão linear como ferramenta de decisão na gestão de custos. IX Congresso Internacional de Custos - Florianópolis, SC, Brasil - 28 a 30 de novembro de 2005.
- SENA NETO, A. R.; ARAUJO, M. A. M.; SOUZA, F. V. D.; MATTOSO, L. H. C.; MARCONCINI, J. M. Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites. **Industrial Crops and Products**. Vol. 43. Pág. 529 – 537. 2013.

- SHALWAN, A.; YOUSIF, B. F. In State of Art: Mechanical and tribological behaviour of polymeric composites based on natural fibres. **Materials and Design**. Vol. 48. Pág. 14 – 24. 2013.
- SILVA, D. H. Montreal and Kyoto Protocols: common points and essential differences. **Revista Brasileira de Políticas Internas**. Vol. 52. Pág. 155 – 172. 2009.
- SIQUEIRA, E. Q. Proposta de tratamento para remoção de cor da água residuária de indústria farmacêutica de cápsulas coloridas de gelatina. **Revista processos químicos**. jan / jun de 2009.
- SOUZA FILHO, M. S. M.; NUNES, L. Y.; CLAUDINO, R. L.; ROSA, M. F.; ITO, E. N.; FURTADO, A. A. L.; RODRIGUES, M. L. L.; MELO, E. F. Obtenção e Caracterização de Gelatina de Pele de Tilápia. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 64. EMBRAPA**. 2012.
- STEFANI, J. P.; HIGA, M.; PASTORINO, A. C.; CASTRO, A. P. B. M.; FOMIN, A. B. F.; JACOB, C. M. A. Presença de corantes e lactose em medicamentos: avaliação de 181 produtos. **Revista Brasileira de Alergia e Imunopatologia**. Vol. 32, n 1. Pág.18 – 26. 2009.
- TAVAKOLIPOUR, H. Extraction and Evaluation of Gelatin from Silver Carp Waste. **World Journal of Fish and Marine Sciences**. Vol. 3, n. 1. Pág. 10 – 15. 2011.
- TIAN, W.; QI, L.; ZHOU, J.; LIANG, J.; MA, Y. Representative volume element for composites reinforced by spatially randomly distributed discontinuous fibers and its applications. **Composite Structures**. Vol. 131. Pág. 366 – 373. 2015.
- TROMBETTA, E. Utilização de fibra natural de pinus (serragem) como reforço em componentes automotivos compostos de polipropileno. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná – 2010.
- VICENTINI, F. C.; FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S.; JANEGITZ, B. C.; SANTIAGO, A.; PEREIRA-FILHO, E. R.; FATIBELLO-FILHO, O. Planejamento fatorial e superfície de resposta: otimização de um método voltamétrico para a determinação de Ag(I) empregando um eletrodo de pasta de nanotubos de carbono. **Química Nova**. Vol. 34. Nº. 5. Pág. 825 – 830. 2011.
- XU, M.; LI, J. Effect of adding rubber powder to poplar particles on composite properties. **Bioresource Technology**. Vol. 118. Pág. 56 – 60. 2012.
- YEH, S-K.; AGARWAL, S.; GUPTA, R. K. Wood–plastic composites formulated with virgin and recycled ABS. **Composites Science and Technology**. Vol. 69. Pág. 2225 – 2230. 2009.

8 APÊNDICES

8.1 APÊNDICE 1: RESULTADOS DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO REFERENTE AO *DOE* FRACIONADO

TAB. 8.1 Resultados do Ensaio de Tração referente ao tratamento 1.

Análises	Resistência à Ruptura (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Deformação Máxima (mm)	Deformação Máxima (%)
Corpo de Prova 1	1,07	14,44	12,33	41,10
Corpo de Prova 2	3,46	14,48	8,72	29,07
Corpo de Prova 3	0,78	15,35	5,08	16,93
Corpo de Prova 4	0,37	17,02	4,84	16,13
Corpo de Prova 5	1,11	14,68	10,49	34,97
Média Aritmética	1,36	15,19	8,29	27,64
Mediana	1,07	14,68	8,72	29,07
Desvio Padrão	1,21	1,08	3,30	11,00
Coefficiente de Variação (%)	89,23	7,14	39,79	39,79

TAB. 8.2 Resultados do Ensaio de Tração referente ao tratamento 2.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	1,70	2,58	8,10	27,00
Corpo de prova 2	0,53	2,75	7,65	25,50
Corpo de Prova 3	0,98	3,16	8,10	27,00
Corpo de Prova 4	1,16	2,85	6,95	23,17
Corpo de Prova 5	1,94	3,24	7,16	23,87
Média Aritmética	1,26	2,92	7,59	25,31
Mediana	1,16	2,85	7,65	25,50
Desvio Padrão	0,57	0,28	0,53	1,76
Coefficiente de Variação (%)	44,78	9,54	6,96	6,96

TAB. 8.3 Resultados do Ensaio de Tração referente ao tratamento 3.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	2,83	3,36	12,92	43,07
Corpo de Prova 2	3,22	3,60	36,85	122,83
Corpo de Prova 3	2,71	4,16	29,52	98,40
Corpo de Prova 4	3,05	3,80	21,74	72,47
Corpo de Prova 5	2,30	4,48	36,43	121,43
Média aritmética	2,82	3,88	27,49	91,64
Mediana	2,83	3,80	29,52	98,40
Desvio Padrão	0,35	0,45	10,21	34,03
Coefficiente de Variação (%)	12,47	11,48	37,14	37,14

TAB. 8.4 Resultados do Ensaio de Tração referente ao tratamento 4.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,20	2,99	21,43	71,43
Corpo de Prova 2	2,90	3,53	17,68	58,93
Corpo de Prova 3	2,30	4,14	18,65	62,17
Corpo de Prova 4	3,76	4,77	12,79	42,63
Corpo de Prova 5	3,31	3,93	9,63	32,10
Média aritmética	2,49	3,87	16,04	53,45
Mediana	2,90	3,93	17,68	58,93
Desvio Padrão	1,39	0,67	4,75	15,83
Coefficiente de Variação (%)	55,75	17,21	29,61	29,61

TAB. 8.5 Resultados do Ensaio de Tração referente ao tratamento 5.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	1,72	2,15	8,83	29,43
Corpo de Prova 2	0,84	2,20	27,61	92,03
Corpo de Prova 3	1,49	2,15	26,71	89,03
Corpo de Prova 4	0,34	2,69	8,34	27,80
Corpo de Prova 5	0,68	2,79	9,04	30,13
Média aritmética	1,01	2,40	16,11	53,69
Mediana	0,84	2,20	9,04	30,13
Desvio Padrão	0,57	0,32	10,10	33,66
Coefficiente de Variação (%)	56,68	13,22	62,70	62,70

TAB. 8.6 Resultados do Ensaio de Tração referente ao tratamento 6.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,69	4,75	28,13	93,77
Corpo de Prova 2	0,52	4,35	25,42	84,73
Corpo de Prova 3	1,49	4,36	30,35	101,17
Corpo de Prova 4	1,11	4,38	30,63	102,10
Corpo de Prova 5	2,84	4,29	32,30	107,67
Média aritmética	1,33	4,43	29,37	97,89
Mediana	1,11	4,36	30,35	101,17
Desvio Padrão	0,92	0,18	2,66	8,86
Coefficiente de Variação (%)	69,52	4,16	9,05	9,05

TAB. 8.7 Resultados do Ensaio de Tração referente ao tratamento 7.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	4,63	12,30	16,60	55,33
Corpo de Prova 2	1,78	13,18	13,24	44,13
Corpo de Prova 3	1,51	11,38	16,08	53,60
Corpo de Prova 4	1,00	10,53	18,13	60,43
Corpo de Prova 5	3,12	13,84	13,90	46,33
Média aritmética	2,41	12,25	15,59	51,97
Mediana	1,78	12,30	16,08	53,60
Desvio Padrão	1,47	1,33	2,01	6,69
Coefficiente de Variação (%)	60,99	10,89	12,86	12,86

TAB. 8.8 Resultados do Ensaio de Tração referente ao tratamento 8.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	1,21	8,98	42,33	141,10
Corpo de Prova 2	3,54	8,75	41,67	138,90
Corpo de Prova 3	1,49	8,95	38,55	128,50
Corpo de Prova 4	2,56	8,05	38,06	126,87
Corpo de Prova 5	3,59	8,49	37,71	125,70
Média aritmética	2,48	8,64	39,66	132,21
Mediana	2,56	8,75	38,55	128,50
Desvio Padrão	1,11	0,39	2,17	7,22
Coefficiente de Variação (%)	44,92	4,46	5,46	5,46

TAB. 8.9 Resultados do Ensaio de Tração referente ao tratamento 9.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	2,57	2,94	54,10	180,33
Corpo de Prova 2	2,06	3,41	58,02	193,40
Corpo de Prova 3	1,35	2,78	41,67	138,90
Corpo de Prova 4	1,36	3,19	48,96	163,20
Corpo de Prova 5	1,37	3,11	55,21	184,03
Média aritmética	1,74	3,09	51,59	171,97
Mediana	1,37	3,11	54,10	180,33
Desvio Padrão	0,55	0,24	6,44	21,48
Coefficiente de Variação (%)	31,76	7,79	12,49	12,49

TAB. 8.10 Resultados do Ensaio de Tração referente ao tratamento 10.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,56	4,15	47,68	158,93
Corpo de Prova 2	1,00	4,59	44,80	149,33
Corpo de Prova 3	0,82	4,27	46,05	153,50
Corpo de Prova 4	0,79	4,89	47,68	158,93
Corpo de Prova 5	0,54	5,39	47,30	157,67
Média aritmética	0,74	4,66	46,70	155,67
Mediana	0,79	4,59	47,30	157,67
Desvio Padrão	0,19	0,50	1,26	4,19
Coefficiente de Variação (%)	26,00	10,75	2,69	2,69

TAB. 8.11 Resultados do Ensaio de Tração referente ao tratamento 11.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	4,03	9,45	14,80	49,33
Corpo de Prova 2	6,08	10,79	15,04	50,13
Corpo de Prova 3	0,75	9,62	10,08	33,60
Corpo de Prova 4	3,31	10,10	14,63	48,77
Corpo de Prova 5	1,60	10,80	12,85	42,83
Média aritmética	3,15	10,15	13,48	44,93
Mediana	3,31	10,10	14,63	48,77
Desvio Padrão	2,09	0,63	2,09	6,96
Coefficiente de Variação (%)	66,41	6,24	15,50	15,50

TAB. 8.12 Resultados do Ensaio de Tração referente ao tratamento 12.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	1,42	9,84	5,36	17,87
Corpo de Prova 2	1,86	10,03	6,67	22,23
Corpo de Prova 3	0,32	9,65	8,62	28,73
Corpo de Prova 4	0,22	10,48	6,99	23,30
Corpo de Prova 5	2,73	10,37	8,24	27,47
Média aritmética	1,31	10,07	7,18	23,92
Mediana	1,42	10,03	6,99	23,30
Desvio Padrão	1,06	0,35	1,30	4,35
Coefficiente de Variação (%)	80,96	3,47	18,18	18,18

TAB. 8.13 Resultados do Ensaio de Tração referente ao tratamento 13.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	1,91	3,68	51,95	173,17
Corpo de Prova 2	0,46	3,48	46,53	155,10
Corpo de Prova 3	1,79	4,54	46,91	156,37
Corpo de Prova 4	0,69	3,60	46,53	155,10
Corpo de Prova 5	1,04	5,22	44,03	146,77
Média aritmética	1,18	4,10	47,19	157,30
Mediana	1,04	3,68	46,53	155,10
Desvio Padrão	0,65	0,75	2,90	9,66
Coefficiente de Variação (%)	55,07	18,31	6,14	6,14

TAB. 8.14 Resultados do Ensaio de Tração referente ao tratamento 14.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,72	3,91	46,32	154,40
Corpo de Prova 2	0,82	3,56	45,59	151,97
Corpo de Prova 3	1,27	2,44	12,26	40,87
Corpo de Prova 4	1,80	4,12	38,16	127,20
Corpo de Prova 5	0,23	2,33	13,83	46,10
Média aritmética	0,97	3,27	31,23	104,11
Mediana	0,82	3,56	38,16	127,20
Desvio Padrão	0,59	0,83	16,92	56,39
Coefficiente de Variação (%)	61,37	25,52	54,16	54,16

TAB. 8.15 Resultados do Ensaio de Tração referente ao tratamento 15.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,54	3,67	40,59	135,30
Corpo de Prova 2	1,77	2,32	29,45	98,17
Corpo de Prova 3	0,10	2,90	43,96	146,53
Corpo de Prova 4	0,49	2,96	41,25	137,50
Corpo de Prova 5	0,27	4,02	38,62	128,73
Média aritmética	0,63	3,17	38,77	129,25
Mediana	0,49	2,96	40,59	135,30
Desvio Padrão	0,66	0,67	5,55	18,51
Coefficiente de Variação (%)	103,96	21,20	14,32	14,32

8.2 APÊNDICE 2: RESULTADOS DOS ENSAIOS DE RASGAMENTO REFERENTE
AO *DOE* FRACIONADO

TAB. 8.16 Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao tratamento 1.

Análises	Resistência à ruptura	Resistência à Tração (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	1,15	3,44	4,01	13,37
Corpo de Prova 2	3,57	4,04	9,28	30,93
Corpo de Prova 3	0,45	2,39	2,76	9,20
Corpo de Prova 4	0,93	2,47	3,30	11,00
Corpo de Prova 5	0,97	2,50	2,76	9,20
Média Aritmética	1,41	2,97	4,42	14,74
Mediana	0,97	2,50	3,30	11,00
Desvio Padrão	1,23	0,74	2,76	9,21
Coefficiente de Variação (%)	87,18	24,83	62,50	62,50

TAB. 8.17 Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao tratamento 2.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência ao rasgo (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,43	1,06	9,31	31,03
Corpo de Prova 2	0,51	0,95	6,02	20,07
Corpo de Prova 3	0,89	1,19	6,64	22,13
Corpo de Prova 4	0,60	0,70	8,48	28,27
Corpo de Prova 5	1,04	1,34	13,65	45,50
Média aritmética	0,69	1,05	8,82	29,40
Mediana	0,60	1,06	8,48	28,27
Desvio Padrão	0,26	0,24	3,01	10,04
Coefficiente de Variação (%)	37,47	23,19	34,14	34,14

TAB. 8.18 Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao tratamento 3.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência ao rasgo (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,61	1,47	15,25	50,83
Corpo de Prova 2	0,71	2,04	11,81	39,37
Corpo de Prova 3	0,49	1,58	13,06	43,53
Corpo de Prova 4	0,51	1,92	14,76	49,20
Corpo de Prova 5	0,65	1,61	11,47	38,23
Média aritmética	0,59	1,72	13,27	44,23
Mediana	0,61	1,61	13,06	43,53
Desvio Padrão	0,09	0,24	1,70	5,67
Coefficiente de Variação (%)	15,68	14,10	12,81	12,81

TAB. 8.19 Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao tratamento 4.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência ao rasgo (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,03	1,64	12,65	42,17
Corpo de Prova 2	1,30	1,72	15,39	51,30
Corpo de Prova 3	0,88	1,73	11,57	38,57
Corpo de Prova 4	0,66	1,55	11,74	39,13
Corpo de Prova 5	0,34	1,67	10,35	34,50
Média aritmética	0,64	1,66	12,34	41,13
Mediana	0,66	1,67	11,74	39,13
Desvio Padrão	0,49	0,07	1,89	6,31
Coefficiente de Variação (%)	76,14	4,37	15,33	15,33

TAB. 8.20 Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao tratamento 5.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência ao rasgo (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,58	1,11	15,11	50,37
Corpo de Prova 2	0,19	1,03	16,26	54,20
Corpo de Prova 3	0,19	1,45	26,98	89,93
Corpo de Prova 4	0,42	1,16	18,37	61,23
Corpo de Prova 5	0,19	1,10	16,15	53,83
Média aritmética	0,31	1,17	18,57	61,91
Mediana	0,19	1,11	16,26	54,20
Desvio Padrão	0,18	0,16	4,85	16,15
Coefficiente de Variação (%)	57,00	13,95	26,09	26,09

TAB. 8.21 Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao tratamento 6.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência ao rasgo (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,56	1,74	14,49	48,30
Corpo de Prova 2	0,60	1,35	17,23	57,43
Corpo de Prova 3	1,02	1,53	12,44	41,47
Corpo de Prova 4	0,58	1,61	14,87	49,57
Corpo de Prova 5	0,55	1,24	17,68	58,93
Média aritmética	0,66	1,49	15,34	51,14
Mediana	0,58	1,53	14,87	49,57
Desvio Padrão	0,20	0,20	2,14	7,15
Coefficiente de Variação (%)	30,37	13,41	13,98	13,98

TAB. 8.22 Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao tratamento 7.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência ao rasgo (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	1,78	2,56	4,60	15,33
Corpo de Prova 2	1,85	2,65	4,08	13,60
Corpo de Prova 3	2,05	2,55	4,94	16,47
Corpo de Prova 4	1,57	2,47	6,15	20,50
Corpo de Prova 5	2,21	2,81	5,29	17,63
Média aritmética	1,89	2,61	5,01	16,71
Mediana	1,85	2,56	4,94	16,47
Desvio Padrão	0,25	0,13	0,78	2,59
Coefficiente de Variação (%)	13,06	4,97	15,51	15,51

TAB. 8.23 Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao tratamento 8.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência ao rasgo (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,65	2,30	13,62	45,40
Corpo de Prova 2	0,53	1,97	10,32	34,40
Corpo de Prova 3	0,71	1,91	14,66	48,87
Corpo de Prova 4	0,03	1,99	10,91	36,37
Corpo de Prova 5	0,64	2,14	10,60	35,33
Média aritmética	0,51	2,06	12,02	40,07
Mediana	0,64	1,99	10,91	36,37
Desvio Padrão	0,28	0,16	1,98	6,60
Coefficiente de Variação (%)	54,13	7,65	16,46	16,46

TAB. 8.24 Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao tratamento 9.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência ao rasgo (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,22	1,04	26,01	86,70
Corpo de Prova 2	0,17	0,97	26,26	87,53
Corpo de Prova 3	0,36	1,04	28,96	96,53
Corpo de Prova 4	0,19	1,13	29,83	99,43
Corpo de Prova 5	0,27	0,97	26,81	89,37
Média aritmética	0,24	1,03	27,57	91,91
Mediana	0,22	1,04	26,81	89,37
Desvio Padrão	0,08	0,07	1,72	5,72
Coefficiente de Variação (%)	31,39	6,40	6,22	6,22

TAB. 8.25 Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao tratamento 10.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência ao rasgo (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,44	1,20	16,22	54,07
Corpo de Prova 2	0,64	1,37	11,54	38,47
Corpo de Prova 3	0,05	1,32	15,70	52,33
Corpo de Prova 4	0,13	1,31	16,47	54,90
Corpo de Prova 5	0,03	1,03	13,76	45,87
Média aritmética	0,26	1,25	14,74	49,13
Mediana	0,13	1,31	15,70	52,33
Desvio Padrão	0,27	0,14	2,08	6,93
Coefficiente de Variação (%)	104,49	10,90	14,11	14,11

TAB. 8.26 Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao tratamento 11.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência ao rasgo (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	1,26	2,09	5,22	17,40
Corpo de Prova 2	1,39	2,25	6,64	22,13
Corpo de Prova 3	1,14	2,01	6,61	22,03
Corpo de Prova 4	1,37	1,85	4,39	14,63
Corpo de Prova 5	1,40	2,09	5,67	18,90
Média aritmética	1,31	2,06	5,71	19,02
Mediana	1,37	2,09	5,67	18,90
Desvio Padrão	0,11	0,15	0,96	3,19
Coefficiente de Variação (%)	8,48	7,06	16,76	16,76

TAB. 8.27 Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao tratamento 12.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência ao rasgo (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	1,29	4,19	5,22	17,40
Corpo de Prova 2	3,11	3,42	3,67	12,23
Corpo de Prova 3	2,94	3,52	4,08	13,60
Corpo de Prova 4	1,04	4,09	5,04	16,80
Corpo de Prova 5	0,75	3,65	6,36	21,20
Média aritmética	1,83	3,77	4,87	16,25
Mediana	1,29	3,65	5,04	16,80
Desvio Padrão	1,11	0,35	1,05	3,51
Coefficiente de Variação (%)	60,94	9,16	21,61	21,61

TAB. 8.28 Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao tratamento 13.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência ao rasgo (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,55	1,73	15,77	52,57
Corpo de Prova 2	0,32	1,52	15,25	50,83
Corpo de Prova 3	1,23	2,92	21,15	70,50
Corpo de Prova 4	0,78	2,78	17,26	57,53
Corpo de Prova 5	0,76	1,59	20,42	68,07
Média aritmética	0,73	2,11	17,97	59,90
Mediana	0,76	1,73	17,26	57,53
Desvio Padrão	0,34	0,68	2,69	8,95
Coefficiente de Variação (%)	46,27	32,42	14,95	14,95

TAB. 8.29 Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao tratamento 14.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência ao rasgo (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,45	1,70	13,06	43,53
Corpo de Prova 2	0,20	1,56	17,54	58,47
Corpo de Prova 3	0,23	1,44	12,75	42,50
Corpo de Prova 4	0,45	1,36	16,71	55,70
Corpo de Prova 5	0,44	1,22	16,40	54,67
Média aritmética	0,35	1,46	15,29	50,97
Mediana	0,44	1,44	16,40	54,67
Desvio Padrão	0,13	0,18	2,22	7,40
Coefficiente de Variação (%)	35,99	12,64	14,53	14,53

TAB. 8.30 Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao tratamento 15.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência ao rasgo (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,50	1,86	19,56	65,20
Corpo de Prova 2	0,35	1,19	16,78	55,93
Corpo de Prova 3	0,25	1,05	23,20	77,33
Corpo de Prova 4	0,20	1,15	16,40	54,67
Corpo de Prova 5	0,16	1,71	22,54	75,13
Média aritmética	0,29	1,39	19,70	65,65
Mediana	0,25	1,19	19,56	65,20
Desvio Padrão	0,14	0,37	3,15	10,51
Coefficiente de Variação (%)	46,67	26,31	16,01	16,01

8.3 APÊNDICE 3: RESULTADOS DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO REFERENTE AO
DOE COMPLETO

TAB. 8.31 Resultados da primeira replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 1 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	2,94	3,99	24,52	81,73
Corpo de Prova 2	0,46	3,63	20,87	69,57
Corpo de Prova 3	0,64	3,97	26,98	89,93
Corpo de Prova 4	2,74	3,93	25,91	86,37
Corpo de Prova 5	3,11	3,61	28,10	93,67
Média aritmética	1,98	3,83	25,28	84,25
Mediana	2,74	3,93	25,91	86,37
Desvio Padrão	1,31	0,19	2,80	9,32
Coefficiente de Variação (%)	66,31	4,95	11,06	11,06

TAB. 8.32 Resultados da segunda replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 1 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	1,38	2,84	46,88	156,27
Corpo de Prova 2	1,65	2,32	30,11	100,37
Corpo de Prova 3	2,11	2,40	28,13	93,77
Corpo de Prova 4	2,53	2,82	38,16	127,20
Corpo de Prova 5	0,93	2,54	41,88	139,60
Média aritmética	1,72	2,58	37,03	123,44
Mediana	1,65	2,54	38,16	127,20
Desvio Padrão	0,62	0,24	7,89	26,30
Coefficiente de Variação (%)	36,22	9,21	21,30	21,30

TAB. 8.33 Resultados da primeira replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 2 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	1,05	3,47	41,91	139,70
Corpo de Prova 2	1,38	3,06	41,91	139,70
Corpo de Prova 3	2,33	3,37	38,96	129,87
Corpo de Prova 4	1,73	3,26	39,07	130,23
Corpo de Prova 5	2,92	3,44	34,87	116,23
Média aritmética	1,88	3,32	39,34	131,15
Mediana	1,73	3,37	39,07	130,23
Desvio Padrão	0,75	0,17	2,89	9,63
Coefficiente de Variação (%)	39,81	5,01	7,35	7,35

TAB. 8.34 Resultados da segunda replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 2 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	1,73	3,22	41,08	136,93
Corpo de Prova 2	1,11	3,88	44,41	148,03
Corpo de Prova 3	0,49	3,37	37,78	125,93
Corpo de Prova 4	0,34	3,23	31,78	105,93
Corpo de Prova 5	1,01	3,83	42,71	142,37
Média aritmética	0,94	3,51	39,55	131,84
Mediana	1,01	3,37	41,08	136,93
Desvio Padrão	0,55	0,32	4,99	16,62
Coefficiente de Variação (%)	59,01	9,26	12,61	12,61

TAB. 8.35 Resultados da primeira replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 3 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,15	5,81	35,04	116,80
Corpo de Prova 2	0,65	4,57	31,22	104,07
Corpo de Prova 3	2,34	5,67	32,57	108,57
Corpo de Prova 4	2,20	5,07	32,85	109,50
Corpo de Prova 5	1,36	4,73	31,15	103,83
Média aritmética	1,34	5,17	32,57	108,55
Mediana	1,36	5,07	32,57	108,57
Desvio Padrão	0,95	0,55	1,58	5,28
Coefficiente de Variação (%)	71,11	10,70	4,86	4,86

TAB. 8.36 Resultados da segunda replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 3 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	2,83	5,54	25,42	84,73
Corpo de Prova 2	3,42	5,38	30,62	102,07
Corpo de Prova 3	0,62	6,09	28,96	96,53
Corpo de Prova 4	2,82	6,07	22,02	73,40
Corpo de Prova 5	3,94	5,97	31,74	105,80
Média aritmética	2,73	5,81	27,75	92,51
Mediana	2,83	5,97	28,96	96,53
Desvio Padrão	1,27	0,33	4,00	13,32
Coefficiente de Variação (%)	46,44	5,64	14,40	14,40

TAB. 8.37 Resultados da primeira replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 4 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	1,20	3,47	18,17	60,57
Corpo de Prova 2	3,20	3,71	18,93	63,10
Corpo de Prova 3	2,14	4,22	20,70	69,00
Corpo de Prova 4	2,64	3,67	19,49	64,97
Corpo de Prova 5	0,58	3,77	18,76	62,53
Média	1,95	3,77	19,21	64,03
Mediana	2,14	3,71	18,93	63,10
Desvio Padrão	1,06	0,28	0,96	3,19
Coefficiente de Variação (%)	54,42	7,34	4,98	4,98

TAB. 8.38 Resultados da segunda replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 4 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,24	2,85	23,62	78,73
Corpo de Prova 2	2,51	3,45	22,82	76,07
Corpo de Prova 3	0,55	3,16	18,93	63,10
Corpo de Prova 4	2,52	2,92	31,74	105,80
Corpo de Prova 5	0,30	3,15	24,76	82,53
Média aritmética	1,22	3,11	24,37	81,25
Mediana	0,55	3,15	23,62	78,73
Desvio Padrão	1,18	0,24	4,66	15,55
Coefficiente de Variação (%)	96,75	7,61	19,14	19,14

TAB. 8.39 Resultados da primeira replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 5 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	2,00	6,61	23,20	77,33
Corpo de Prova 2	4,07	5,07	20,42	68,07
Corpo de Prova 3	1,76	6,95	22,64	75,47
Corpo de Prova 4	2,86	6,95	22,58	75,27
Corpo de Prova 5	0,91	7,35	26,43	88,10
Média aritmética	2,32	6,59	23,05	76,85
Mediana	2,00	6,95	22,64	75,47
Desvio Padrão	1,20	0,89	2,17	7,22
Coefficiente de Variação (%)	51,72	13,47	9,39	9,39

TAB. 8.40 Resultados da segunda replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 5 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,78	4,11	16,43	54,77
Corpo de Prova 2	0,39	3,68	15,74	52,47
Corpo de Prova 3	1,17	4,33	16,01	53,37
Corpo de Prova 4	0,87	4,06	9,73	32,43
Corpo de Prova 5	1,18	4,04	16,53	55,10
Média aritmética	0,88	4,04	14,89	49,63
Mediana	0,87	4,06	16,01	53,37
Desvio Padrão	0,33	0,23	2,90	9,67
Coefficiente de Variação (%)	37,09	5,78	19,49	19,49

TAB. 8.41 Resultados da primeira replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 6 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	1,53	5,20	20,15	67,17
Corpo de Prova 2	0,94	4,48	20,67	68,90
Corpo de Prova 3	1,37	4,94	20,91	69,70
Corpo de Prova 4	0,53	4,56	20,08	66,93
Corpo de Prova 5	3,48	5,08	20,39	67,97
Média aritmética	1,57	4,85	20,44	68,13
Mediana	1,37	4,94	20,39	67,97
Desvio Padrão	1,14	0,32	0,35	1,17
Coefficiente de Variação (%)	72,40	6,55	1,71	1,71

TAB. 8.42 Resultados da segunda replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 6 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	3,60	7,13	27,30	91,00
Corpo de Prova 2	1,69	4,48	26,46	88,20
Corpo de Prova 3	1,53	7,80	27,33	91,10
Corpo de Prova 4	0,79	5,60	26,46	88,20
Corpo de Prova 5	1,44	6,20	29,00	96,67
Média aritmética	1,81	6,24	27,31	91,03
Mediana	1,53	6,20	27,30	91,00
Desvio Padrão	1,06	1,30	1,04	3,46
Coefficiente de Variação (%)	58,43	20,79	3,80	3,80

TAB. 8.43 Resultados da primeira replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 7 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	2,64	3,11	17,06	56,87
Corpo de Prova 2	0,90	3,10	19,52	65,07
Corpo de Prova 3	0,34	2,87	15,18	50,60
Corpo de Prova 4	0,90	3,39	17,30	57,67
Corpo de Prova 5	0,09	3,14	17,37	57,90
Média aritmética	0,97	3,12	17,29	57,62
Mediana	0,90	3,11	17,30	57,67
Desvio Padrão	1,00	0,18	1,54	5,13
Coefficiente de Variação (%)	102,28	5,91	8,91	8,91

TAB. 8.44 Resultados da segunda replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 7 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,37	2,90	9,97	33,23
Corpo de Prova 2	0,13	3,07	10,32	34,40
Corpo de Prova 3	2,67	3,61	10,11	33,70
Corpo de Prova 4	2,48	3,01	11,08	36,93
Corpo de Prova 5	0,60	3,16	7,99	26,63
Média aritmética	1,25	3,15	9,89	32,98
Mediana	0,60	3,07	10,11	33,70
Desvio Padrão	1,22	0,27	1,15	3,82
Coefficiente de Variação (%)	97,82	8,70	11,60	11,60

TAB. 8.45 Resultados da primeira replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 8 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	3,25	4,02	13,72	45,73
Corpo de Prova 2	0,25	3,93	15,42	51,40
Corpo de Prova 3	0,24	3,83	16,15	53,83
Corpo de Prova 4	2,65	3,73	14,17	47,23
Corpo de Prova 5	2,27	3,61	13,34	44,47
Média aritmética	1,73	3,82	14,56	48,53
Mediana	2,27	3,83	14,17	47,23
Desvio Padrão	1,40	0,16	1,18	3,95
Coefficiente de Variação (%)	80,93	4,22	8,14	8,14

TAB. 8.46 Resultados da segunda replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 8 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	3,25	4,01	13,72	45,73
Corpo de Prova 2	0,26	3,92	15,42	51,40
Corpo de Prova 3	0,23	3,80	16,15	53,83
Corpo de Prova 4	2,66	3,70	14,17	47,23
Corpo de Prova 5	2,26	3,59	13,34	44,47
Média aritmética	1,73	3,80	14,56	48,53
Mediana	2,26	3,80	14,17	47,23
Desvio Padrão	1,40	0,17	1,18	3,95
Coefficiente de Variação (%)	80,97	4,41	8,14	8,14

TAB. 8.47 Resultados da primeira replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 9 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	1,02	5,78	18,10	60,33
Corpo de Prova 2	0,29	6,06	19,24	64,13
Corpo de Prova 3	4,40	5,97	20,01	66,70
Corpo de Prova 4	3,27	6,43	20,08	66,93
Corpo de Prova 5	4,16	5,75	21,15	70,50
Média aritmética	2,63	6,00	19,72	65,72
Mediana	3,27	5,97	20,01	66,70
Desvio Padrão	1,87	0,27	1,13	3,77
Coefficiente de Variação (%)	71,06	4,57	5,73	5,73

TAB. 8.48 Resultados da segunda replicata de ensaios de tração referente ao tratamento 9 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	1,22	4,34	20,35	67,83
Corpo de Prova 2	0,28	4,06	19,87	66,23
Corpo de Prova 3	3,25	4,31	23,65	78,83
Corpo de Prova 4	3,03	3,89	18,41	61,37
Corpo de Prova 5	2,89	4,27	20,08	66,93
Média aritmética	2,13	4,17	20,47	68,24
Mediana	2,89	4,27	20,08	66,93
Desvio Padrão	1,31	0,19	1,93	6,43
Coefficiente de Variação (%)	61,51	4,62	9,42	9,42

TAB. 8.49 Resultados do Ensaio de Tração referente ao compósito F1.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	1,15	4,40	20,13	67,10
Corpo de Prova 2	1,20	4,23	19,23	64,10
Corpo de Prova 3	3,10	5,30	23,80	79,33
Corpo de Prova 4	2,09	4,10	19,00	63,33
Corpo de Prova 5	2,50	4,40	20,60	68,67
Média aritmética	2,01	4,49	20,55	68,51
Mediana	2,09	4,40	20,13	67,10
Desvio Padrão	0,84	0,47	1,93	6,43
Coefficiente de Variação (%)	40,25	10,73	9,58	9,58

TAB. 8.50 Resultados do Ensaio de Tração referente ao compósito F2.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	2,40	6,90	20,30	67,67
Corpo de Prova 2	2,50	7,30	22,20	74,00
Corpo de Prova 3	2,25	7,10	25,40	84,67
Corpo de Prova 4	2,80	6,40	26,87	89,57
Corpo de Prova 5	2,32	7,80	21,80	72,67
Média aritmética	2,45	7,10	23,31	77,71
Mediana	2,40	7,10	22,20	74,00
Desvio Padrão	0,21	0,51	2,72	9,07
Coefficiente de Variação (%)	8,94	7,25	12,26	12,26

8.4 APÊNDICE 4: RESULTADOS DOS ENSAIOS DE RASGAMENTO REFERENTE
AO *DOE* COMPLETO

TAB. 8.51 Resultados da primeira replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 1 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,97	1,87	20,67	68,90
Corpo de Prova 2	0,40	2,17	19,76	65,87
Corpo de Prova 3	0,82	1,88	14,14	47,13
Corpo de Prova 4	0,20	1,82	18,44	61,47
Corpo de Prova 5	0,76	1,78	20,15	67,17
Média aritmética	0,63	1,90	18,63	62,11
Mediana	0,76	1,87	19,76	65,87
Desvio Padrão	0,32	0,15	2,64	8,81
Coefficiente de Variação (%)	50,59	8,09	14,19	14,19

TAB. 8.52 Resultados da segunda replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 1 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,24	1,45	13,86	46,20
Corpo de Prova 2	0,59	2,00	26,53	88,43
Corpo de Prova 3	0,49	1,91	27,82	92,73
Corpo de Prova 4	0,70	1,51	19,56	65,20
Corpo de Prova 5	0,67	1,32	13,34	44,47
Média aritmética	0,54	1,64	20,22	67,41
Mediana	0,59	1,51	19,56	65,20
Desvio Padrão	0,19	0,30	6,82	22,72
Coefficiente de Variação (%)	34,46	18,26	33,70	33,70

TAB. 8.53 Resultados da primeira replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 2 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,65	1,89	17,30	57,67
Corpo de Prova 2	0,85	1,96	19,83	66,10
Corpo de Prova 3	0,60	2,35	24,49	81,63
Corpo de Prova 4	1,09	2,25	22,37	74,57
Corpo de Prova 5	0,37	1,81	16,12	53,73
Média aritmética	0,71	2,05	20,02	66,74
Mediana	0,65	1,96	19,83	66,10
Desvio Padrão	0,27	0,24	3,47	11,56
Coefficiente de Variação (%)	38,16	11,46	17,33	17,33

TAB. 8.54 Resultados da segunda replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 2 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,47	1,54	22,30	74,33
Corpo de Prova 2	0,27	1,64	20,67	68,90
Corpo de Prova 3	0,54	1,53	18,93	63,10
Corpo de Prova 4	0,87	1,73	22,23	74,10
Corpo de Prova 5	0,17	1,54	23,41	78,03
Média aritmética	0,46	1,60	21,51	71,69
Mediana	0,47	1,54	22,23	74,10
Desvio Padrão	0,27	0,09	1,74	5,80
Coefficiente de Variação (%)	58,50	5,47	8,09	8,09

TAB. 8.55 Resultados da primeira replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 3 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,79	2,65	19,83	66,10
Corpo de Prova 2	0,49	1,84	20,04	66,80
Corpo de Prova 3	0,88	2,19	18,44	61,47
Corpo de Prova 4	0,41	2,17	18,69	62,30
Corpo de Prova 5	0,98	2,28	17,51	58,37
Média aritmética	0,71	2,23	18,90	63,01
Mediana	0,79	2,19	18,69	62,30
Desvio Padrão	0,25	0,29	1,04	3,48
Coefficiente de Variação (%)	34,97	13,02	5,52	5,52

TAB. 8.56 Resultados da segunda replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 3 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,13	1,97	23,90	79,67
Corpo de Prova 2	0,86	2,20	18,72	62,40
Corpo de Prova 3	0,74	2,21	17,16	57,20
Corpo de Prova 4	0,16	1,84	19,73	65,77
Corpo de Prova 5	0,39	2,09	18,10	60,33
Média aritmética	0,46	2,06	19,52	65,07
Mediana	0,39	2,09	18,72	62,40
Desvio Padrão	0,33	0,16	2,62	8,73
Coefficiente de Variação (%)	72,91	7,65	13,42	13,42

TAB. 8.57 Resultados da primeira replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 4 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,22	1,43	13,76	45,87
Corpo de Prova 2	1,36	1,48	14,94	49,80
Corpo de Prova 3	0,87	1,77	17,58	58,60
Corpo de Prova 4	0,46	1,69	14,83	49,43
Corpo de Prova 5	0,36	1,83	19,49	64,97
Média aritmética	0,65	1,64	16,12	53,73
Mediana	0,46	1,69	14,94	49,80
Desvio Padrão	0,46	0,18	2,35	7,84
Coefficiente de Variação (%)	70,80	10,79	14,59	14,59

TAB. 8.58 Resultados da segunda replicata de rasgamento referente ao tratamento 4 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,06	1,59	17,30	57,67
Corpo de Prova 2	0,36	1,62	22,06	73,53
Corpo de Prova 3	0,55	1,42	19,00	63,33
Corpo de Prova 4	0,27	1,31	17,89	59,63
Corpo de Prova 5	0,55	1,48	24,28	80,93
Média aritmética	0,36	1,48	20,11	67,02
Mediana	0,36	1,48	19,00	63,33
Desvio Padrão	0,21	0,13	2,97	9,89
Coefficiente de Variação (%)	57,63	8,53	14,76	14,76

TAB. 8.59 Resultados da primeira replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 5 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,11	2,02	18,20	60,67
Corpo de Prova 2	0,29	2,18	16,40	54,67
Corpo de Prova 3	0,49	2,30	16,33	54,43
Corpo de Prova 4	1,30	2,12	16,47	54,90
Corpo de Prova 5	0,98	2,21	14,59	48,63
Média aritmética	0,63	2,17	16,40	54,66
Mediana	0,49	2,18	16,40	54,67
Desvio Padrão	0,49	0,10	1,28	4,26
Coefficiente de Variação (%)	77,95	4,82	7,79	7,79

TAB. 8.60 Resultados da primeira replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 5 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,66	1,72	10,95	36,50
Corpo de Prova 2	0,88	1,92	11,50	38,33
Corpo de Prova 3	1,09	1,82	13,03	43,43
Corpo de Prova 4	0,77	1,74	10,63	35,43
Corpo de Prova 5	0,90	1,82	9,38	31,27
Média aritmética	0,86	1,80	11,10	36,99
Mediana	0,88	1,82	10,95	36,50
Desvio Padrão	0,16	0,08	1,33	4,44
Coefficiente de Variação (%)	18,66	4,39	11,99	11,99

TAB. 8.61 Resultados da primeira replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 6 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,97	2,16	15,49	51,63
Corpo de Prova 2	0,26	2,54	22,09	73,63
Corpo de Prova 3	0,41	2,41	15,60	52,00
Corpo de Prova 4	0,69	2,12	17,02	56,73
Corpo de Prova 5	0,46	1,98	14,69	48,97
Média aritmética	0,56	2,24	16,98	56,59
Mediana	0,46	2,16	15,60	52,00
Desvio Padrão	0,28	0,23	2,98	9,93
Coefficiente de Variação (%)	49,69	10,15	17,54	17,54

TAB. 8.62 Resultados da segunda replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 6 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	1,19	2,53	15,18	50,60
Corpo de Prova 2	0,55	1,94	18,48	61,60
Corpo de Prova 3	0,46	1,35	13,90	46,33
Corpo de Prova 4	0,47	2,46	17,68	58,93
Corpo de Prova 5	0,51	1,97	15,42	51,40
Média aritmética	0,64	2,05	16,13	53,77
Mediana	0,51	1,97	15,42	51,40
Desvio Padrão	0,31	0,48	1,89	6,30
Coefficiente de Variação (%)	49,02	23,23	11,72	11,72

TAB. 8.63 Resultados da primeira replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 7 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,20	1,45	13,13	43,77
Corpo de Prova 2	0,16	1,62	18,17	60,57
Corpo de Prova 3	0,33	1,71	19,80	66,00
Corpo de Prova 4	0,14	1,63	15,49	51,63
Corpo de Prova 5	0,82	1,69	15,53	51,77
Média aritmética	0,33	1,62	16,42	54,75
Mediana	0,20	1,63	15,53	51,77
Desvio Padrão	0,28	0,10	2,60	8,66
Coefficiente de Variação (%)	85,98	6,33	15,81	15,81

TAB. 8.64 Resultados da segunda replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 7 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	1,08	1,62	9,35	31,17
Corpo de Prova 2	0,72	1,72	15,04	50,13
Corpo de Prova 3	1,75	2,03	17,82	59,40
Corpo de Prova 4	0,84	1,83	9,97	33,23
Corpo de Prova 5	0,87	1,96	8,79	29,30
Média aritmética	1,05	1,83	12,19	40,65
Mediana	0,87	1,83	9,97	33,23
Desvio Padrão	0,41	0,17	4,01	13,37
Coefficiente de Variação (%)	39,09	9,18	32,90	32,90

TAB. 8.65 Resultados da primeira replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 8 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,85	1,77	11,08	36,93
Corpo de Prova 2	0,13	1,77	13,34	44,47
Corpo de Prova 3	0,68	1,62	13,44	44,80
Corpo de Prova 4	0,51	2,13	14,80	49,33
Corpo de Prova 5	1,20	1,77	19,83	66,10
Média aritmética	0,67	1,81	14,50	48,33
Mediana	0,68	1,77	13,44	44,80
Desvio Padrão	0,40	0,19	3,27	10,89
Coefficiente de Variação (%)	58,91	10,44	22,53	22,53

TAB. 8.66 Resultados da segunda replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 8 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,85	1,77	13,72	45,73
Corpo de Prova 2	0,13	1,74	15,42	51,40
Corpo de Prova 3	0,68	1,62	16,15	53,83
Corpo de Prova 4	0,51	2,11	14,17	47,23
Corpo de Prova 5	1,20	1,76	13,34	44,47
Média aritmética	0,67	1,80	14,56	48,53
Mediana	0,68	1,76	14,17	47,23
Desvio Padrão	0,40	0,18	1,18	3,95
Coefficiente de Variação (%)	58,91	10,19	8,14	8,14

TAB. 8.67 Resultados da primeira replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 9 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,64	2,09	14,52	48,40
Corpo de Prova 2	0,66	1,69	12,47	41,57
Corpo de Prova 3	0,52	1,79	10,22	34,07
Corpo de Prova 4	0,36	1,88	12,54	41,80
Corpo de Prova 5	0,92	1,82	13,79	45,97
Média aritmética	0,62	1,85	12,71	42,36
Mediana	0,64	1,82	12,54	41,80
Desvio Padrão	0,21	0,15	1,64	5,46
Coefficiente de Variação (%)	33,21	8,02	12,89	12,89

TAB. 8.68 Resultados da segunda replicata de ensaios de rasgamento referente ao tratamento 9 do *DOE* Completo.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,34	1,91	14,59	48,63
Corpo de Prova 2	0,75	1,68	14,14	47,13
Corpo de Prova 3	0,59	1,67	15,22	50,73
Corpo de Prova 4	0,81	1,80	22,58	75,27
Corpo de Prova 5	0,21	1,71	14,94	49,80
Média	0,54	1,75	16,29	54,31
Mediana	0,59	1,71	14,94	49,80
Desvio Padrão	0,26	0,10	3,54	11,79
Coefficiente de Variação (%)	47,97	5,77	21,71	21,71

TAB. 8.69 Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao compósito F1.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,32	1,92	14,00	48,63
Corpo de Prova 2	0,77	1,65	13,54	47,13
Corpo de Prova 3	0,53	1,78	15,34	50,73
Corpo de Prova 4	0,80	1,72	22,52	75,27
Corpo de Prova 5	0,32	1,79	17,00	49,80
Média	0,55	1,77	16,48	54,31
Mediana	0,53	1,78	15,34	49,80
Desvio Padrão	0,23	0,10	3,63	11,79
Coefficiente de Variação (%)	43,95	5,61	23,69	23,68

TAB. 8.70 Resultados do Ensaio de Rasgamento referente ao compósito F2.

Análises	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Deformação máxima (mm)	Deformação máxima (%)
Corpo de Prova 1	0,80	3,80	16,00	48,63
Corpo de Prova 2	1,20	3,70	18,30	47,13
Corpo de Prova 3	1,50	3,50	16,90	50,73
Corpo de Prova 4	1,30	2,60	17,40	75,27
Corpo de Prova 5	0,80	2,80	19,90	49,80
Média	1,12	3,28	17,70	54,31
Mediana	1,20	3,50	17,40	49,80
Desvio Padrão	0,31	0,54	1,48	11,79
Coefficiente de Variação (%)	25,95	15,57	8,53	23,68