



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Amanda Gerhardt de Oliveira Ferreira

**Potencial de uso da perlita como carga e/ou aditivo no poliestireno
em aplicação nos setores de embalagens termoformadas e
construção civil**

Rio de Janeiro

2022

Amanda Gerhardt de Oliveira Ferreira

Potencial de uso da perlita como carga e/ou aditivo no poliestireno em aplicação nos setores de embalagens termoformadas e construção civil

Tese apresentada como, requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Polímeros

Orientadoras: Prof. Dra. Ana Maria Furtado de Sousa
Prof. Dra. Ana Lúcia Nazareth da Silva

Rio de Janeiro

2022

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

F383 Ferreira, Amanda Gerhardt de Oliveira.

Potencial de uso da perlita como carga e/ou aditivo no poliestireno em aplicação nos setores de embalagens termoformadas e construção civil. – 2022.

134 f.

Orientador (a): Ana Maria Furtado de Sousa
Ana Lúcia Nazareth da Silva

Dissertação (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Poliestireno – Teses. 2. Compósitos – Teses. I. Sousa, Ana Maria Furtado de. II. Silva, Ana Lúcia Nazareth da. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 678.742

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.


Assinatura

02/12/2022
Data

Amanda Gerhardt de Oliveira Ferreira

Potencial de uso da perlita como carga e/ou aditivo no poliestireno em aplicação nos setores de embalagens termoformadas e construção civil

Tese apresentada, como requisito para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Polímeros

Aprovada em 22 de julho de 2022.

Orientadores:

Prof. Dra. Ana Maria Furtado de Sousa
Instituto de Química – UERJ

Prof. Dra. Ana Lúcia Nazareth da Silva
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Banca Examinadora:


Prof(a). Dr. Alex da Silva Sirqueira

Centro Universitário Estadual da Zona Oeste


Prof(a). Dr. Cristina Russi Guimarães Furtado
Instituto de Química – UERJ


Pesquisadora Dr.(a) Christine Rabello Nascimento
Universidade Federal do Rio de Janeiro


Prof(a). Dr. Fernando Gomes de Souza Junior
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro

2022

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Marisa Gerhardt e Manoel Thomé...doutores da vida!

AGRADECIMENTOS

Quando paro e reflito sobre o fato de ter chegado até aqui reforço em meu coração a fé em milagres! Reforço também o sentimento de que os planos de Deus são realmente muito maiores que os nossos e que nada pode nos impedir de alcançar aquilo que Ele já estabeleceu pra nós!

Penso também que para esses planos se concretizarem ele proporciona situações e envia pessoas que serão instrumentos para nos conduzir até Seus objetivos. Comigo não foi diferente! Se cheguei até aqui foi porque Deus permitiu e me conduziu! Sou imensamente grata a Ele por isso e pelas pessoas que foram instrumento!

Agradeço ao meu esposo Vinícios Ramos que embarcou comigo no doutorado meses antes de casarmos e em meio aos nossos primeiros anos de matrimônio me colocou como prioridade, sempre compreensivo as minhas necessidades e ausências. Seu apoio e parceria foram essenciais para que eu chegasse até aqui. Obrigada, meu amor!

Serei eternamente grata aos meus pais que, mesmo não sendo graduados, entenderam a importância da educação e dedicaram a vida para que eu pudesse ter acesso as melhores oportunidades de estudo. Nos momentos certos me incentivaram, me repreenderam e me sustentaram de todas as formas possíveis para que a conclusão deste doutorado fosse possível! À minha irmã Aline, amiga, parceira, exemplo de servidora pública, sou grata pelo incentivo e exemplo. Grata ao meu cunhado, Márcio Aguiar, que também sempre me deu suporte e muitas coronas. Ao meu sobrinho Gustavo, que mesmo não tendo ideia do que eu faço, se tornou um incentivo contínuo ao me levar a pensar o quanto meu esforço pode proporcionar a ele, e a meu(s) filho(s) futuramente, uma vida diferente! Sem uma rede de apoio dessas eu não teria conseguido!

Agradeço ainda a minha família Gerhardt e Ramos Ferreira pela torcida e orações!

Minha imensa gratidão às minhas orientadoras Ana Furtado e Ana Nazareth! Exemplo de que a orientação e a relação professor - aluno pode ser conduzida de forma próxima e humana! O ótimo trabalho desenvolvido em conjunto é fruto da amizade e parceria inspiradora existente entre elas. Definitivamente, a conclusão deste doutorado não seria viável se eu não estivesse sob a orientação de vocês! Que eu seja na minha caminhada profissional 1/10 do que vocês são!

Agradeço aos meus chefes Papa Matar e Frederico Tavares, pela oportunidade profissional no grupo ATOMS e por se preocuparem com meu futuro, me dando a oportunidade de progredir com minha formação acadêmica! Me sinto honrada em fazer parte deste grupo e por poder contribuir de alguma forma com os trabalhos de excelência desenvolvidos nele. Agradeço em especial aos companheiros de dia-a-dia do ATOMS Renata, Nathalia, Cliff, Thales, Bruno e Arthur à parceira diária no laboratório I-142.

Sou grata aos meus amigos que, na maioria das vezes, mesmo à distância tiveram grande importância nessa jornada me incentivando, acalmando nos momentos de ansiedade e não me deixando desistir! Agradeço em especial às amigas Carla Manske, Vanessa Macedo, Gleice Machado, Aline Santos e Déborah Vevianeh, além da minha irmã Aline Gerhardt! Exemplos de mulheres fortes, influenciadoras, que fazem diferença onde atuam e por onde passam! Sou privilegiada por ter vocês comigo!

Agradeço ao Julio Cesar (IMA) por toda contribuição e suporte técnico ao longo de todo o trabalho e ao meu amigo Elisson Brum (UERJ) pela parceria e auxílio na conclusão da tese.

Aos grupos NERDS/IMA, LETPP/UERJ, PEM/COPPE/UFRJ meu agradecimento por disponibilizarem a infraestrutura necessária para conclusão deste trabalho.

Sou grata pelos caminhos percorridos desde o Colégio Santa Maria (CSM), Escola Técnica/CEFETEQ Nilópolis, Instituto de Química/UFRJ, CETEM/UFRJ, GRIFIT/UFRJ e PPGQ/UERJ e ATOMS/UFRJ, assim como pelas pessoas que os percorreram comigo! De alguma forma todos me trouxeram até aqui!

Muito obrigada!!

Se vi mais longe foi por estar sobre o ombro de gigantes.

Isaac Newton

RESUMO

FERREIRA, A. G. O. *Potencial de uso da perlita como carga e/ou aditivo no poliestireno em aplicação nos setores de embalagens termoformadas e construção civil*. 2022. 134 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022).

Compósitos à base de poliestireno e perlita expandida (PS/Perlita) foram preparados com o objetivo de avaliar o efeito dos parâmetros de processamento e do teor de carga mineral sobre as propriedades físicas, mecânicas, térmicas, morfológicas e reológicas dos compósitos finais. As variáveis de resposta do planejamento de experimentos aplicado à ETAPA INICIAL do estudo indicaram um aumento da densidade dos compósitos após extrusão e injeção, indicativo de uma provável quebra das partículas de perlita inicialmente porosas e com ar represado em seu interior. Apesar da boa interação entre a perlita e a matriz de PS, a morfologia também confirmou a quebra das esferas da carga. A análise estatística do planejamento de experimentos sinalizou que os fatores de processo - velocidade e elementos de condução, não exerceram efeito significativo sobre as variáveis de resposta – Índice de Fluidez, resistência ao Impacto e Módulo de Young. Uma ETAPA COMPLEMENTAR foi realizada para substituição da etapa de injeção (supostamente responsável pela quebra das partículas) por uma etapa de formação de fita para obtenção de novos corpos de prova após extrusão. No entanto, as variáveis de resposta mais uma vez indicaram a quebra da perlita por meio do aumento da densidade e da morfologia dos compósitos. A análise estatística do planejamento de experimentos confirmou este evento ao sinalizar o efeito significativo dos elementos de condução e do teor de perlita sobre o aumento da densidade dos compósitos nas condições de processamento utilizadas.

O estudo reológico mostrou uma tendência a um comportamento elástico mais pronunciado para composições processadas em condições menos cisalhantes (2 elementos de condução). Além disso, o comportamento de fluxo da composição com maior teor de perlita de menor tamanho de partícula (perlita 50BC 20%) apresentou estabilidade dimensional adequada para termoformação, mesmo com as perlitas fraturadas e ainda identificou a não existência de aglomerados nos compósitos PS/Perlita, fatos confirmados pelas análises de SEM e TGA.

O aumento da condutividade térmica (K) e a diminuição da capacidade calorífica (Cp), comportamento oposto ao que era esperado, reforçaram a conclusão de que a quebra da perlita inviabilizou o uso do material como isolante térmico. Entretanto, os resultados apontaram para a obtenção de um material adequado para a termoformação, já que o aumento da condutividade térmica seria adequado para a fase de resfriamento do molde, acelerando a produção da peça.

Palavras Chaves: Perlita. Poliestireno. Compósitos. Propriedades térmicas. Propriedades de tração. Comportamento reológico.

ABSTRACT

FERREIRA, A. G. O. *Potential use of perlite as a filler and/or additive in Polystyrene in application in the thermoformed packaging and civil construction sectors*. 2022. 134 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022).

Composites based on polystyrene and expanded perlite (PS/Perlite) were prepared in order to assess the processing effect parameters and the mineral filler content on physical, mechanical, thermal, morphological and rheological properties of the final composites. The data obtained from the design of experiments applied to the INITIAL STAGE of the study indicated an increase in the density of the composites after the extrusion and injection processes, suggesting the probable breakdown of the perlite particles. The morphology analysis indicated a good interaction between the perlite and the PS matrix, however confirmed the breakage of the filler spheres. The statistical analysis of the design of experiments also showed that the process factors (speed and conduction elements) did not significantly alter the response variables (MFI, Impact Resistance and Young's Modulus). A COMPLEMENTARY STEP replaced the injection process step (supposedly responsible for breaking the particles) by a tapering step to obtain new specimens after the extrusion process. However, the response variables once again indicated the perlite breakdown by the density increase and the morphology of the composites. The statistical analysis of the design of experiments confirmed this event by signaling the significant effect of the conduction elements and the perlite content on the composite's density increase under the processing conditions used. The rheological study showed a pronounced elastic behavior tendency for the compositions processed with lower shear conditions (2 conduction elements). In addition, the composites with higher perlite content with smaller particle size (perlite 50BC 20%) flow behavior showed adequate dimensional stability for thermoforming, even with fractured perlites and also identified the absence of agglomerates in PS/Perlite composites, facts that were confirmed by SEM and TGA analysis. The thermal conductivity (K) increase and the heat capacity (Cp) decrease were not expected, however it reinforced the conclusion that the perlite breakage made the use of the composites as a thermal insulator unfeasible. On the other hand, the results pointed towards a material suitable for thermoforming, since the increase in thermal conductivity would be suitable for the cooling phase of the process, accelerating the production of the artifacts.

Keywords: Perlite; Polystyrene; Composite; Thermal properties, Tensile Properties, Rheology behavior.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Aplicações do EPS na Construção Civil – (a) Sistemas construtivos (Painéis monolíticos), (b) Lajes, (c) Isolamento térmico e (d) Concretos leves.....	25
Figura 2 -	Evolução Anual do consumo nacional do poliestireno expandido (EPS).....	27
Figura 3 -	Perlita antes e após expansão.....	28
Figura 4 -	Perlita e suas diversas aplicações.....	30
Figura 5 -	Diagrama radar da perlita.....	36
Figura 6 -	Processo de termoformagem de uma chapa plana por pressão (a) e por vácuo (b).....	38
Figura 7 -	Etapas de estudo para obtenção de compósitos leves e isolantes térmicos.....	43
Figura 8 -	Configuração de rosca da extrusora TeckTril DCT-20 para os experimentos de 1 a 5 e Branco.....	50
Figura 9 -	Configuração de rosca da extrusora TeckTril DCT-20 para os experimentos de P-0(PS puro), P-10 (PS/SilCel 42 10%) e P-20 (PS/SilCel 42 20%).....	53
Figura 10 -	Diferença da aderência da perlita sobre o PS em presença do óleo EMCA Plus 380.....	54
Figura 11 -	Configuração de rosca da extrusora TeckTril DCT-20 para os experimentos da ETAPA COMPLEMENTAR.....	57
Figura 12 -	Processos de extrusão seguidos de granulação (a) e fitagem (b)....	59
Figura 13 -	Micrografias por SEM em ampliações de (a) 500 μ m, (b) 100 μ m e (c) 50 μ m e (d) curva de distribuição de partícula, por Malvern, da perlita SilCel 42 (d).....	66
Figura 14 -	Curva da análise de TGA (a) e espectro de FTIR (b) da perlita SilCel 42.....	67

Figura 15 - Gráfico de Pareto (a) e densidade em função do número de elementos de condução e da rotação (b).....	70
Figura 16 - Comparação da morfologia da fase dispersa em matriz de PS após injeção.....	71
Figura 17 - Gráfico de Pareto (a) e Índice de fluidez (MFI) em função do número de elementos de condução e da rotação (b).....	74
Figura 18 - Gráfico de Pareto (a) e Resistência ao Impacto em função do número de elementos de condução e da rotação (b).....	74
Figura 19 - Gráfico de Pareto (a) e Módulo de Young em função do número de elementos de condução e da rotação (b).....	75
Figura 20 - Imagens de MEV dos compósitos P-10 (PS/SilCel 42 10%) (a: 100 μ m, b: 50 μ m, d: 10 μ m) e P-20 (PS/SilCel 42 20%) (e: 100 μ m, f: 50 μ m, h: 5 μ m) e EDS de P-10 (PS/SilCel 42 10%) (c) e P-20 (PS/SilCel 42 20%) (g).....	78
Figura 21 - Imagens de MEV de P-0 (PS puro) à (a) 100 μ m e (b) 50 μ m de magnitude.....	79
Figura 22 - Comparação das curvas de Tensão <i>versus</i> Deformação de P-0 (PS puro), P-10 (PS/SilCel 42 10%) e P-20 (PS/SilCel 42 20%).....	82
Figura 23 - Curvas de viscosidade complexa (a) e módulos de armazenamento e perda em função da frequência para P-0 (PS puro) (b), P-10 (PS/SilCel 42 10%) (c) e P-20 (PS/SilCel 42 20%) (d).....	83
Figura 24 - Comportamento de fluxo de sistemas poliméricos.....	85
Figura 25 - Curva Cole-Cole polímero puro (PS puro) (a) e compósitos P-10 (PS/SilCel 42 10%) e P-20 (PS/SilCel 42 20%) (b).....	86
Figura 26 - Micrografias por MEV em ampliações de (a) 500 μ m, (b) 100 μ m e (c) 50 μ m e (d) curva de distribuição de partícula, por Malvern, da perlita SilCel 50-BC.....	90
Figura 27 - Curva de (TGA) (a) e espectro de FTIR (b) da perlita SilCel 50-BC.....	91
Figura 28 - Corpos de prova obtidos por meio de fitagem após extrusão.....	92
Figura 29 - Micrografias dos experimentos 11 (SilCel 42:10%, Prog2., N°EC:0), 16 (SilCel 42:10%, Prog2., N°EC:2), 17 (SilCel	

	50BC:10%, Prog2., N°EC:2), PS puro e perlita SilCel 50-BC.....	93
Figura 30 -	Placas dos compósitos PS/perlita produzidas por moldagem por compressão.....	96
Figura 31 -	Gráfico de Pareto (a) e densidade em função do número de elementos de condução e do teor de perlita SilCel 42 (b).....	98
Figura 32 -	Gráfico de Pareto (a) e densidade em função do número de elementos de condução e do teor de perlita SilCel 50 BC (b).....	99
Figura 33 -	Morfologia da fase dispersa de composições em matriz de PS de fitas extrudadas e prensadas em placas de 2 mm - (a) SilCel 42 e (b) SilCel 50BC.....	101
Figura 34 -	SilCel 50BC pura <i>versus</i> dispersa na matriz polimérica.....	103
Figura 35 -	Viscosidade complexa (η^*) versus frequência (ω) do PS puro processado em extrusora dupla rosca com ZERO e DOIS elementos de condução.....	104
Figura 36 -	Viscosidade complexa (η^*) versus frequência (ω) das composições de PS com a perlita SilCel 42 (maior tamanho de partícula), processadas em extrusora dupla rosca com e sem elementos de condução.....	105
Figura 37 -	Viscosidade complexa (η^*) versus frequência (ω) das composições de PS com a perlita SilCel 50 BC (menor tamanho de partícula), processadas em extrusora dupla rosca com e sem elementos de condução.....	106
Figura 38 -	Viscosidade complexa (η^*) versus frequência (ω) das composições de PS/perlita (a) SilCel (10%, m/m) e (b) SilCel (20%, m/m), com diferentes grades de perlita, processadas em extrusora dupla rosca com e sem elementos de condução.....	107
Figura 39 -	Viscosidade complexa (η^*) versus frequência (ω) das composições de PS/perlita (10 e 20% m/m), com diferentes grades de perlita, processadas em extrusora dupla rosca com o maior número de elementos de condução.....	109
Figura 40 -	Curvas de viscosidade complexa versus frequência das composições processadas com 2 elementos de condução.....	110
Figura 41 -	Curva Cole-Cole polímero puro PS Branco e compósitos SilCel 42 10 e 20% e SilCel 50 BC 10 e 20%, processados com 2 EC	113

Figura 42 - Módulo de cruzamento versus frequência de cruzamento dos sistemas PS/perlita, processados com 2 elementos de condução...	114
Figura 43 - Capacidade calorífica (C_p) dos sistemas PS/perlita, processados no programa 2 de temperatura.....	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Produção e vendas dos produtos e/ou serviços industriais, segundo as classes de atividades e descrição dos produtos – Brasil (Adaptado de IBGE, 2018).....	27
Tabela 2 -	Composição química de amostras de perlita (wt%)	29
Tabela 3 -	Artigos publicados nos últimos 10 anos abordando aplicações da perlita à área de polímeros	32
Tabela 4 -	Vantagens e desvantagens da perlita.....	35
Tabela 5 -	Propriedades típicas dos poliestirenos GPPS 535 e 585.....	40
Tabela 6 -	Propriedades da perlita SilCell – 42 e 50- BC.....	41
Tabela 7 -	Propriedades típicas do EMCA Plus 380.....	41
Tabela 8 -	Correlação entre os ensaios de caracterização e as matérias primas....	44
Tabela 9 -	Matriz de planejamento para estudo dos parâmetros de extrusão.....	49
Tabela 10 -	Especificações dos elementos da extrusora.....	49
Tabela 11 -	Perfil de temperatura estabelecido na extrusora TeckTrill.....	51
Tabela 12 -	Matriz de planejamento para estudo do teor de perlita – composições processadas a 100 rpm, com 3 elementos de condução.....	52
Tabela 13 -	Especificações dos elementos da extrusora.....	52
Tabela 14 -	Parâmetros do processo de injeção.....	55
Tabela 15 -	Matriz de planejamento para reavaliação dos parâmetros de extrusão..	56
Tabela 16 -	Especificações dos elementos da extrusora.....	58
Tabela 17 -	Programas de temperaturas da ETAPA COMPLEMENTAR referentes aos componentes da extrusora TeckTrill.....	59
Tabela 18 -	Correlação entre os ensaios de caracterização e as etapas do estudo..	60
Tabela 19 -	Médias de Mn, Mw e polidispersão dos PS por GPC.....	68
Tabela 20 -	Temperaturas e perda de massa do PS obtidos por TGA.....	68
Tabela 21 -	Matriz experimental e resultados experimentais da densidade.....	69

Tabela 22 -	Matriz experimental e resultados experimentais do índice de fluidez e propriedades mecânicas.....	73
Tabela 23 -	Propriedades térmicas medidas por TGA.....	75
Tabela 24 -	Densidade experimental e teórica da mistura de PS e dos compósitos PS/perlita.....	77
Tabela 25 -	Propriedades térmicas de P-0 (PS puro), P-10 (PS/SilCel 42 10%) e P-20 (PS/SilCel 42 20%).....	80
Tabela 26 -	Propriedades Mecânicas de P-0 (PS puro), P-10 (PS/SilCel 42 10%) e P-20 (PS/SilCel 42 20%).....	81
Tabela 27 -	Valores do módulo e frequência no ponto de cruzamento (G'/G'').....	85
Tabela 28 -	Projeção da densidade dos compósitos.....	95
Tabela 29 -	Condições de moldagem de placas de 2 (confirmar) e 6 mm.....	96
Tabela 30 -	Projeção da densidade média das amostras moldadas em placas de 2mm.....	97
Tabela 31 -	Valores no ponto de cruzamento ($G'=G''$ e ω_c) para os sistemas PS/Perlita, processados com 2 elementos de condução.....	112
Tabela 32 -	Propriedades térmicas obtidas por TGA (fitas prensadas).....	116
Tabela 33 -	Valores médios de condutividade térmica, k, (fitas prensadas).....	120

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO.....	19
1	INOVAÇÃO, JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS.....	21
1.1	Inovação e Justificativa.....	21
1.2.	Objetivo.....	21
1.2.1	<u>Objetivo geral.....</u>	21
1.2.2	<u>Objetivos específicos.....</u>	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1	Poliestireno.....	23
2.1.1	<u>Mercado do Poliestireno no Brasil.....</u>	26
2.2	Perlita.....	28
2.2.1	<u>Perlita em compósitos - como carga em matrizes poliméricas.....</u>	32
2.2.2	<u>Perlita como isolante térmico.....</u>	34
2.3	Processos de termoformação.....	37
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
3.1	Matéria prima.....	40
3.2	Equipamentos.....	42
3.3	Planejamento das atividades experimentais.....	43
3.4	Parte Experimental: Caracterização da matéria-prima.....	44
3.5	Parte Experimental: ETAPA INICIAL.....	48
3.5.1	<u>Processamento dos compósitos: estudo da influência dos parâmetros de extrusão.....</u>	48
3.5.2	<u>Processamento dos compósitos: estudo da influência da quantidade de perlita.....</u>	51
3.5.3	<u>Preparo dos corpos de prova por injeção.....</u>	54
3.6	Parte Experimental: Etapa complementar.....	55
3.6.1	<u>Processamento dos compósitos.....</u>	55
3.7	Parte Experimental: Caracterização dos Compósitos.....	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO – etapa inicial.....	65
4.1	Caracterização da matéria-prima.....	65
4.1.1	<u>Perlita.....</u>	65
4.1.2	<u>PS e óleo.....</u>	67

4.2	Estudo preliminar dos parâmetros de extrusão	68
4.2.1	<u>Avaliação da densidade e morfologia</u>	69
4.2.2	<u>Avaliação do MFI e propriedades mecânicas</u>	72
4.2.3	<u>Propriedades térmicas – TGA</u>	75
4.3	Estudo preliminar do efeito da quantidade de perlita	76
4.3.1	<u>Avaliação da densidade e morfologia</u>	76
4.3.2	<u>Propriedades térmicas</u>	80
4.3.3	<u>Propriedades mecânicas – tensão versus deformação</u>	81
4.3.4	<u>Comportamento reológico</u>	83
4.4	Conclusões parciais	87
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO – ETAPA COMPLEMENTAR	89
5.1	Caracterização da Perlita SilCell 50-BC	89
5.2	Processamento dos compósitos em fita	91
5.2.1	<u>Morfologia das fitas extrudadas e avaliação da densidade dos compósitos</u>	91
5.2.2	<u>Morfologia das fitas extrudadas e prensadas e avaliação da densidade dos compósitos</u>	97
5.3	Comportamento reológico	104
5.3.1	<u>Comportamento reológico das amostras de PS puro</u>	104
5.3.2	<u>Comportamento reológico dos compósitos (fitas extrudadas e prensadas)</u>	105
5.3.3	<u>Análise do potencial de termoformação das composições PS/perlita</u>	109
5.4	Comportamento térmico: análise termogravimétrica	116
5.5	Comportamento térmico: capacidade calorífica dos compósitos	117
5.6	Comportamento térmico: condutividade térmica	120
5.7	Conclusões parciais	121
	CONCLUSÕES	124
	Considerações e sugestões	125
	REFERÊNCIAS	126

INTRODUÇÃO

Os polímeros são considerados materiais de ampla utilização em variados setores da economia. Um estudo publicado pela Fundação Heinrich Boll, em novembro de 2020, ratifica o grande uso desses materiais ao indicar uma previsão de produção anual de mais de 600 milhões de toneladas de plásticos. Isso significa um aumento de 50% da produção atual até o ano de 2025.

Para atender as demandas de diferentes especificações, os artefatos poliméricos são formulados, por exemplo, na forma de compósitos. Um compósito polimérico pode ser definido como sendo um material multifásico no qual cargas de reforço são adicionadas a uma matriz polimérica (ou misturas de polímeros), resultando em propriedades mecânicas sinérgicas que não podem ser alcançadas a partir de qualquer componente puro (ARRIETA et al, 2013). Neste sentido, destaca-se a prática de incorporação de aditivos e cargas para que seja possível potencializar as propriedades que se deseja explorar e também aperfeiçoar o processamento do material (AZEREDO, 2009).

Por meio da adição de cargas minerais, as propriedades da matriz polimérica podem ser modificadas, tais como: térmica, tenacidade e resistência ao desgaste. A eficácia dessa adição depende da interação entre a matriz e a carga, que é afetada também pelo grau de dispersão desta na matriz (IMRE, 2013; KASEEM M., et al, 2016). Entretanto, a adição de cargas a uma matriz polimérica faz com que os artefatos fiquem mais pesados, já que normalmente as densidades das cargas minerais se situam na faixa de 2,7 a 4,6 g/cm³ (LIMA et al, 2007), com raras exceções, como é o caso da perlita expandida.

Naturalmente de origem vulcânica, porém já produzida sinteticamente, a perlita é composta em sua maioria por SiO₂ (em torno de 70%) e Al₂O₃ (em torno de 15%). Com a capacidade de expandir de quatro a vinte vezes seu volume original ao ser aquecida a altas temperaturas, esta carga traz como característica principal a baixíssima densidade, por conservar ar no seu interior, e ótimas propriedades físicas (KABRA et al, 2013).

O poliestireno (PS), o polietileno (PE), o polipropileno (PP) e o poli (tereftalato de etileno) (PET) formam o grupo de termoplásticos amplamente empregados no setor de embalagens e descartáveis. Estudos apontam que o uso do PS está associado a

vantagens que incluem fatores mecânicos e físicos, além de serem fáceis de reciclar pelos métodos mecânicos, químicos e térmicos. Ele é um polímero de baixo custo, duro, transparente, mas pode ser colorido com a introdução de corantes, o que o torna adequado para uma variedade de aplicações. (MONDAL et al 2020; MAAFA, 2021). Por este motivo, a adição da perlita como carga ao PS tende a ser uma alternativa para obtenção de compósitos mais leves. Ainda, devido a sua morfologia de esfera oca, a perlita tem grande potencial de modificar o comportamento térmico do produto final e o processamento, o que pode ser útil no setor de embalagens termoformadas e na construção civil.

1. INOVAÇÃO, JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

1.1 Inovação e Justificativa

Diante da variedade de aplicações do poliestireno e suas limitações, esse estudo traz como proposta de inovação o uso da perlita como meio de obtenção de compósitos leves e com propriedades térmicas diferenciadas, suficientes para aplicação nos setores de embalagem termoformada e construção civil. Destaca-se que, ao longo do período de desenvolvimento deste trabalho (2010 a 2018), na literatura (*Science Direct*) foram encontrados 4.749 artigos abordando estudos acerca do uso da Perlita em diversos usos, porém somente 111 são aplicados a polímeros em geral, ou seja, cerca de 3,3%, não sendo encontrado nenhum que relacione o uso de perlita com poliestireno (PS).

Devido à perlita se tratar de uma carga mineral oca, espera-se que a mesma favoreça a obtenção de compósitos de PS com as propriedades desejadas para a produção de materiais mais leves e mais isolantes. Como desafio ressalta-se a necessidade de entender a influência dos parâmetros de processo na preservação da forma de esfera oca da perlita, ou seja, minimizar a quebra durante o preparo dos compósitos. Sendo assim, a conservação da integridade física da perlita ao fim do processamento configura um dos principais desafios deste trabalho.

1.2. Objetivo

1.2.1. Objetivo geral

O presente estudo visa avaliar a viabilidade técnica da produção de compósitos à base poliestireno (PS) e perlita expandida, preservando a morfologia da carga, e a avaliação do potencial de obtenção de materiais produzidos para os setores de embalagem por termoformação e construção civil.

1.2.2. Objetivos específicos

- Estudar o efeito dos parâmetros de processamento “velocidade de rotação”, “número de elementos de condução na zona 4 do parafuso” e “perfil de temperatura” no processamento dos compósitos de PS/perlita por extrusão.
- Estudar o efeito do tamanho e da quantidade de perlita na preservação da sua morfologia durante a produção dos compósitos por processo de extrusão.
- Avaliar a preservação da morfologia da perlita através da comparação das densidades dos compósitos e por observação em microscópio eletrônico de varredura.
- Avaliar o potencial de termoformação dos compósitos de PS/perlita através do comportamento reológico.
- Avaliar o potencial de aplicação dos compósitos como artefato para isolamento térmico em produtos termoformados e utilizados na construção civil através da condutividade térmica e capacidade calorífica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Poliestireno

O poliestireno (PS) é um polímero resultante da polimerização por adições sucessivas do monômero estireno. O poliestireno é um homopolímero sintético pertencente ao grupo das resinas termoplásticas, sendo rígido, amorfo e transparente, geralmente classificado como cristal ou de alto-impacto (MANO et al. 1999).

Pioneiro entre os termoplásticos, o PS foi descoberto em 1839, porém sua produção em escala industrial só foi iniciada em torno de 1930, na Alemanha. Com o tempo, sua comercialização foi aumentada por apresentar muitas propriedades atrativas para o mercado, tais como baixo custo, resistência a ácidos, bases e sais e ainda por ser um ótimo isolante térmico, elétrico e acústico (ABIQUIM, Comissão Setorial EPS).

Ao ser submetido a diferentes processos de polimerização, é possível obter formas variadas de poliestireno, aumentando a gama de aplicações deste polímero. Algumas de suas variações mais utilizadas são:

- **Poliestireno cristal:** É a forma primária do polímero obtida pela rota de síntese tradicional. É amorfo, rígido, apresenta brilho e elevado índice de refração. Seu processamento pode ser facilitado pelo uso de aditivos lubrificantes e por apresentar baixo custo é amplamente utilizado para confecção de itens descartáveis, como copos. A temperatura ambiente assume comportamento vítreo e apresenta baixa absorção de energia mediante impacto, devido não conter mobilidade em seus segmentos de cadeia na temperatura ambiente. (GRASSI, V.G., 2001).

- **Poliestireno expandido (EPS):** Normalmente conhecido pela marca comercial Isopor®, este polímero é obtido por meio da reação de polimerização a quente, na qual são injetados gases (geralmente pentano) no meio reacional, que atuam como agentes de expansão, obtendo espuma. Apresenta excelentes propriedades térmica e acústica e boa resistência mecânica, que variam de acordo com sua espessura e densidade. Devido a suas propriedades é amplamente usado

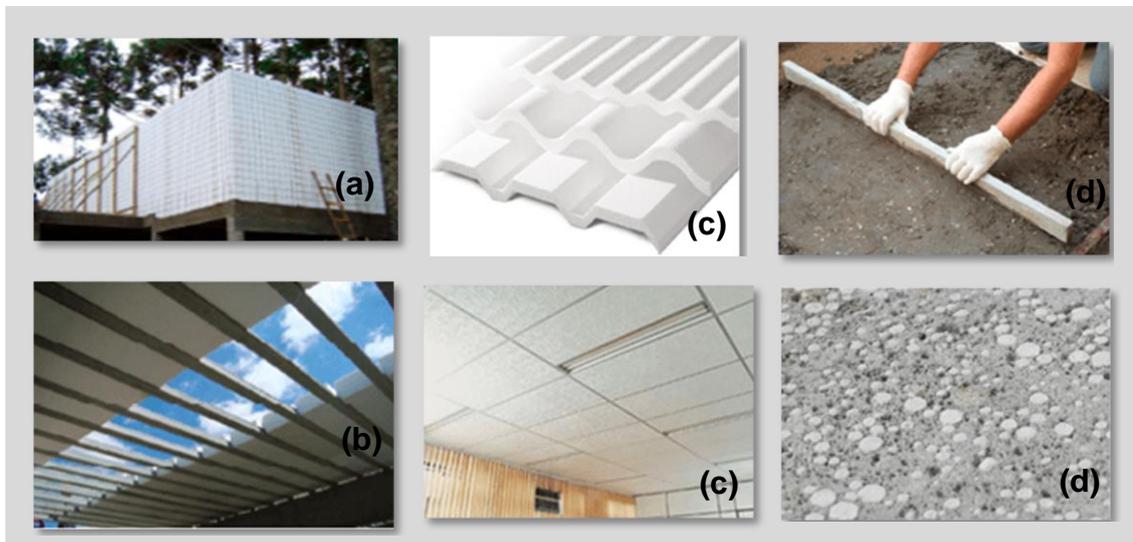
em embalagens de alimentos, isolamento térmico/acústico, lajes dentre outros. (OLIVEIRA, L.S., 2013).

- **Poliestireno de alto impacto (HIPS):** Dentre as variações do poliestireno, a que mais se destaca é o HIPS, devido a sua ampla aplicabilidade graças às propriedades satisfatórias. Apresenta comportamento característico por se tratar de uma blenda mais comumente obtida por meio de incorporação mecânica ou cadeia enxertada com, aproximadamente, 5 a 10% de elastômero. O material é translúcido, podendo ser opaco, apresentando baixa resistência química, alta rigidez e resistência ao impacto. Graças a essas propriedades, torna-se ideal para aplicação na confecção de utensílios domésticos, como por exemplo, gaveta de geladeira, além de descartáveis, brinquedos, autopeças e eletrônicos (MALPAGA, I, 2002).

De forma geral, a rigidez, a impermeabilidade e o baixo peso do PS, normalmente se destacam, assim como a fácil moldabilidade quando submetido a altas temperaturas. Entretanto, certas propriedades mecânicas, tais como ductilidade e resistência ao impacto, são limitadas, o que faz dele um material frágil (ALMEIDA, K.M, 2017). Este fato justifica ser o PS nas suas variações expandida e de alto impacto (EPS e HIPS) as formas mais exploradas mundialmente, tendo em vista as questões relacionadas à fragilidade do material já terem sido solucionadas quando o polímero se encontra nessas formas.

As propriedades adquiridas por meio dessas modificações viabilizaram a abertura de uma variedade de setores para esse material. Em muitos casos, o mesmo tornou-se uma solução para dificuldades de execução de projetos, como no caso da construção civil onde o EPS vem sendo explorado em diversas etapas do processo construtivo. Segundo estudos dos setores de Arquitetura, Engenharia e Construção, propriedades como densidade, condutibilidade térmica, classificação antichamas, resistência à deformação tornam o material uma solução adequada e econômica para aplicação em lajes pré-fabricadas, núcleo de telhas termoacústicas, pérolas para composição de concretos leves, elevação de pisos, sub-base para pavimentação de estradas, rodovias e pistas de pouso em aeroportos; placas monolíticas para alvenaria; elementos de proteção térmica; molduras; sancas; forros dentre outros (Figura 1) (AEC, 2018).

Figura 1 - Aplicações do EPS na Construção Civil – (a) Sistemas construtivos (Painéis monolíticos), (b) Lajes, (c) Isolamento térmico e (d) Concretos leves.



Fonte: Adaptada de ABIQUIM.

De acordo com a Associação Brasileira de Indústrias Químicas – ABIQUIM - a condutibilidade térmica tornou o uso do material na construção civil ainda mais atrativa comercialmente por reduzir os custos dos empreendimentos em 6 a 8% e o tempo total de construção em 20%. Além disso, proporciona maior conforto aos ambientes graças ao retardo de trocas térmicas por meio das paredes e lajes, e, conseqüentemente, uma economia de energia superior a 30% em regiões tropicais, como o Brasil, exigindo um menor uso de condicionadores de ar.

A possibilidade da reciclagem e reuso total deste material somam às vantagens de sua aplicação, tornando-o uma solução mais inteligente e econômica a ser desfrutada. Contudo sua ampla aplicação em itens descartáveis de uso único gera uma quantidade significativa de resíduo cujo reaproveitamento ainda não é uma realidade ativa (PLASTICO EM REVISTA, 2020).

Além dos fatores relacionados ao descarte, há ainda questões relativas à aditivação dos poliestirenos, em geral que somam às desvantagens de seu uso. As melhoras das propriedades do PS, tão exploradas comercialmente, são obtidas em sua maioria por meio da incorporação de uma fase elastomérica a sua matriz vítrea, atribuindo tenacidade singular a este material. Entretanto, diante do fato de algumas modalidades de aditivos interferirem em propriedades não desejadas do polímero,

como reprocessamento, as cargas minerais vêm se destacando como potenciais aditivos, por existir a possibilidade de se obter também a melhora da tenacidade por esse meio (IMRE, 2013; KASEEM M., et al, 2016).

A aditivação deste polímero com uma carga leve, como a perlita, traz também outras grandes vantagens relacionadas com a etapa de expansão, a qual é realizada por meio da injeção de gases em solução polimérica. Apesar de atualmente a expansão ocorrer por injeção do pentano (C_5H_{12}), e não mais do clorofluorcarbono (CFC), esse agente é inflamável e oferece riscos a todo o ambiente de produção devido à alta instabilidade. Além disso, esses compostos orgânicos voláteis durante e após o processo de expansão são lançados na atmosfera se degradando à luz solar, porém sofrem foto-oxidação originando ozônio (O_3) e dióxido de carbono (CO_2). Sendo assim, a eliminação total desses resíduos para a atmosfera seria um grande avanço para as questões ambientais. Além disso, a produção do PS demanda um grande consumo de energia. Logo, a diminuição de uma etapa no processamento deste termoplástico contribuiria para minimizar esse fator (COSTA, L.A, 2006, Plástico Virtual).

2.1.1. Mercado do Poliestireno no Brasil

O mercado brasileiro produtor de PS nos últimos cinco anos passou por uma considerável reestruturação, o que gerou alterações desde a desativação e reativação de unidades produtivas ao crescimento de novos líderes de mercado e trouxe uma estimativa de crescimento anual de 3,8% para este período, tendo sido esta meta ultrapassada em 2018 (STUMPS, S., 2013; IBGE, 2018).

A capacidade produtiva média do PS nesse tempo foi estimada em 585 mil t/ano, sendo 275 mil t/ano geradas pela Videolar Innova e 310 mil t/ano pelo Grupo Unigel. Porém a produção real se aproxima de 385 mil t/ano, sendo 70% desse total destinados à produção de descartáveis, linha branca e embalagens de alimentos. A Tabela 1 apresenta dados comerciais do PS no Brasil.

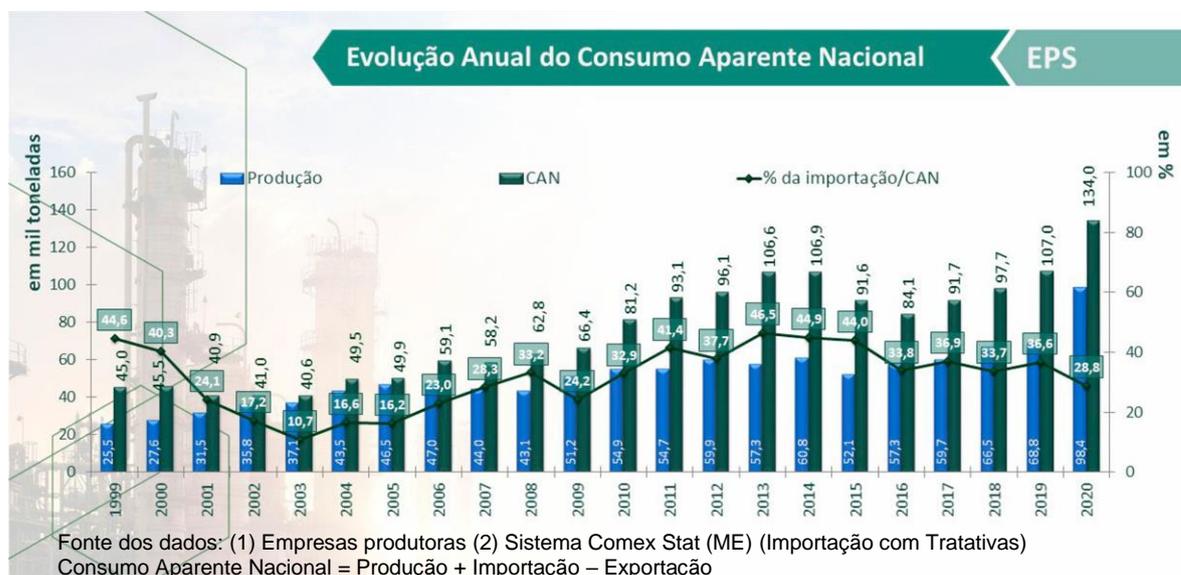
Tabela 1 - Produção e vendas dos produtos e/ou serviços industriais, segundo as classes de atividades e a descrição dos produtos - Brasil.

Classes de atividades e descrição dos produtos	PRODUÇÃO		VENDA	
	Quantidade (toneladas)	Valor (R\$ x 1000)	Quantidade (toneladas)	Valor (R\$ x 1000)
Poliestireno (crystal ou de alto impacto)	894.708	4.469.798	560.662	2.667.538
Poliestireno expandido	130.687	491.980	135.413	505.022

Fonte: Adaptado de IBGE, 2018.

Em relação ao poliestireno expandido, de acordo com a *Comissão Setorial do EPS no Brasil*, o crescimento da taxa anual do consumo aparente nacional (CAN) (Figura 2) e da produção de EPS foi, respectivamente, de 5,3% e 6,6% de 1999 a 2020. Tais dados superam a estimativa inicial, alcançando recordes de volume de produção, o que corrobora a importância do mercado e produção internacional, diante das taxas de crescimento de 7,9% a.a. para exportações e 3,2% a.a. para importações. Ainda, o aumento crescente da produção nacional de EPS observado de 2004 a 2014 já sinalizavam o reflexo da maior demanda no setor da construção civil na década seguinte, ultrapassando o mercado de embalagens considerado como segmento de maior consumo do material até aquele momento (ABIQUIM).

Figura 2 - Evolução Anual do consumo nacional do poliestireno expandido (EPS)

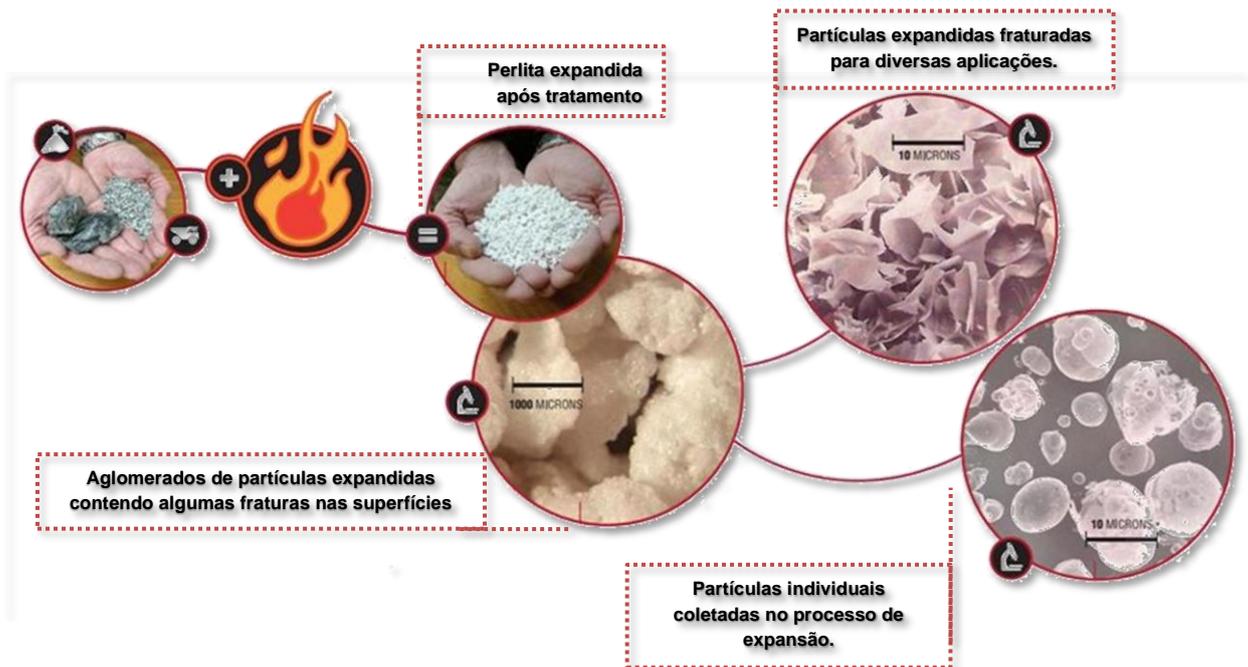


Fonte: Adaptado de Comissão Setorial do EPS no Brasil, 2020.

2.2. Perlita

A perlita é uma rocha ígnea formada pelo resfriamento de erupções vulcânicas, cuja coloração pode variar de cinza a preto. Sua composição consiste principalmente em SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O e água combinada, embora também possa conter TiO_2 , CaO , MgO e Fe_2O_3 em quantidades menores dependendo de sua origem. É considerada por muitos como uma obsidiana mineral por, além de ter origem vulcânica, ser predominantemente vítrea graças aos 70% de SiO_2 geralmente presentes em sua composição (IRANI et al, 2011; KABRA et al, 2013; JING et al, 2011; RAJI et al, 2019).

Figura 3 – Perlita antes e após expansão.



Fonte: Adaptado de Instituto Perlita, 2018.

Quando a perlita é submetida a tratamento térmico na faixa de temperatura de 800 a 1100°C, as moléculas de água existentes nessa estrutura evaporam. Como consequência, o vapor de água formado gera bolhas de ar seladas e conectadas entre si, fazendo com que as partículas de perlita se expandam, aumentando seu volume em até 20 vezes da sua dimensão original, resultando em um material poroso de

baixíssimo peso (TEKIN et al, 2010; JING et al, 2011; CELIK et al, 2013; KABRA et al, 2013; RAJI et al, 2019). A Figura 3 ilustra a perlita em suas diversas formas antes e após expansão.

Por ser naturalmente de origem vulcânica, a perlita em suas formas, não expandida e expandida, pode ser encontrada em diversas regiões onde há ocorrência deste tipo de fenômeno, podendo as características e propriedades do mineral variar de acordo com a sua origem. BURRIESCI et al, 1985, por exemplo, caracterizou perlitas variadas nas regiões da Itália, Grécia e União Soviética (URSS), identificando composições diferentes de acordo com a origem, conforme indicado na Tabela 2. Essas variações de composição química têm influência direta em suas características físicas e morfológicas sendo determinante uma avaliação prévia das propriedades físico-químicas antes de sua utilização, a fim de identificar se a espécie escolhida é adequada ou não para a aplicação final desejada.

Além da composição química, o tamanho de partícula e a densidade também são fatores importantes principalmente quando se refere a perlita expandida sendo estes determinantes para a escolha do tipo ideal a ser usado.

Tabela 2 - Composição química de amostras de Perlita (wt%)

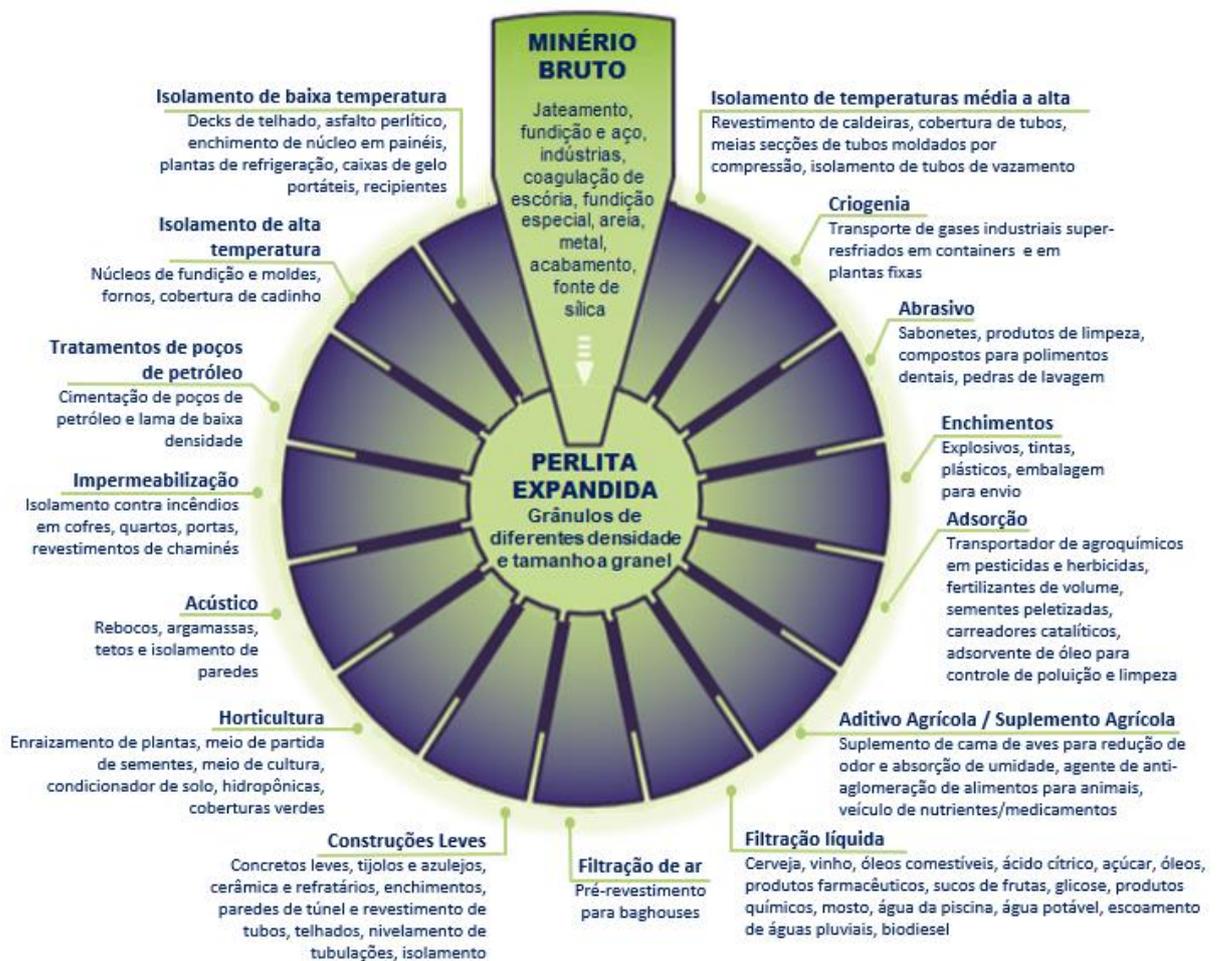
Composição	PERLITA		
	Itália	Rússia	Grécia
SiO ₂	68,95	65,21	68,67
Al ₂ O ₃	16,08	11,6	11,6
Fe ₂ O ₃	1,65	1,01	1,04
MgO	2,12	n.d	n.d.
CaO	0,86	n.d	n.d
Na ₂ O	3,08	3,85	4,04
K ₂ O	5,34	3,44	3,18
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (razão Molar)	7,25	9,54	10,04

*n.d – não determinado

Fonte: Adaptado de BURRIESCI et al, 1985.

A perlita expandida é uma carga esférica com aplicações muito diversificadas que vão desde o uso direto na indústria da construção civil até nas áreas agrícola e ambiental (JING et al, 2011; KABRA et al, 2013; XU et al, 2016; ALSAADI; ERKLIĞ, 2018). Algumas das várias aplicações deste material são relacionadas no diagrama construído pelo *Instituto Perlita*, apresentado na Figura 4.

Figura 4 - Perlita e suas diversas aplicações



Fonte: Adaptado de Instituto Perlita, 2018.

Segundo esse *Instituto*, diante de tantas aplicações, se faz necessário comprovar a influência do material sobre a saúde humana e, por isso, muitos estudos têm sido conduzidos com este objetivo. Nenhuma resposta negativa foi encontrada

para aplicação da perlita, especificamente para o uso em itens confeccionados com este minério em sua composição. Entretanto, apesar de pesquisas indicarem que a perlita não apresenta risco a saúde respiratória dos trabalhadores que atuam em seu processamento, assim como para as demais atividades que envolvam material particulado, limites de segurança também são considerados em relação ao tempo de exposição humana à perlita (INSTITUTO PERLITA, 2018).

No que se refere às questões ambientais, a perlita é considerada “*ambientalmente amigável*”. Desde a etapa da mineração, a extração é feita de maneira limpa, não gerando carga de resíduos e com desperdício mínimo. Além disso, todo o processamento é realizado sem o uso de produtos químicos. Quando disponibilizadas no meio ambiente, seja de forma natural ou após seu uso, a perlita atua involuntariamente como filtros no escoamento de águas pluviais. Além disso, intencionalmente, ela pode ser aproveitada para conter derramamentos de resíduos, contaminação de rios e ainda substituir solos removidos por algum motivo de risco, auxiliando na preservação de camadas mais superficiais através da contenção (INSTITUTO PERLITA, 2018; SHASTRI, D.; KIM, H. S., 2014).

Para muitos países a perlita é considerada como um resíduo natural existente em reservas sem grande uso local. Entretanto, apesar dessa demanda interna limitada diante de reservas mundiais naturais que podem chegar a 700 milhões de toneladas, a exportação tem sido um meio para aproveitamento desta riqueza natural, gerando altos lucros para a economia desses países (KABRA et al., 2013).

Considerando a extensão das reservas minerais de perlita disponíveis é possível afirmar que a fração explorada pela indústria mundial ainda é muito pequena. Dados indicam que a Turquia detém 74% da reserva mundial disponível de perlita e ainda que nos últimos 60 anos, menos de 1% dessas reservas foram utilizados. Esse fato pode ser justificado pela falta de conhecimento e divulgação em relação aos potenciais benefícios e vantagens que o uso dessa riqueza natural pode trazer (ATAGUR et al, 2018; INSTITUTO PERLITA, 2018).

O uso da perlita em compósitos poliméricos é um exemplo onde esta carga ainda não foi extensivamente estudada (ROLÓN et al, 2017). A seguir, será apresentada uma revisão dos trabalhos encontrados na literatura sobre o uso de perlita na área de polímeros.

2.2.1. Perlita em compósitos - como carga em matrizes poliméricas

As informações disponíveis na literatura referente à perlita e suas aplicações corroboram as afirmações sobre a mesma ser um material ainda pouco explorado, principalmente em estudos que englobam sua aplicação com poliestireno e formulação de compósitos. Em pesquisa bibliográfica realizada nas bases de dados mais utilizadas é possível identificar 24 artigos publicados nos últimos 10 anos que relacionam o uso da perlita com polímeros. Porém, apenas 05 desses artigos abordam assuntos relativos ao uso da perlita em compósitos poliméricos e propriedades relevantes para essa aplicação. Dentre os 05 artigos encontrados, 01 deles é fruto deste trabalho em desenvolvimento, já estando disponível para consulta nas bases de dados. É essencial destacar que, além deste trabalho, nenhum outro artigo foi encontrado relacionando o uso da perlita ao polímero poliestireno (PS).

Os 04 principais artigos que associam perlita, polímeros e compósitos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Artigos publicados nos últimos 10 anos abordando aplicações da perlita à área de polímeros.

Autor	Título
RAJI et al, 2019	Utilização de rochas vulcânicas de aluminossilicato amorfo (perlita) como materiais alternativos em compósitos leves
FENG et al, 2017	Preparo e propriedade de absorção de micro-ondas de compósitos EP/ BaFe ₁₂ O ₁₉ / PANI.
AKKAYA, 2012	Síntese e caracterização de um novo compósito de baixo custo para a adsorção de íons de terras raras a partir de soluções aquosas.
WON et al, 2011	Características térmicas de compósitos cimento/ polímero de alta resistência com agregados leves e fibra de polipropileno.

Fonte: A autora, 2022.

Raji et al (2019) estudaram as variações das propriedades de compósitos de PP/perlita, após a adição desta carga em suas formas bruta ou expandida em teores que variavam de 0 a 20% m/m. Os autores relataram resultados que indicavam uma melhor dispersão e distribuição da perlita bruta na matriz de PP graças à maior aderência da carga bruta comparada ao uso da perlita expandida. O estudo reológico dos dois tipos de compósitos reforçou tal informação ao apresentar valores de viscosidade complexa (η^*) e de módulo de armazenamento (G') bem elevados, se comparados aos valores de referência do PP puro. Logo, compósitos de perlita bruta apresentam uma melhora nas propriedades mecânicas e reológicas, sendo a melhor opção para a obtenção de compósitos leves.

Características relativas à absorção de micro-ondas foram estudadas por Feng et al (2017) ao preparar compósitos de perlita Expandida/ Ferrita de Bário/ Polianilina (PE/ BaFe₁₂O₁₉/ PANI) através de polimerização *in-situ* para aplicação na construção civil, visando a absorção de radiações eletromagnéticas as quais os usuários dos espaços são expostos diariamente. Os resultados indicaram que a eficiência da absorção eletromagnética pode ser otimizada de acordo com a espessura do revestimento de compósito aplicado nas estruturas em questão e ainda que a faixa de frequência de absorção pode ser modulada ao se ajustar a proporção destes compósitos.

A polimerização *in-situ* também foi aplicada através de radicais livres por Akkaya (2012) para sintetizar o compósito de baixo custo poli(perlita expandida com acrilamida) [P (AAM-EP)] e caracterizar suas propriedades adsorptivas para íons de terras raras, em especial o Tório (Tb⁺³), a partir de soluções aquosas. Os resultados indicaram que o revestimento das partículas de perlita não ocasionou diminuição da área de superfície disponível, que a adsorção neste composto era química e com cinética de 2ª ordem para Tb⁺³. Além de outros resultados positivos, o compósito se destaca como um eficiente adsorvente para remoção de íons de águas residuais e poluentes ambientais se comparado a outros já comercializados, apresentando ainda a vantagem de recuperação para reutilização e baixo custo.

Won et al (2011) avaliaram o comportamento térmico de compósitos cimento/ polímero de alta resistência reforçando a argamassa com fibras de polipropileno e agregados leves. A argamassa composta por cimento Portland e agente polimérico etileno vinil ácido acético / acetato de vinila (EVA) foi reforçada com concentrações de

fibras que variaram entre 0,1 e 04% e concentrações fixas dos agregados perlita, vermiculita e pirofilita de 30%. Além da maior estabilidade estrutural em condições de alta temperatura promovidas pelas fibras de polipropileno, os quais reduziram a formação de fissuras na superfície e evitaram fragmentação explosiva, o estudo apontou para uma maior estabilidade térmica das misturas compostas por perlita expandida. Os compósitos com perlita também apresentaram menores resultados de condutividade térmica, graças ao baixo calor específico da carga. Tal fato atribui ao compósito cimentício maiores propriedades de isolamento térmico ao se incluir a perlita nas composições.

É válido destacar que os trabalhos anteriormente citados não trataram de questões relacionadas a integridade da perlita, tendo em vista a conservação da partícula esférica não ter se mostrado como um problema em nenhum dos casos.

2.2.2. Perlita como isolante térmico

A classificação de isolante térmico está diretamente relacionada à propriedade de *condutividade térmica*, a qual quantifica o calor que permeia uma camada de um material homogêneo, de espessura e área conhecidas, sendo essa uma característica inerente à sua composição, ou seja, materiais que apresentam condutividade térmica alta são capazes de transmitir energia térmica de forma mais eficiente, esperando-se o comportamento oposto para materiais de baixa condutividade (SILVA, F. M. F, 2013).

Partindo deste princípio, materiais não isolantes, de alta condutividade térmica, podem ser utilizados como dissipadores de calor. Já os considerados isolantes, de baixa condutividade térmica, apresentam a capacidade de minimizar a troca de energia entre diferentes superfícies ou ambientes, por serem maus condutores de energia na forma de calor.

Esta capacidade de condução de energia apresentada por alguns materiais viabiliza a aplicação em sistemas que necessitam da manutenção ou variação do estado térmico como em indústrias, setores alimentícios e da construção civil, o qual vem se destacando nos últimos anos por expandir as possibilidades de aproveitamento de materiais com esta propriedade. A introdução de exigências e padrões mais restritivos no âmbito ambiental, consumo de energia e proteção contra incêndio, além

das diferentes demandas climáticas regionais, têm trazido, por meio de legislações mais rígidas, a necessidade de otimização de serviços e a busca contínua por materiais que se apresentam como alternativas adequadas (A. BASIM et al, 2019).

Especificamente no setor da construção civil, os materiais isolantes necessitam atender a outros aspectos além da condutibilidade para serem considerados ótimos para aplicação. A fácil disponibilidade, o baixo custo, processo produtivo simples, a resistência ao fogo, não ser frágil quando exposto à chama e nem propagar o fogo com facilidade, além de outros fatores, são indicadores determinantes para que novos materiais estejam aptos para o mercado (S. ABIDI, 2015).

Os isolantes térmicos em geral podem ter origem sintética, vegetal, animal e mineral, sendo mais conhecidos os poliuretanos, poliestireno expandido e extrudado, lãs e fibras naturais, vermiculita, argila expandida, lã de rocha e perlita. Comumente os de origem orgânica são os mais utilizados, porém são os inorgânicos que em geral apresentam boa resistência ao fogo e durabilidade (J. GUANHUA, 2018).

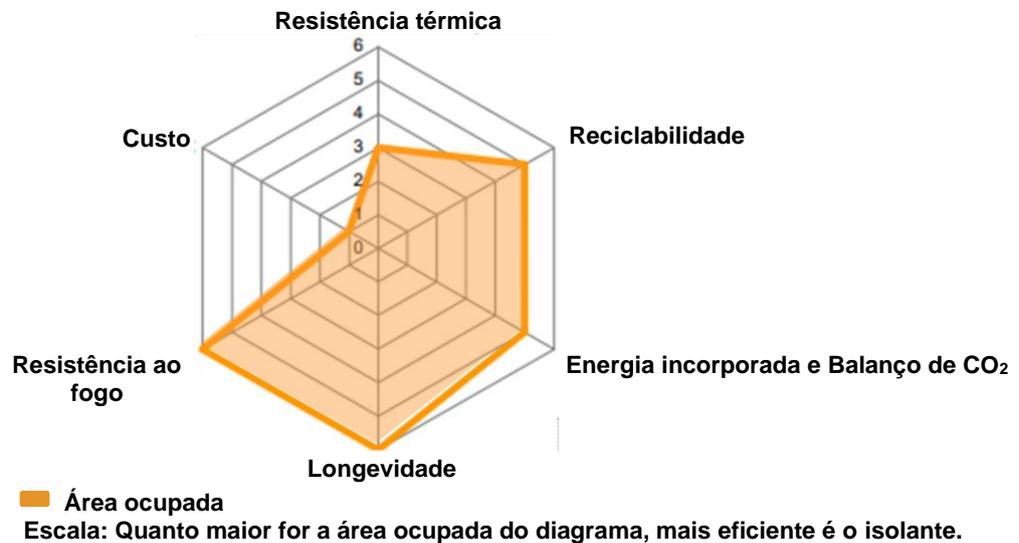
A maioria dos materiais minerais apresentam bom comportamento térmico, porém a perlita tem se destacado por sua boa resistência ao fogo, característica justificada devido a sua alta temperatura de fusão graças a origem vulcânica. Tal fato é ratificado pelo estudo realizado pela *Électricité de France (EDF)*, maior produtora e distribuidora de energia na França e Europa, a respeito dos isolantes térmicos em geral, o qual aponta para a perlita como um dos materiais com eficiência mais satisfatória dentre os isolantes tradicionais tendo poucas desvantagens e atendendo a maioria dos fatores exigidos pela construção civil conforme apresentado na Tabela 4 e Figura 5.

Tabela 4 - Vantagens e desvantagens da perlita.

Vantagens	Desvantagens
Reutilizável como isolante	Comportamento ruim na presença de umidade
Material incombustível	Elevado custo, aproximadamente 3,5€E/kg

Fonte: Adaptado de *O guia de materiais para isolamento térmico*, *Électricité de France (EDF)*, 2021.

Figura 5 - Diagrama radar da perlita.



Fonte: Adaptado de *O guia de materiais para isolamento térmico*, Électricité de France, 2021.

É necessário destacar que, apesar do diagrama apresentado na Figura 5 classificar a perlita com uma resistência térmica intermediária (fator que leva em consideração suas alterações estruturais em altas temperaturas), uma de suas grandes vantagens é não sofrer combustão. Tendo em vista que esse material sofre alterações estruturais em temperaturas na faixa de 1100°C, e que a temperatura de chama num incêndio estabelecido atinge temperaturas de 900°C, isto sinaliza que a perlita teria estabilidade ótima para construções (KRZYZAK, A. et al, 2018). Além disso, deve-se considerar que o fator “Custo”, também dado como uma desvantagem relacionada ao material, é um fator flutuante e dependente do momento econômico do mercado, não sendo associado a propriedades intrínsecas à perlita.

Atualmente já é possível encontrar produtos comercializados onde a perlita é usada como isolante térmico na sua forma pura. A marca Perlitemp®, por exemplo, produz placas e calhas rígidas compostas unicamente por perlita expandida para aplicação em tubulações e equipamentos de instalações industriais em refinarias, termoelétricas e plantas de processo que exijam conservação de energia na forma de calor, afirmando ser o material um dos melhores isolantes térmicos, com boa resistência mecânica e baixa absorção de umidade, o que inibe a corrosão do sistema (Perlitemp®).

Apesar de ainda não se encontrar itens e artefatos compostos em sua totalidade por perlita para aplicação na construção civil devido, principalmente, ao alto investimento necessário, muitos estudos têm buscado a aplicação das partículas deste mineral como carga de aditivação a fim de burlar o comportamento inadequado de alguns materiais ou somar às boas qualidades de outros, por meio de formulações que incorporam esta rocha mineral a matrizes já tradicionalmente utilizadas. Tais estudos são justificados principalmente pelo fato da incorporação de esferas ocas e volumosas da perlita terem por consequência uma melhora das propriedades de isolamento térmico, graças aos espaços vazios existentes no interior da mesma se tornarem represas de ar, um mau condutor térmico, agregadas à matriz do material (S. ABIDI et al, 2015; A. BASIM et al, 2019).

2.3. Processos de termoformação

Itens pertencentes ao setor de embalagens ou aplicados na construção civil são, em sua maioria, produzidos por meio de processos de termoformagem. Este processo de obtenção se torna ideal tendo em vista que para ambos os casos é necessário que o material parta do formato inicial de uma placa, geralmente produzidas por extrusão ou por calandragem, sendo a espessura do produto automaticamente consequência da espessura desta placa (IBT Plásticos).

De modo geral, a termoformagem é utilizada principalmente para a produção de peças que se assemelham a uma “casca”, sendo os principais produtos fabricados através desta técnica painéis para diversas aplicações, brinquedos, itens descartáveis, embalagens dentre outros (IBT Plásticos).

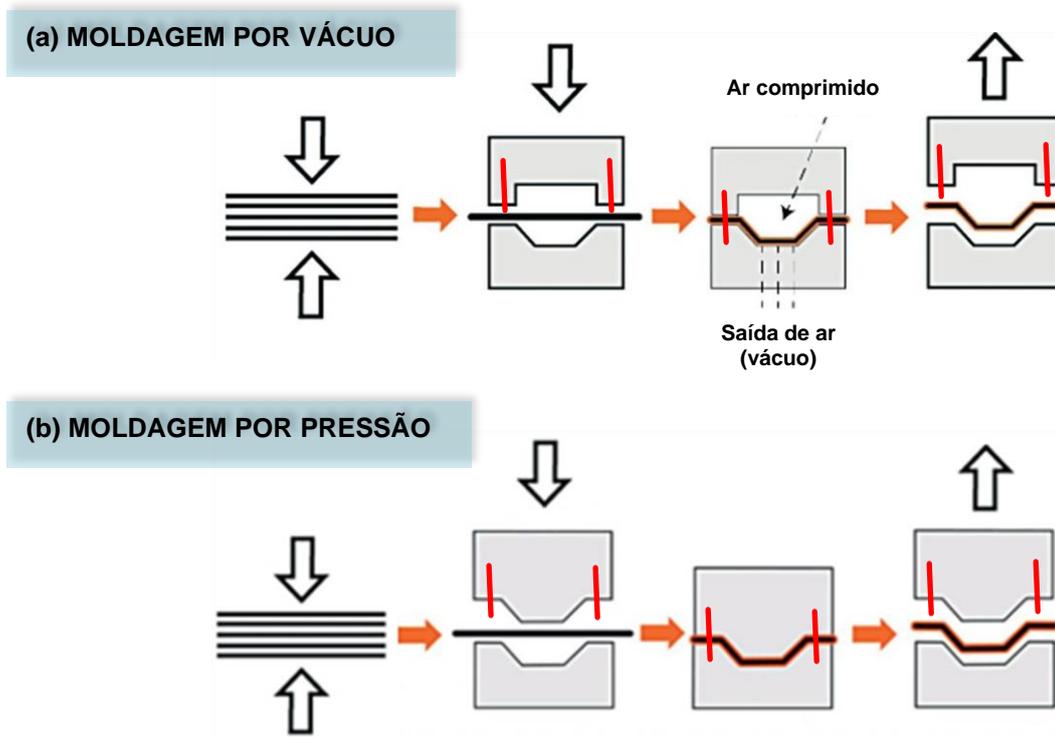
Por ser um dos processos mais simples e baratos, além de muito flexível e de alta produtividade, a termoformagem se tornou um dos métodos de obtenção de embalagens mais vantajoso (LEAO, A.R.A, 2009; ALMEIDA, J. F. M, 2019).

Inicialmente a termoformagem se resumia a apenas duas etapas: aquecimento e resfriamento. Ao longo dos anos a necessidade de melhorias no acabamento do produto final levou a uma maior divisão do processamento. Atualmente as etapas de termoformação consistem em: fixação da chapa, aquecimento, moldagem, resfriamento, extração e acabamento (Figura 6). Recursos como enchimento por

sopro (billow blow), utilização de pistões, utilização do vácuo e pressão tem-se incorporado a fim de se obter uma melhor distribuição do material, melhorar os detalhes da peça e incrementar a produtividade (INNOVA, 2019).

Segundo LEÃO (2009), o processo de termoformação se torna vantajoso por necessitar de máquinas e operações mais simples do que as utilizadas nos processos de injeção, utilizar equipamentos de menor custo, possibilitar a obtenção de artefatos com paredes mais finas e peças com grandes superfícies. Como desvantagens tem-se o difícil controle de dimensão das peças, restrições quanto ao formato, peças contendo menor espessura, tempos de ciclo maior e necessidade de acabamento no produto final.

Figura 6 - Processo de termoformagem de uma chapa plana por pressão (a) e por vácuo (b).



Fonte: Adaptado de IBT Plásticos, 2022.

Materiais a serem termoformados devem apresentar a capacidade de serem estampados em um molde sem que ocorra rasgos ou afinamento excessivo do material e de amolecer quando submetidos a temperaturas mais altas, sem atingir a temperatura de fusão, ao ponto de moldar-se aos detalhes das cavidades do molde. Para que isso corra se faz necessário que haja um equilíbrio entre as propriedades elásticas e viscosas do polímero, o qual irá garantir uma resistência, contudo possibilitando escoamento sobre o molde com fluidez adequada (INNOVA, 2019).

Os termoplásticos em geral podem ser termoformados, entretanto a maior parte das peças produzidas através deste processo tem como matéria prima a (acrilonitrila-butadieno-estireno) ABS ou poliestireno (PS) (De ALMEIDA, J. F. M, 2019). Potencializar as boas propriedades já apresentadas por esses materiais os torna mais interessantes comercialmente do que já são, possibilitando a aplicação em uma maior variedade de mercado.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matéria-prima

O polímero usado no presente estudo foi o poliestireno (PS) em *pellets* fornecido pela empresa Videolar Innova em dois *grades*, de nome comercial GPPS 535 e GPPS 585, se referindo a parte inicial desta nomenclatura (GPPS) ao termo inglês *General Purpose Polystyrene*, ou seja, para uso geral. O material possui “*grades*” adequados para diferentes aplicações, sendo possível processá-lo por extrusão, termoformação ou injeção.

A escolha do uso de dois tipos se deu por motivos de quantidade de material para o desenvolvimento deste trabalho. Propriedades típicas dos polímeros informadas pelo fabricante são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Propriedades típicas dos poliestirenos GPPS 535 e 585.

Propriedades gerais do polímero	Valor Nominal	
	GPPS 535	GPPS 585
Massa molar média (g/mol)	99000	140000
Índice de polidispersão	2,9	2,6
Densidade específica (g/cm ³)	1,05	1,05
MFI (g/10min, 200°C, 5 Kg)	5	1,6
Resistência à tração (MPa)	50	55
Módulo de Young (GPa)	3250	3300

Fonte: Videolar Innova AS, 2020 – Ficha técnica (adaptado).

Para melhor identificação dos poliestirenos ao longo do trabalho, os poliestirenos GPPS 535 e GPPS 585 serão referidos como PS1 e PS2, respectivamente.

Os tipos de perlita usados neste trabalho foram o SilCell – 42 e SilCell 50-BC, da Silbrico Corporation, fornecidas pela Teadit Indústria e Comércio Ltda e pela própria

Silbrico. As propriedades típicas fornecidas pelo fabricante são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Propriedades da perlita SilCell – 42 e 50-BC.

Propriedades	SilCell - 42	SilCel – 50-BC
Densidade a granel, seca (g/cm ³)	0,136	0,208
Densidade de partícula efetiva (g/cm ³)	0,216	0,336
Tamanho médio de partícula (μ)	45	32
Faixa de tamanho de partícula (μ)	1 – 220	1 - 110
Temperatura de fusão (°C)	1260	1260

Fonte: SILBRICO Corporation, 2020 – Ficha técnica (adaptado).

Para tentar auxiliar a distribuição da carga mineral na matriz polimérica, adicionou-se um óleo a algumas misturas. O óleo mineral foi o EMCA Plus 380 fornecido pela Oxiteno. O material é utilizado normalmente em resinas, atuando como lubrificantes e plastificantes para o PS. Na Tabela 7 são apresentadas propriedades típicas fornecidas pelo fabricante deste material.

Tabela 7 - Propriedades típicas do EMCA Plus 380.

Propriedades gerais	EMCA Plus 380
Aparência a 25°C	Líquido límpido
Densidade 20°C, g/cm ³	0,856 – 0,878
Ponto de Fulgor de COC, °C	240 min
Viscosidade CST, 40°C	77,6 – 86,3
Viscosidade SSU, 40°C	360 – 400

Fonte: Adaptado de Oxiteno, 2020.

3.2. Equipamentos

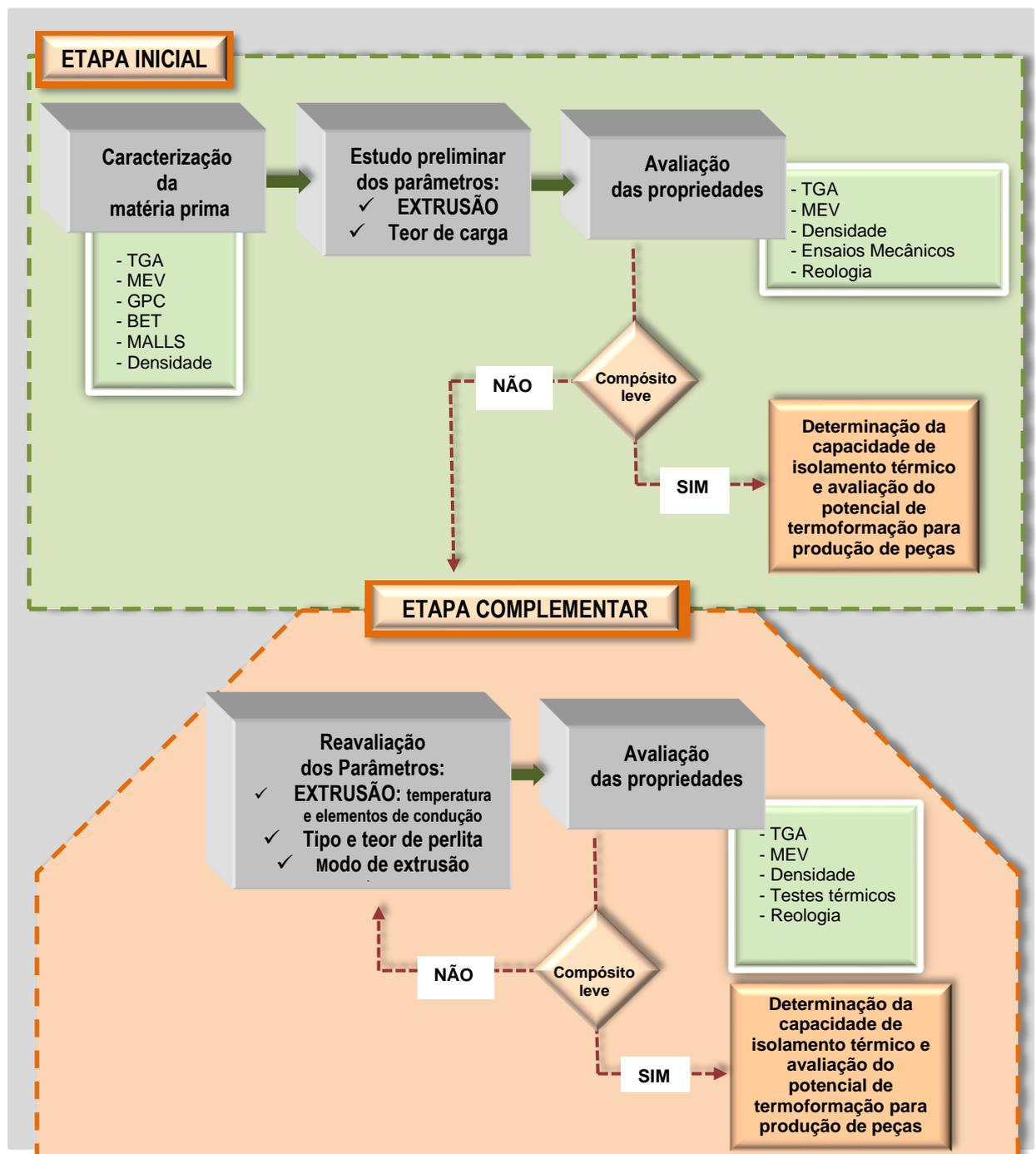
Os equipamentos utilizados neste trabalho são listados a seguir:

- Analisador de área superficial específica, volume e diâmetro de poros por método BET, modelo ASAP 2010, da Micrometrics (IMA/UFRJ);
- Analisador de Calorimetria Diferencial de Varredura, modelo Discovery D250 da TA (Laboratório de Engenharia e Tecnologia de Petróleo e Petroquímica – LETPP/UERJ);
- Analisador Termogravimétrico (TGA), TA Instruments, série Q, modelo Q500 (IMA/UFRJ);
- Cromatógrafo de permeação em gel (GPC) – Viscotek, da Malvern Instruments (CENPES/PETROBRAS);
- Dynisco Kayeness Polymer Test Systems, Plastômetro–MFI, modelo LMI4003(IMA/UFRJ);
- Extrusora dupla rosca corrotacional TeckTril, modelo DCT-20, com rosca do tipo modular e interpenetrante, diâmetro de 20 mm e razão L/D = 36 (IMA/UFRJ);
- Injetora ARBURG ALLROUNDER 270 S (400 – 170), com parafuso de 30 mm de diâmetro e razão L/D = 20 (IMA/UFRJ);
- Máquina para teste de impacto, modelo ResilImpactor, da CEAST (IMA/UFRJ);
- Máquina Universal de Ensaio EMIC DL3000 (IMA/UFRJ);
- Medidor de tamanho de partícula da MALVERN Instruments, modelo MASTERSIZER 2000 (CETEM/UFRJ).
- Microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6510LV com acessório de emissão de raio-x (IQ/UERJ);
- Reômetro oscilatório RheoTech, modelo MDPt (IQ/UERJ).
- Analisador de Condutividade Térmica, Therma DAIRIX (Programa de Engenharia Mecânica/COPPE/UFRJ).

3.3 Planejamento das atividades experimentais

O estudo foi realizado em 2 etapas, sendo a segunda (ETAPA COMPLEMENTAR) planejada mediante os resultados da primeira (ETAPA INICIAL), conforme apresentado no esquema da Figura 7.

Figura 7 - Etapas de estudo para obtenção de compósitos leves e isolantes térmicos.



Fonte: A autora, 2022.

3.4 Parte Experimental: Caracterização da matéria-prima

Inicialmente, os dois *grades* de poliestireno foram homogeneizadas por meio de um quarteamento manual, a fim de garantir a representatividade do material em amostragens futuras.

As cargas minerais perlita Silcel não passaram por este processo, pois, por serem muito finas e leves, o processo de quarteamento geraria partículas suspensas, tendo como consequência uma grande perda de massa.

As matérias-primas utilizadas foram caracterizadas com o objetivo de se garantir informações complementares para auxiliar na avaliação dos compósitos obtidos e na identificação das condições ótimas de processamento. Para a caracterização das matérias-primas foram escolhidas as seguintes técnicas: análise de superfície (BET), cromatografia de permeação em gel (GPC), microscopia eletrônica de varredura (SEM), tamanho de partículas (MALLS), e termogravimetria (TG e DTG). A Tabela 8 apresenta a correlação do ensaio de caracterização com a respectiva matéria-prima.

Tabela 8 - Correlação entre os ensaios de caracterização e as matérias-primas.

Ensaio	Carga Mineral		Polímero		Óleo Mineral
	PERLITA (Silcel 50-BC)	PERLITA (Silcel 42)	PS 1 (GPPS 535)	PS 2 (GPPS 585)	EMCA Plus 380
Análise de Superfície (BET)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>			
Cromatografia (GPC)			<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	
Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>			
Tamanho de partículas (MALLS)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>			
Termogravimetria (TG e DTG)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	
Densidade					<input checked="" type="checkbox"/>

Fonte: A autora, 2020.

A descrição das técnicas usadas para a caracterização das matérias-primas está apresentada a seguir.

3.4.1 Análise de Superfície (BET)

A técnica tem como base principal a equação matemática de Brunauer, S., Emmett, P. H. e Teller, E. – de onde deriva o nome BET (letras iniciais dos sobrenomes dos três autores) – que compõem um dos modelos matemáticos do estudo teórico da adsorção de gases em multicamadas na superfície de sólidos, base principal do método. A adsorção do gás por um sólido pode ser um fenômeno de natureza física ou química. Essa adsorção se dá quando um sólido, ao ser exposto ao gás em um sistema fechado e à temperatura constante, adsorve o gás sofrendo um aumento de massa e conseqüente diminuição da pressão do gás utilizado. Com base nesse fenômeno a equação de BET relaciona os valores calculados por meio das isotermas de adsorção com a área específica do sólido em questão. Este método ainda possibilita a determinação da área específica do diâmetro e volume de poros das partículas, tanto através da isoterma de adsorção quanto de dessorção. A técnica foi utilizada para determinação da área específica, do volume e do tamanho de poros da perlita. O equipamento usado foi o ASAP 2010, da Micrometrics (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

3.4.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A cromatografia de permeação em gel (em inglês, Gel Permeation Chromatography - GPC), também chamada de cromatografia de exclusão por tamanho tem como objetivo determinar a massa molar numérica média (M_n), massa molar ponderal média (M_w) e distribuição de massa molar (ou polidispersão) do polímero (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001). Para realização da análise promove-se o fracionamento das cadeias poliméricas em relação ao volume hidrodinâmico ocupado por cada uma destas em solução. Este fracionamento consiste na separação das

cadeias, por tamanho, ao se injetar uma solução do polímero através de uma coluna recheada por um gel com porosidades de dimensões variadas. Pelo princípio da exclusão, as cadeias de menor tamanho conseguirão permear o recheio da coluna. Sendo assim, essas moléculas serão capazes de se difundir por todos os poros da fase estacionária, percorrendo um caminho mais longo e, conseqüentemente, sendo eluídas por último. Enquanto isso, as moléculas de maior tamanho percorrerão um caminho mais curto e serão eluídas primeiro (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001; CANEVAROLO, 2003).

As análises de GPC foram realizadas em um viscosímetro Viscotek TDA 302 e em seguida por um detector de absorção de UV (TSP, UV2000 a 260 nm de comprimento de onda). Para isso, o material foi preparado à temperatura de 35°C por diluição em tetrahidrofurano (THF), de índice de refração no PS de 0,150 g/ mL, à concentração de 1 mg/mL e volume de injeção de 10 mL, sendo a massa molar absoluta dos polímeros determinada on-line.

3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento capaz de gerar imagens da superfície de um material em alta resolução. Essas imagens têm aparência tridimensional e são úteis para avaliar a estrutura superficial de amostras. O estudo estrutural da perlita pura foi realizado no microscópio Jeol JSM-6510LV, após recobrimento do material com ouro (Au).

3.4.4 Tamanho de partículas (MALLS)

O tamanho de partícula da perlita foi determinado por meio da técnica não-destrutiva conhecida como MALLS (*Multi-Angle Laser Light Scattering*), a qual consiste na incidência de uma fonte de luz sobre uma amostra dispersa em uma suspensão líquida. A luz incidida sofre espalhamento pela amostra, sendo este espalhamento e também a intensidade da luz refletida medidas por detectores em ângulos (θ) que

variam de 0° a 180° (XU, 2014; PETERS, 2000). A análise da perlita foi realizada através do equipamento MALVEN MASTERSIZER Hydro 2000 MU, utilizando água corrente como dispersor.

3.4.5 Análise Termogravimétrica (TG e DTG)

A técnica permite detectar as alterações de massa nas amostras analisadas promovidas por um aquecimento programado, indicando a perda de parte de sua composição por liberação natural ou degradação, ao ser submetido a tal condição térmica. Desta forma, a variação da massa do material é determinada em função da temperatura (varredura de temperatura) ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico) (CANEVAROLO, 2007; LUCAS et al., 2001). Para a avaliação da estabilidade térmica das amostras por meio da análise termogravimétrica foi utilizado o equipamento de modelo Q500 da TA Instruments, em atmosfera de nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min e varredura de temperatura de 30 a 900°C. A perda de massa (%) observada nas análises é apresentada em função da temperatura (TGA) e da velocidade de perda máxima em função da temperatura (DTG). A metodologia adotada para determinação da temperatura de degradação foi o encontro entre as tangentes.

3.4.6 Densidade

A densidade do óleo EMCA Plus 380 foi determinada por meio de picnômetro de 50 mL, de acordo com a norma ISO 8962. O volume do picnômetro foi preenchido totalmente com o óleo em avaliação, não havendo necessidade do uso de solventes. Calculou-se a densidade por meio da Equação 1.

$$densidade = \frac{\rho(M_1 - M_0)}{M_3 - M_0 + M_1 - M_2} \quad (1)$$

Onde: ρ = Densidade do álcool etílico na temperatura em que o teste foi realizado (g/cm^3); M_0 = massa do picnômetro vazio; M_1 = massa do picnômetro + sólido; M_2 = massa do picnômetro + sólido + álcool; M_3 = massa do picnômetro + álcool.

3.5 Parte Experimental: ETAPA INICIAL

Para uma melhor avaliação dos parâmetros de processamento que implicariam em condições ótimas sem quebra da perlita e boa distribuição, o estudo da ETAPA INICIAL foi realizado em duas partes. Na primeira, avaliou-se a influência dos *parâmetros de extrusão* sobre as características dos compósitos obtidos e, na segunda etapa, foi avaliada a influência do teor de perlita Silcel 42 na composição dos produtos finais.

3.5.1 Processamento dos compósitos: estudo da influência dos parâmetros de extrusão

Para a avaliação dos parâmetros de extrusão utilizou-se o planejamento de experimentos fatorial simples aplicado a duas variáveis em dois níveis, tipo 2^2 , adequado para avaliações preliminares onde se tem o objetivo de investigar a influência das variáveis de processo (fatores de estudo) sob as variáveis de saída (variáveis de resposta) sendo, portanto, o planejamento uma ferramenta de estudo para se obter uma otimização das propriedades (NETO, *et al.* 2003). A análise do planejamento de experimentos, bem como a análise dos dados foram feitas com o auxílio do *software* apropriado. Em todos os casos, o grau de confiança aplicado foi de 95%. Como **fatores de estudo** foram selecionados a velocidade de rotação, variando de 100 a 400 rpm e o número de elementos de condução da extrusora, variando numa faixa de 0 a 2 elementos (Tabela 9). Como padrão de referência foi preparada uma composição sem carga (PS1/PS2: 50:50), usando como parâmetro de processamento os valores do ponto central (Tabela 9).

Tabela 9 - Matriz de planejamento para estudo dos parâmetros de extrusão.

Experimento	Velocidade (rpm)		Número de elementos de condução na zona 4 da extrusora Tecktril	
	Nível	Valor	Nível	Valor
1	-1	100	-1	0
2	-1	100	1	2
3	1	400	-1	0
4	1	400	1	2
5 (Ponto Central)	0	250	0	1
Referência (Branco)	0	250	0	1

Fonte: A autora, 2020.

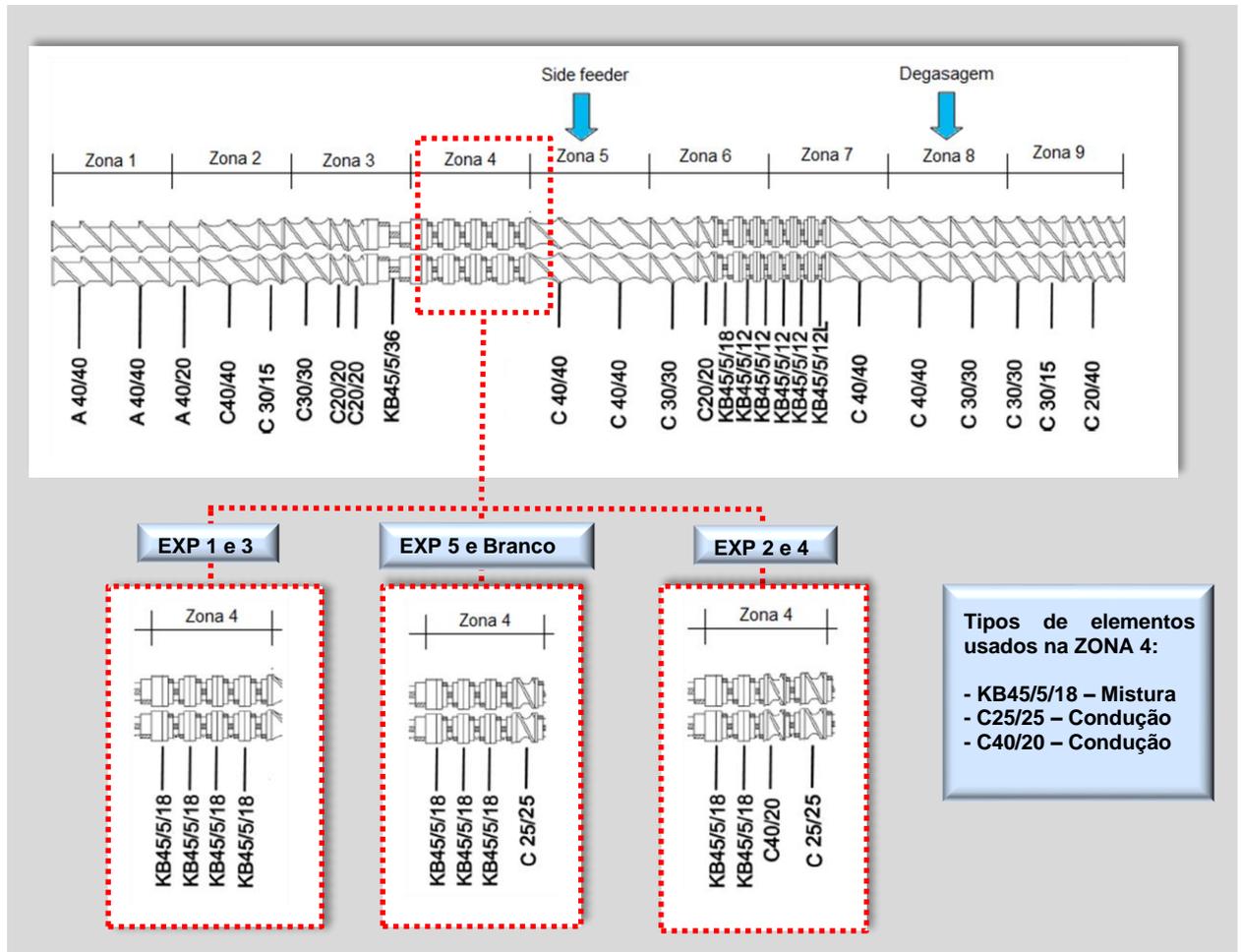
A configuração da rosca que compõem a extrusora utilizada no processamento é apresentada na Figura 8, mostrando a quantidade de elementos de condução e mistura da Zona 4 de acordo com o planejamento de experimentos. As especificações e a quantidade de elementos de mistura utilizados para cada experimento na Zona 4 são apresentadas na Tabela 10. As demais regiões tiveram seus perfis mantidos em todos os experimentos. É importante ressaltar que a substituição de parte dos elementos de mistura (KB: 45/5/18) por elementos de condução (C: 25/25 e C: 40/20) teve como objetivo diminuir o nível de cisalhamento na região de compressão, reduzindo o risco de quebra das partículas de perlita durante o processamento.

Tabela 10 - Especificações dos elementos da extrusora.

Elementos na Zona 4	Elemento	Nº elementos de Mistura	Comprimento (mm)	Nº de discos	Ângulo de defasagem
Exp 1 e 3	KB: 45/5/18	4	18	5	45°
Exp 5 e Branco	KB: 45/5/18	3	18	5	45°
Exp 2 e 4	KB: 45/5/18	2	18	5	45°

Fonte: A autora, 2020.

Figura 8 – Configuração de rosca da extrusora TeckTril DCT-20 para os experimentos de 1 a 5 e Branco.



Fonte: A autora, 2020.

As **variáveis de resposta** definidas para esta avaliação foram a densidade, propriedades de tensão “*versus*” deformação, resistência ao impacto, índice de fluidez e análise termogravimétrica. Além disso, foi realizada também a avaliação da morfologia da partícula de perlita por SEM.

Foram adotados como **fatores fixos** a composição da mistura (45% PS1, 45% PS2, 10% de perlita), o perfil de temperatura (Tabela 11), o modo de adição e taxa de alimentação (1,17 Kg/h) no alimentador principal e a mistura prévia dos componentes manualmente. Tais condições experimentais foram definidas a partir de testes preliminares e estudos feitos anteriormente pelo grupo de trabalho).

Tabela 11 - Perfil de temperatura estabelecido na extrusora TeckTrill.

Zona	T (°C)	Zona	T (°C)						
1	90	3	170	5	185	7	195	9	205
2	160	4	180	6	190	8	200	Cabeçote	210

Fonte: A autora, 2020.

Os PS1 e PS2 (PPS 535 e 585) e a carga mineral perlita (Silcel 42) foram pesados, de acordo com as proporções estabelecidas no planejamento de experimentos e misturadas manualmente. Em seguida, a mistura foi seca em estufa a 60°C, por um período 12 horas. Os experimentos definidos no planejamento foram processados em extrusora dupla rosca corrotacional TeckTril, composta por rosca modular e interpenetrante, de diâmetro de 20 mm e razão L/D = 36. Ao fim de cada extrusão, o material foi resfriado em um banho de água com temperatura de aproximadamente 30°C, em seguida, granulada em granulador Brabender. O material granulado foi reservado para caracterização e obtenção dos corpos de prova por injeção.

3.5.2 Processamento dos compósitos: estudo da influência quantidade de perlita

Para avaliação da influência da concentração de perlita nos compósitos, tomou-se essa única variável como **fator de estudo**, estabelecendo o teor de perlita entre 10 e 20% (Tabela 12). Essa faixa de teor estabelecida deve-se ao limite máximo da carga perlita capaz de ser alimentada na extrusora. De igual forma uma composição foi usada para referência, sendo preparada sem a presença de carga em sua composição (PS1/PS2: 50:50). Além disso, com o objetivo de ter uma distribuição mais homogênea, melhor dispersão (molhabilidade) da carga mineral sobre a superfície polimérica e, conseqüentemente, promover uma melhor dispersão durante o processamento, adicionou-se um óleo mineral (EMCA Plus 380) à mistura.

Tabela 12 - Matriz de planejamento para estudo do teor de perlita – composições processadas a 100 rpm, com 3 elementos de condução.

Experimento	PS1 (%)	PS2 (%)	Perlita (%)	Óleo (%)
P-0 (PS puro)	47.5	47.5	0	5
P-10 (PS/SilCel 42 10%)	42.5	42.5	10	5
P-20 (PS/SilCel 42 20%)	37.5	37.5	20	5

Fonte: A autora, 2020.

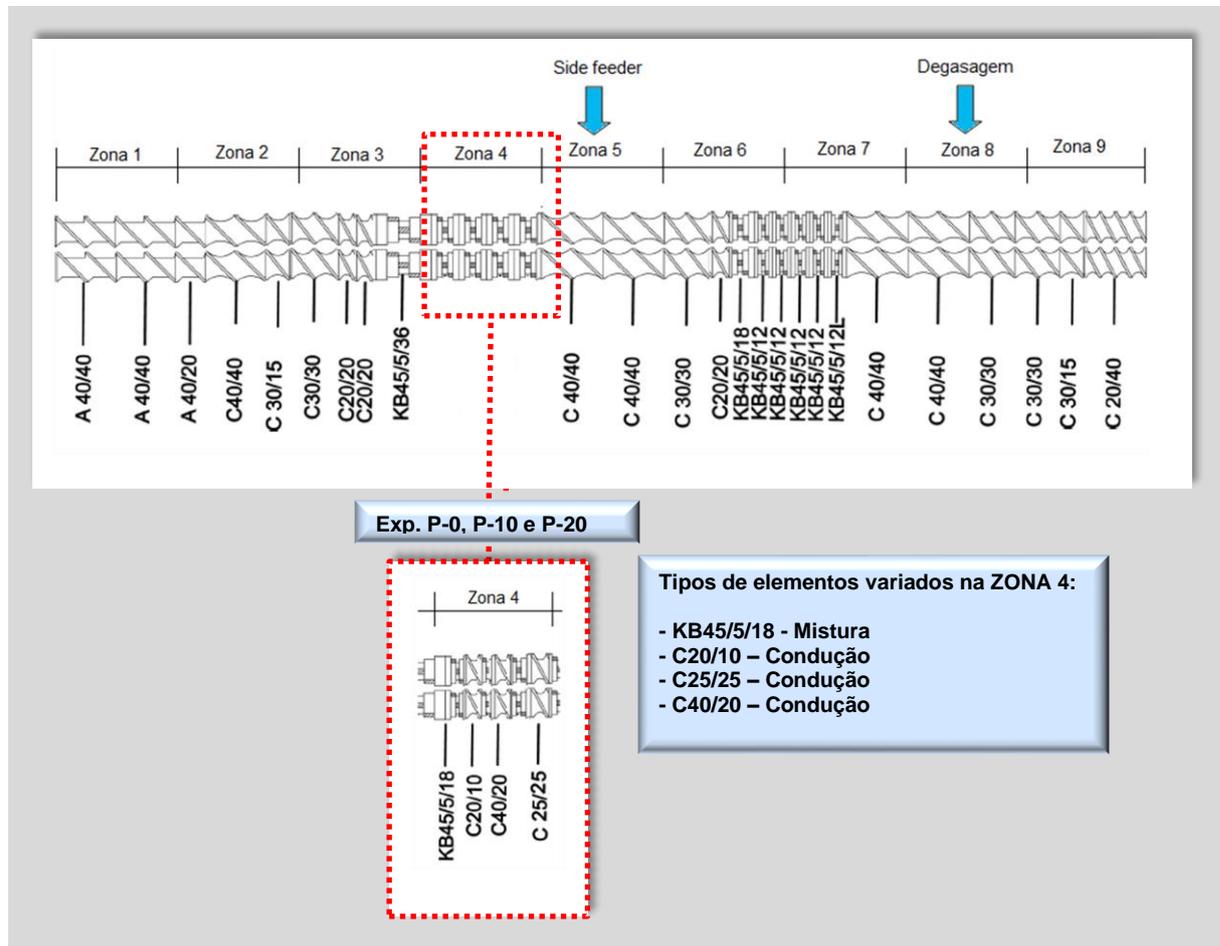
Foram adotados como **fatores fixos**, a quantidade de óleo (5% em peso) a velocidade de rotação da extrusora (100 rpm) e três elementos de condução na zona 4 (Tabela 13 e Figura 9), o mesmo perfil de temperatura apresentado na Tabela 11, o modo de adição no alimentador principal, e a mistura prévia dos componentes realizada manualmente. Estabeleceu-se como **variáveis de resposta** a morfologia da partícula de perlita por MEV, densidade, propriedades de tensão “*versus*” deformação, análise termogravimétrica e propriedades reológicas.

Tabela 13 - Especificações dos elementos da extrusora.

Elementos na Zona 4	Elemento	N° de elementos Mistura	Comprimento (mm)	N° de discos	Ângulo de defasagem
P-0 (PS puro), P-10 (PS/SilCel 42 10%) e P-20 (PS/SilCel 42 20%)	KB: 45/5/18	1	18	5	45°

Fonte: A autora, 2020.

Figura 9 - Configuração de rosca da extrusora TeckTril DCT-20 para os experimentos de P-0 (PS puro), P-10 (PS/SilCel 42 10%) e P-20 (PS/SilCel 42 20%).



Fonte: A autora, 2020.

Assim como no estudo dos parâmetros de extrusão, o PS1, PS2 e a perlita foram pesados, misturados manualmente e secos em estufa a 60°C, por um período de 12 horas. A adição e homogeneização do óleo na mistura PS1/PS2/perlita foi feita de forma manual. O óleo foi adicionado em uma proporção de 5% em relação ao peso total da mistura. A Figura 10 mostra a melhora na aderência da carga sobre a superfície polimérica após a adição de óleo mineral à mistura.

Figura 10 - Diferença da aderência da perlita sobre o PS em presença do óleo EMCA Plus 380.



Fonte: A autora, 2020.

As amostras peletizadas, ao final da extrusão, foram reservadas para injeção e caracterização.

3.5.3 Preparo dos corpos de prova por injeção

A obtenção dos corpos de prova foi realizada após extrusão de todas as amostras contidas no estudo dos parâmetros de processamento e do teor de perlita. A injeção ocorreu em injetora com parafuso de 30 mm de diâmetro e razão $L/D = 20$, modelo ARBURG ALLROUNDER 270 S. Cada amostra foi previamente seca em estufa a 60°C por 12 horas. Os parâmetros estabelecidos, após testes preliminares, para o processo de injeção são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetros do processo de injeção.

Parâmetros	Condições
Temperaturas de injeção	Z ₁ = 185°C, Z ₂ = 190°C, Z ₃ = 200°C, Z ₄ = 210°C, Z ₅ = 210°C
Volumes de dosificação	27 cm ³ (ensaio de tração) 22 cm ³ (ensaio de impacto)
Velocidade de Injeção	50 cm ³ /s
Pressão de injeção	800bar
Volume de contração	3 cm ³
Pressão de recalque	450 bar
Tempo de recalque	2 s
Temperatura de resfriamento	T _{ambiente} (≈30°C)
Tempo de resfriamento	30 s
Força de fechamento do molde	300 KgN

Fonte: A autora, 2020.

3.6 Parte Experimental: etapa complementar

3.6.1. Processamento dos compósitos

A partir dos resultados observados na ETAPA INICIAL foi verificado a necessidade de experimentos adicionais levando a realização uma ETAPA COMPLEMENTAR. Nesta foram avaliadas a influência dos *parâmetros de extrusão* e a influência do tamanho de partícula da carga mineral e para isso utilizou-se de duas perlitas com especificações distintas: Silcel 42 e Silcel 50-BC. A seguir são detalhadas as condições estabelecidas e as considerações relativas aos estudos desta etapa.

Para avaliação das condições de processamento foram escolhidos como **fatores de estudo**: o perfil de temperatura, o qual foi alternado entre 2 programações; o número de elementos de condução da extrusora, variando entre 0 ou 2 unidades; a composição da mistura (45% PS1, 45% PS2, 10% de perlita ou 40% PS1, 40% PS2,

20% de perlita) e tamanho da partícula da perlita. Uma composição sem carga (PS1/PS2: 50:50) foi preparada como padrão de referência, sendo utilizada como um “branco” para todas as condições propostas pelo planejamento (Tabela 15).

Tabela 15 - Matriz de planejamento para reavaliação dos parâmetros de extrusão.

Experimento	Composição das misturas				Perfil de temperatura		N° de elementos de Condução na zona 4
	PS1	PS2	Perlita Silcel 42	Perlita Silcel 50-BC	1	2	
1	45%	45%	10%		x		0
2	45%	45%		10%	x		0
3	40%	40%	20%		x		0
4	40%	40%		20%	x		0
5 (Branco 1)	50%	50%	-	-	x		0
6	45%	45%	10%		x		2
7	45%	45%		10%	x		2
8	40%	40%	20%		x		2
9	40%	40%		20%	x		2
10 (Branco 1')	50%	50%	-	-	x		2
11	45%	45%	10%			x	0
12	45%	45%		10%		x	0
13	40%	40%	20%			x	0
14	40%	40%		20%		x	0
15 (Branco 2)	50%	50%	-	-		x	0
16	45%	45%	10%			x	2
17	45%	45%		10%		x	2
18	40%	40%	20%			x	2
19	40%	40%		20%		x	2
20 (Branco 2')	50%	50%	-	-		x	2

Fonte: A autora, 2021.

As **variáveis de resposta** definidas para esta avaliação foram a morfologia da partícula de perlita e dos compósitos analisadas por SEM, estudo da variação de densidade, análise termogravimétrica, propriedades reológicas (η^* e G') e avaliação das propriedades térmicas.

Os **fatores fixos** adotados foram a velocidade de rotação (400 rpm), o modo de adição no alimentador principal e a mistura prévia dos componentes promovida de

forma manual. Essas condições experimentais foram definidas previamente através de testes preliminares e da ETAPA INICIAL.

Assim como na etapa anterior, os componentes das composições PS1 (PPS 535), PS2 (PPS 585) e a carga mineral perlita (Silcel 42 e 50-BC) foram pesados de acordo com as proporções estabelecidas no planejamento de experimentos e misturadas manualmente. Posteriormente, as misturas foram levadas à estufa a 60°C, por um período de 12 horas.

Cada experimento foi processado em extrusora dupla rosca corrotacional TeckTril, composta por rosca modular e interpenetrante, de diâmetro de 20 mm e razão L/D = 36. A Figura 11 e Tabela 16 apresentam as configurações e especificações da rosca que compõem a extrusora usada para o processamento dos sistemas.

Figura 11 – Configuração de rosca da extrusora TeckTril DCT-20 para os experimentos da ETAPA COMPLEMENTAR.

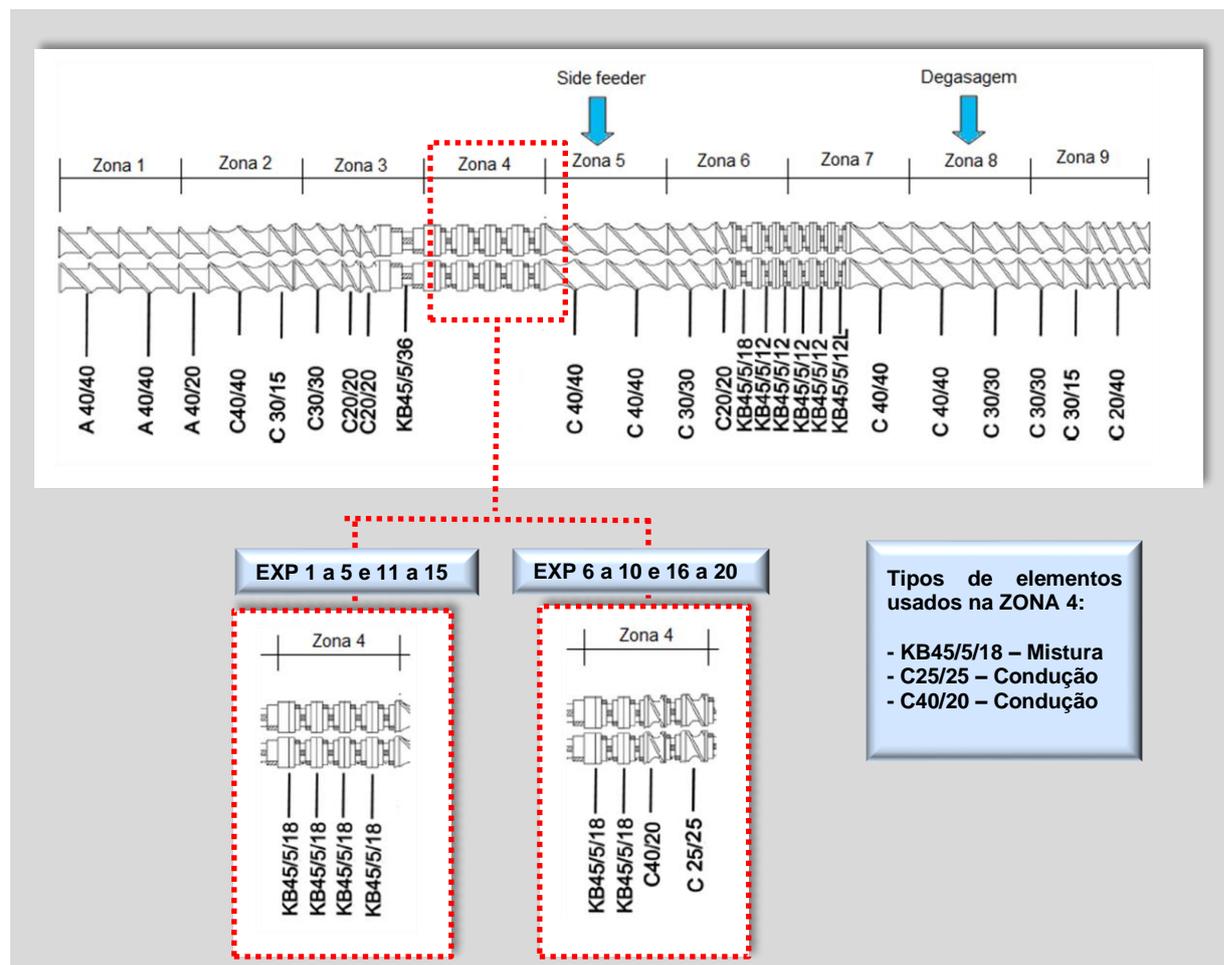


Tabela 16 - Especificações dos elementos da extrusora.

Elementos na Zona 4	Elemento	Nº de elementos Mistura	Comprimento (mm)	Nº de discos	Ângulo de defasagem
Exp 1 a 5 e 11 a 15	KB: 45/5/18	4	18	5	45°
Exp 6 a 10 e 16 a 20	KB: 45/5/18	2	18	5	45°

Fonte: A autora, 2021.

Destaca-se que, assim como na ETAPA INICIAL, a quantidade de elementos de condução e mistura da Zona 4 foram escolhidos como fatores de estudo e por isso o número de elementos variou de acordo com o planejamento de experimentos. Destaca-se novamente que a substituição de parte dos elementos de mistura (KB: 45/5/18) por elementos de condução (C: 25/25 e C: 40/20) visaram diminuir o cisalhamento na região de compressão, minimizando os riscos de quebra das partículas de perlita ao longo do processamento. A inclusão de um elemento de condução na zona 4 teve como consequência a exclusão de um elemento de mistura, devido a necessidade de substituição. Os perfis das demais regiões foram constantes em todos os experimentos.

Como já mencionado, o perfil de temperatura foi considerado um dos fatores de estudo e os valores escolhidos para cada programa utilizado foram baseados nas respostas obtidas na ETAPA INICIAL e em testes anteriores realizados pelo grupo de trabalho. O mesmo ocorreu com a taxa de alimentação da extrusora, fixado em 1,17 Kg/h. Na Tabela 17 são apresentados os dois programas de temperatura utilizados no processamento das misturas, destacando-se as diferenças existentes entre eles concentradas da Zona 3 até a Zona 5.

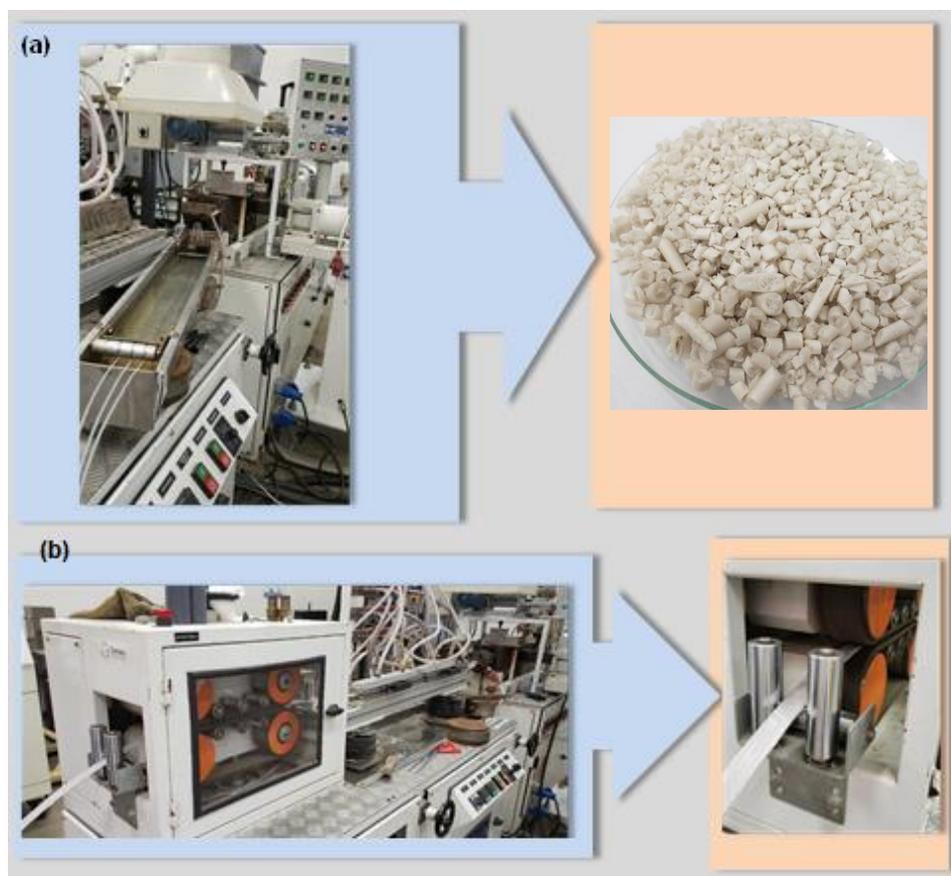
Ao fim de cada extrusão todas as amostras processadas foram resfriadas em banho de água corrente na temperatura aproximada de 30°C, em seguida uma parte em forma de filamento foi posteriormente granulada em pelletizadora Brabender enquanto outra parte foi extrusada em forma de fitas por meio de mesa auxiliar interligada à extrusora, visando obter corpos de prova diretamente na extrusora. As amostras em grânulos e fitas (Figura 12) foram reservadas para posterior caracterização.

Tabela 17 - Programas de temperaturas da ETAPA COMPLEMENTAR referentes aos componentes da extrusora TeckTrill.

	Componentes da Extrusora	Temperatura (°C)	Componentes da Extrusora	Temperatura (°C)
Programa 1 (PROG 1)	Zona 1	90	Zona 6	190
	Zona 2	160	Zona 7	195
	Zona 3	170	Zona 8	200
	Zona 4	180	Zona 9	205
	Zona 5	185	Cabeçote	210
Programa 2 (PROG 2)	Zona 1	90	Zona 6	190
	Zona 2	160	Zona 7	195
	Zona 3	175	Zona 8	200
	Zona 4	185	Zona 9	205
	Zona 5	190	Cabeçote	210

Fonte: A autora, 2021.

Figura 12 - Processos de extrusão seguidos de granulação (a) e fitagem.



Fonte: A autora, 2021.

Ao fim de cada extrusão todas as amostras processadas foram resfriadas em banho de água corrente na temperatura aproximada de 30°C, em seguida uma parte em forma de filamento foi posteriormente granulada em pelletizadora Brabender enquanto outra parte foi extrusada em forma de fitas por meio de mesa auxiliar interligada à extrusora, visando obter corpos de prova diretamente na extrusora. As amostras em grânulos e fitas (Figura 12) foram reservadas para posterior caracterização.

3.7. Parte Experimental: Caracterização dos Compósitos

Para a caracterização dos compósitos produzidos na ETAPA INICIAL e na ETAPA COMPLEMENTAR priorizou-se técnicas que destacavam as propriedades que se desejava avaliar de acordo com a etapa em questão. Para isso, foram escolhidas: morfologia por microscopia eletrônica de varredura (SEM), densidade, tensão *versus* deformação, resistência ao impacto, índice de fluidez (MFI), reologia oscilatória, análise termogravimétrica (TG e DTG), análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise de condutividade térmica. A Tabela 18 apresenta os ensaios de caracterização correlacionados às etapas do estudo. A seguir serão descritas as técnicas usadas para a caracterização dos compósitos.

Tabela 18 - Correlação entre os ensaios de caracterização e as etapas do estudo.

Ensaio	ETAPA	
	INICIAL	COMPLEMENTAR
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Densidade	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Tensão <i>versus</i> deformação	<input checked="" type="checkbox"/>	
Resistência ao impacto	<input checked="" type="checkbox"/>	
Índice de Fluidez (MFI)	<input checked="" type="checkbox"/>	
Reologia oscilatória	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Análise termogravimétrica (TG e DTG)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Análise de Condutividade Térmica		<input checked="" type="checkbox"/>

Fonte: A autora, 2021.

3.7.1. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A morfologia da perlita no compósito foi observada no microscópio Jeol JSM-6510LV, após recobrimento do material com ouro (Au). As amostras foram previamente criofraturadas.

3.7.2. Densidade

A densidade foi determinada através de dois métodos distintos. Por meio de picnômetro, de acordo com a norma ISO 8962, para os compósitos PS/perlita e do PS após a extrusão (grânulos) e por meio do método seco/molhado para os compósitos PS/perlita e PS puro, após injeção (corpo de prova de tração), sendo usado neste último amostras dos corpos de prova medindo 2 cm de largura e 2 cm de comprimento, aproximadamente. O solvente usado em ambos os casos foi o etanol.

O cálculo da densidade utilizado para cada método foi realizado por meio das Equações 2 e 3.

- *Método picnômetro*

$$densidade = \frac{\rho(M_1 - M_0)}{M_3 - M_0 + M_1 - M_2} \quad (2)$$

Onde: ρ = Densidade do álcool etílico na temperatura em que o teste foi realizado (g/cm^3); M_0 = massa do picnômetro vazio; M_1 = massa do picnômetro + sólido; M_2 = massa do picnômetro + sólido + álcool; M_3 = massa do picnômetro + álcool.

- *Método seco/molhado*

$$densidade = \frac{M_s}{(M_s - M_m)} * \rho \quad (3)$$

Onde: ρ = Densidade do álcool etílico na temperatura em que o teste foi realizado (g/cm^3); M_s = massa da amostra do corpo de prova medida seca; M_m = massa da amostra do corpo de prova medida em presença do álcool.

3.7.3. Tensão versus deformação

Os ensaios tensão *versus* deformação foram realizados na Máquina de Ensaio Universal, modelo EMIC DL3000. Para cada amostra foram testados 5 corpos de prova, conforme a norma ASTM D638, com velocidade de 5 mm/min (definida após testes preliminares), condições padrões de temperatura e umidade de 23°C e 41%, respectivamente, e tempo máximo de teste de 5 minutos. Os resultados finais representam a média aritmética e respectivos desvios.

3.7.4. Resistência ao impacto

Para o ensaio os corpos de prova dos compósitos, após o entalhe, foram submetidos ao impacto de um pêndulo de 2 J em equipamento CEAST, modelo Resil Impactor, sendo aplicado o método *Izod* de acordo com a norma ASTM D256. Os resultados finais representam a média aritmética e respectivos desvios padrões dos resultados de oito a dez corpos de prova testados.

3.7.5. Índice de Fluidez (MFI)

Para as análises de fluidez utilizou-se medidor de índice de fluidez modelo LMI 4000, da DYNISCO Instruments, segundo norma ASTM 1238 e os seguintes parâmetros de ensaio: temperatura de 190 °C, carga de 5 Kg e tempos de fusão de 240 s e de corte de 15 s.

3.7.6. Reologia Oscilatória

Os ensaios reológicos foram realizados em um Reômetro TRIOS Discovery HR-1, usando a geometria de placas paralelas, de 25 mm de diâmetro. Todos os testes foram realizados a 140°C. A região de viscoelasticidade linear foi determinada através da realização de testes de varredura de tensão de 10 a 3000 Pa, a 1 Hz. Em seguida, testes de varredura de frequência de 0,01 a 600 rad/s foram realizados, a 300 Pa de tensão (tensão definida a partir do teste preliminar de viscoelasticidade linear), sob atmosfera de nitrogênio.

3.7.7. Análise termogravimétrica (TG e DTG)

Para a análise TG/DTG foi utilizado o equipamento de modelo Q500 da TA Instruments, em atmosfera de nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min e varredura de temperatura de 30 a 700°C.

3.7.8. Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As análises de DSC foram realizadas em equipamento calorímetro, modelo Discovery D250 da TA Instruments, com o objetivo de determinar a capacidade calorífica (C_p) dos compósitos. Sendo esta uma propriedade de importância para o desempenho de polímeros em diferentes condições térmicas, sua medida consiste em indicar quanto de calor deve ser fornecido a um determinado material para que o mesmo sofra uma variação de temperatura de 1°C. As medidas foram realizadas em duplicata para cada amostra, conforme a norma ASTM E1269 – 18, a qual utiliza um padrão de safira como referência a fim de eliminar erros gerados por variações de fluxo de calor. O método consiste na realização de 3 corridas, sendo a primeira com cadinho porta amostra vazio, para a construção de uma linha de base. A segunda corrida com a amostra padrão de safira e a terceira com a amostra em questão. As corridas com o

padrão de safira e a amostra são iguais, com a exceção de que esta última passa pela etapa de eliminação da história térmica. Os resultados finais da medida de C_p foram calculados pelo *software* TRIOS.

3.7.9. Análise de condutividade térmica

A análise de condutividade térmica tem como princípio o aumento da temperatura na superfície de determinado material quando o mesmo é exposto a uma fonte de calor constante ou momentânea. Este aumento de temperatura, medido por meio da interface de um sensor mantido em contato com a amostra, promove uma alteração de voltagem. Esta taxa é utilizada para determinação das propriedades termo-físicas dos materiais, sendo inversamente proporcionais à variável medida. Quanto mais isolante térmico for o material em questão, mais pronunciado é o aumento da voltagem e menor o valor de condutividade térmica medida.

As análises foram realizadas utilizando um equipamento modelo TCi da C-Therm Technologies, como base no método de Fonte de Plano Transiente Modificado (ASTM D7984), o qual apresenta uma ampla região de testes (0 a 500 W/mK). As medidas de condutividade foram feitas em placas contendo 6 mm de espessura, com superfície plana, não sendo necessário preparo prévio da amostra. Algumas gotas de água foram aplicadas entre o sensor e a amostra, com a função de atuar como agente de contato para se garantir medidas mais eficientes do diferencial de temperatura.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO – ETAPA INICIAL

Os resultados obtidos por meio da caracterização das matérias-primas e dos compósitos, as correlações entre os mesmos e entre as observações registradas na ETAPA INICIAL do trabalho são apresentadas a seguir.

4.1. Caracterização da matéria-prima

4.1.1. Perlita

A perlita SilCel 42 foi caracterizada através das técnicas BET, MEV, MALLS, TGA, Fluorescência de Raio-X e FTIR. Por meio desses resultados foi possível realizar avaliações a respeito da área específica, forma, tamanho de partícula, estabilidade térmica e perfil de degradação.

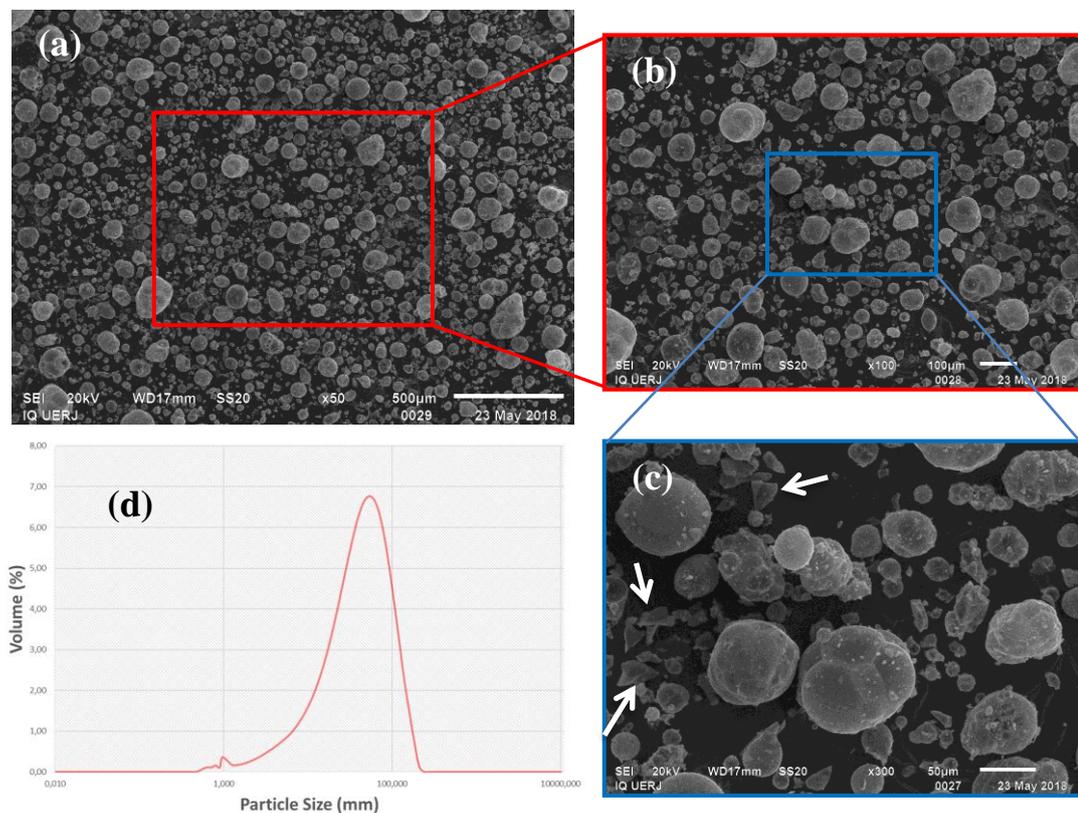
Por meio das micrografias de MEV (Fig.13.a-c), confirmou-se que a perlita expandida é formada por partículas esféricas, sendo possível identificar pequenos fragmentos visíveis (veja as setas na Fig. 13.c) que indicam a existência de partículas quebradas. Além disso, também é possível observar que as partículas de perlita não apresentam fissuras na superfície.

Conforme apresentado na Figura 13d, obteve-se por meio da análise MALLS uma distribuição de tamanho de partícula monomodal. O diâmetro médio de partícula (d_{50}) foi de 40 μm , cujo valor é próximo aos dados técnicos informados pelo fornecedor.

Os resultados obtidos por meio do BET ratificam observações da ausência de fissuras significativas, tendo em vista o baixo valor de tamanho de poro de 355Å, volume de poro 0,004528 cm^3/g e de área específica de $0,5102 \pm 0,0306 \text{ m}^2/\text{g}$ encontrados para a perlita. Como afirmado na literatura por Jiang et al, 2011, as rachaduras na superfície da perlita são geradas durante o escape de vapor durante o processo de expansão. No entanto, dependendo da temperatura e do tempo de

residência aplicados no processo, essas rachaduras podem ser fechadas porque as rochas vítreas estão ainda no estado fundido. Essa morfologia não porosa é favorável neste estudo, pois as presenças de rachaduras expressivas reduzem a resistência das partículas (atuando como concentrador de tensão) diante das altas forças de cisalhamento geradas durante os processos de extrusão e injeção, podendo gerar a indesejável quebra das esferas de perlita.

Figura 13 - Micrografias da perlita SiCel 42 por SEM em ampliações de (a) 500 μm , (b) 100 μm e (c) 50 μm e (d) curva de distribuição de partícula, por espalhamento de luz.

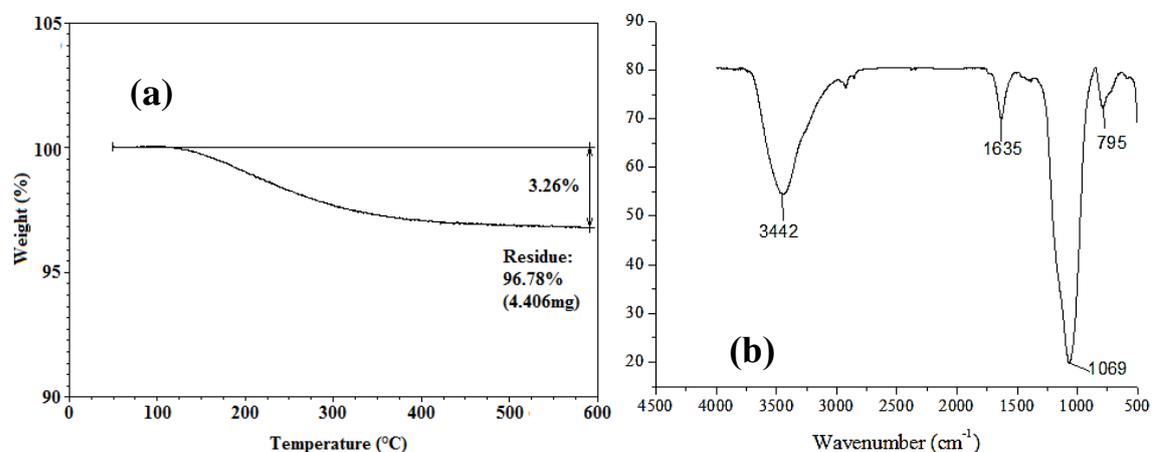


Fonte: A autora, 2019.

Por meio do FRX identificou-se a presença dos elementos Si (74,8% em peso), Al (13,1% p/p), K (9,6% p/p), Ca (1,3% p/p), Fe (1,0% p/p) e Mn (0,2% p/p) na composição da perlita, sendo esses valores bem próximos aos informados pela ficha técnica. O TGA indicou a existência de, aproximadamente, 3% de umidade no material (Fig. 14.a). Bandas de absorção atribuídas, respectivamente, à flexão do grupamento

O-H (1635 cm^{-1}) e alongamento (3442 cm^{-1}) foram observadas no espectro de FTIR (Fig. 14.b). Ressalta-se que a literatura reporta que a banda observada na região de 1635 cm^{-1} também é atribuída à vibração da ligação O–Si–O (Heidari et al, 2019). Além disso, foram identificadas bandas de absorção atribuídas à vibração de alongamento simétrica (795 cm^{-1}) e assimétrica (1069 cm^{-1}) de Si-O-Si (Jing et al, 201; Kabra et al, 2013).

Figura 14 - Curva da análise de TGA (a) e espectro de FTIR (b) da perlita SilCel 42.



Fonte: A autora, 2019.

4.1.2. PS e óleo

Os dois *grades* de poliestireno (PS) foram caracterizados por meio de GPC e TGA, os quais forneceram informações a respeito da massa molar e da estabilidade térmica dos polímeros, respectivamente.

A análise de GPC forneceu as médias referentes aos valores de massa molar numérica (M_n) e ponderal (M_w) dos polímeros. Conforme apresentado na Tabela 19, o polímero PS1 apresenta valores de M_n e M_w menores que o PS2 e valores próximos de polidispersão.

Por meio das curvas de TGA identificou-se que os poliestirenos são estáveis termicamente até temperatura de 384°C (T_{onset}). Após essa temperatura, inicia-se o processo de degradação a qual atinge o valor de máxima taxa de degradação em 418

°C (T_{pico}). A estabilidade térmica dos produtos de degradação é atingida aos 440 °C, aproximadamente, região onde o resíduo assume massa constante. Os valores de temperatura obtidos por meio dessa análise são apresentados na Tabela 20.

Tabela 19 - Médias de M_n , M_w e polidispersão do PS por GPC.

Propriedades	PS1 (GPPS 535)	PS2 (GPPS 585)
Massa Molar numérica média – M_n (g/mol)	99.900	140.000
Massa Molar ponderal média – M_w (g/mol)	288.000	358.000
Polidispersão (DMM)	2,9	2,6

Fonte: A autora, 2019.

Tabela 20 - Temperaturas e perda de massa do PS obtidos por TGA.

Evento Térmico	PS1 (GPPS 535)	PS2 (GPPS 585)
T_{onset} (°C)	384	384
T_{pico} (°C)	418	418
T_{endet} (°C)	488	450
Perda de massa (%)	99,96	99,96

Fonte: A autora, 2019.

O óleo EMCA Plus 380 foi caracterizado quanto a densidade. Esta propriedade, determinada experimentalmente com auxílio do picnômetro, apresentou valor correspondente de 0,889 g/cm³, estando próximo ao informado pelo fornecedor (0,856 – 0,878 g/cm³).

4.2. Estudo preliminar dos parâmetros de extrusão

4.2.1. Avaliação da densidade e morfologia

Na Tabela 21 são apresentados a matriz experimental e os valores obtidos para as densidades após a extrusão e após a injeção. Observa-se que após o processo de extrusão as densidades dos compósitos foram menores que a do PS (referência). Nota-se também que houve um aumento significativo da densidade após a injeção, ficando os valores praticamente iguais para todas as composições e superiores ao PS. Este resultado sugere que houve fragmentação das partículas de perlita durante a etapa de injeção.

Tabela 21 - Matriz experimental e resultados experimentais da densidade.

Exp.	FATORES DE ESTUDO		Densidade (kg/m ³)	
	Veloc. (rpm)	Nº EC Zona 4	Após extrusão	Após injeção
1 (PS/SilCel 42 10%)	100	0	843 ± 17	1086 ± 1
2 (PS/SilCel 42 10%)	100	2	939 ± 17	1085 ± 1
3 (PS/SilCel 42 10%)	400	0	816 ± 17	1087 ± 1
4 (PS/SilCel 42 10%)	400	2	882 ± 17	1085 ± 1
5 - Ponto Central (PS/SilCel 42 10%)	250	1	834 ± 17	1086 ± 1
6 - PS puro (Branco)	250	1	1041 ± 17	1026 ± 1

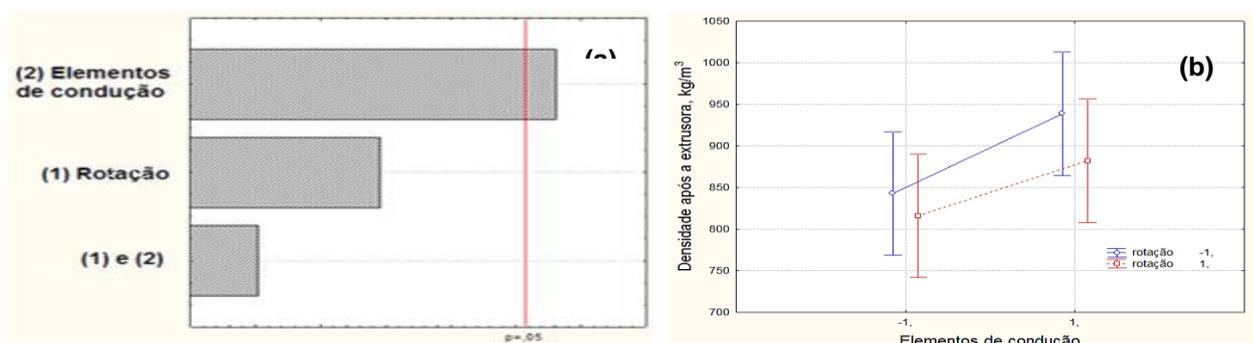
Fonte: A autora, 2020.

A fim de inferir se as partículas de perlita foram quebradas durante a extrusão, os valores das densidades experimentais foram comparados com os valores teóricos, calculados pela regra das misturas. Para isso foi utilizado no cálculo a densidade de 250 kg/m³ (valor fornecido pelo fornecedor), considerando que as partículas de perlita não foram quebradas e para o caso delas terem sido quebradas, uma amostra de perlita foi totalmente destruída em um moinho de martelos e em seguida a sua densidade foi determinada (norma ISO 1183-1: 2012). O valor de densidade obtido para a perlita moída foi de 2300 kg/m³, valor este de acordo com o reportado na

literatura, 2200 - 2300 kg / m³ (Celik et al, 2013) e 2300 kg/m³ (Jiang et al, 2011). Os valores teóricos dos compósitos de PS/perlita (10% de perlita) considerando a perlita “não quebrada” e “quebrada” foram, respectivamente, 790 e 1090 kg/m³. Comparando esses valores teóricos com os da Tabela 21 é possível inferir que algumas partículas de perlita foram quebradas após a extrusão e que quase a totalidade foi quebrada após a injeção. A densidade mais próxima ao valor teórico para a situação “não quebrada” (790 kg/m³) foi obtida para o compósito processado com 400 rpm e zero (0) elementos de condução (Exp 3 - 816 ± 17 kg/m³). Já o experimento feito com 100 rpm e 2 elementos de condução foi o que apresentou a maior densidade após a extrusão (Exp 2 - 939 ± 17 kg/m³), sendo este valor próximo ao determinado para a perlita quebrada.

A análise do planejamento de experimentos mostrou que somente o fator elementos de condução (*p-value*: 0,037) teve efeito significativo sobre a densidade após a extrusão. Conforme mostra a Figura 15, a densidade após a extrusão apresentou uma tendência ao aumento com a inserção de mais elementos de condução. Esse resultado observado foi justamente o contrário do esperado e de difícil explicação, visto que a suposição da adição de mais elementos de condução seria justamente diminuir o cisalhamento e assim preservar a morfologia da partícula. Como não há relatos na literatura que pudessem auxiliar e suportar o resultado obtido, verificou-se a necessidade de realizar mais experimentos de modo o comprovar esse fato.

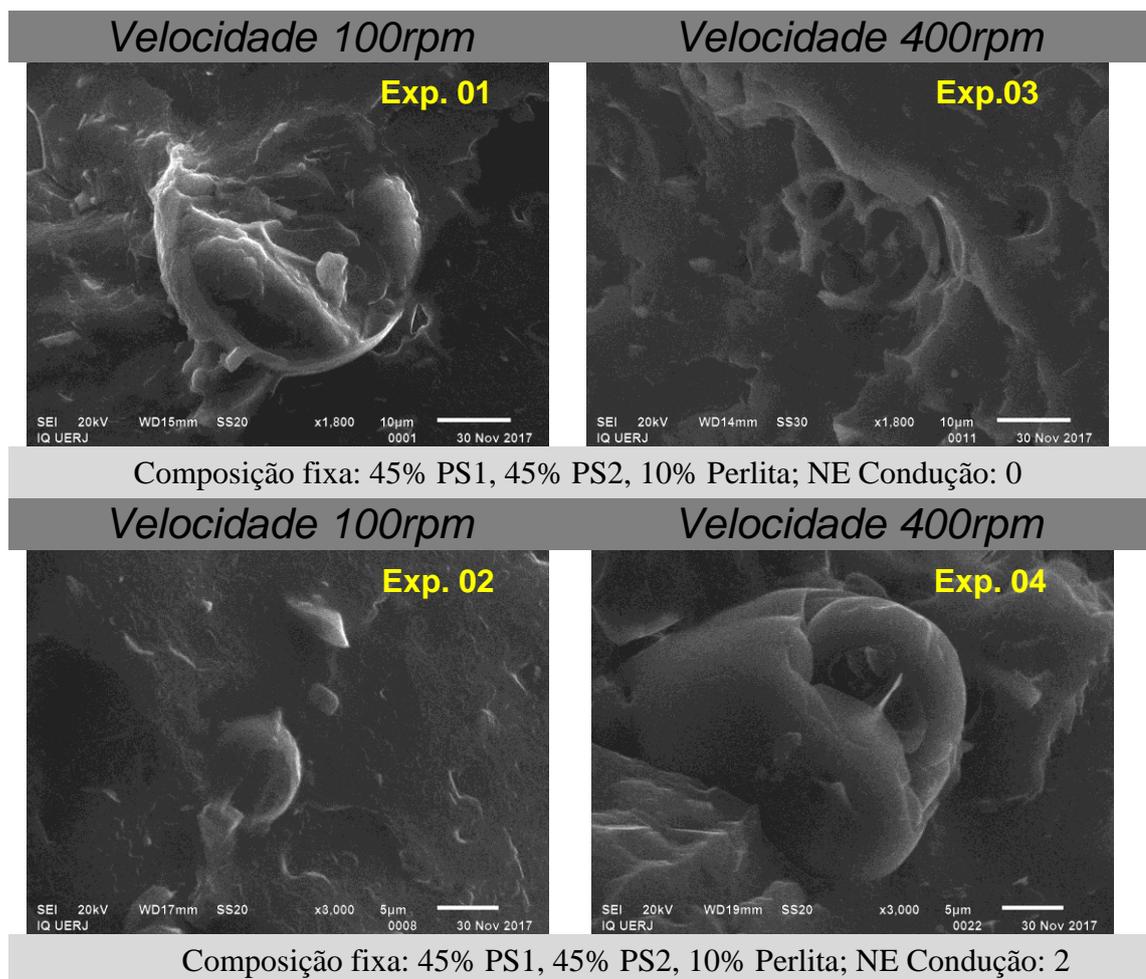
Figura 15 - Gráfico de Pareto (a) e densidade em função do número de elementos de condução e da rotação (b).

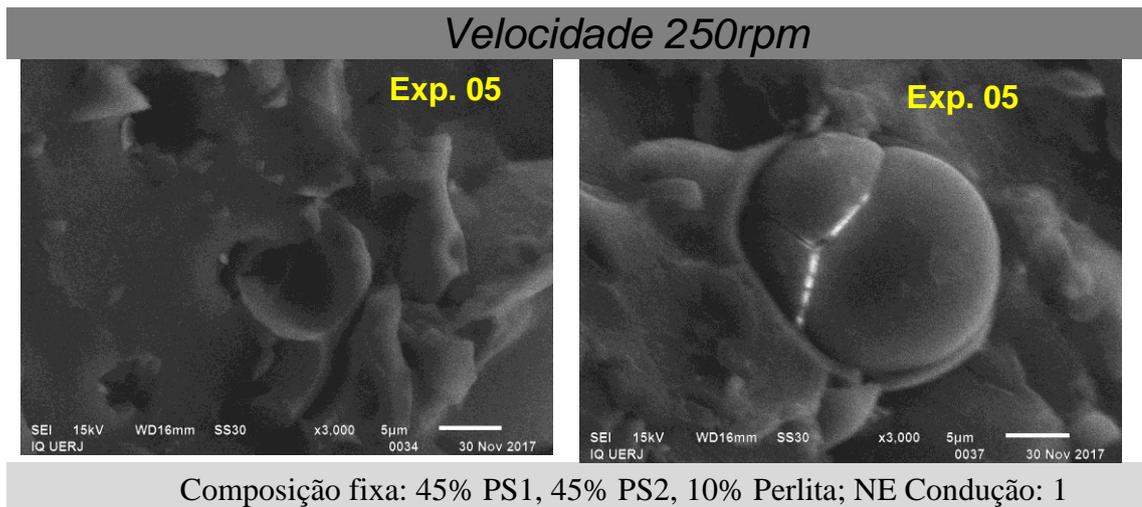


Fonte: A autora, 2020.

O estudo da morfologia através das imagens obtidas por SEM reforça as observações já feitas com base na avaliação da densidade dos compósitos. Como pode ser visto na Figura 16, ao comparar as micrografias de amostras obtidas após a injeção, nota-se a predominância de partículas de cargas destruídas ou com fissuras, independente das condições de processamento as quais foram submetidas na etapa da extrusão. Tal comportamento sugere que durante o processo por injeção, apesar do seu parafuso ser de condução, o compósito ao ser submetido a um outro processamento, foi suficiente para a ocorrência da quebra das partículas de perlita.

Figura 16 - Comparação da morfologia da fase dispersa em matriz de PS após injeção.





Fonte: A autora, 2020

Conforme os testes de densidade indicaram, o compósito processado nas condições de 400 rpm e zero (0) elementos de condução (Exp 3 (PS/SilCel 42 10%)) apresentou densidade mais próxima do valor teórico de perlita “não quebradas”. Contudo, as partículas de perlita destruídas presentes na imagem deste compósito corroboram a ideia de que esta carga teve suas partículas quebradas ao longo da extrusão e injeção. Apesar disso, as partículas de perlita aparentam ter uma boa interação com o PS, permanecendo fixas a essa matriz polimérica mesmo após serem expostas às condições que ocasionaram a fratura de sua estrutura.

4.2.2. Avaliação do MFI e propriedades mecânicas

A Tabela 22 apresenta os valores de MFI e das propriedades mecânicas.

Tabela 22 - Matriz experimental e resultados experimentais do índice de fluidez e propriedades mecânicas.

Exp.	FATORES DE ESTUDO		VARIÁVEIS RESPOSTAS		
	Veloc. (rpm)	Nº EC Zona 4	MFI (g/10min)	Resist. ao Impacto (J/m)	Módulo de Young (MPa)
1 (PS/SilCel 42 10%)	100	0	2,2 ± 0,5	9,0 ± 1,3	2614 ± 110
2 (PS/SilCel 42 10%)	100	2	1,8 ± 0,6	8,4 ± 0,6	2763 ± 92
3 (PS/SilCel 42 10%)	400	0	1,8 ± 0,5	9,4 ± 1,1	2807 ± 49
4 (PS/SilCel 42 10%)	400	2	1,9 ± 0,7	8,9 ± 0,8	2880 ± 569
5 - Ponto Central (PS/SilCel 42 10%)	250	1	1,7 ± 0,4	8,9 ± 0,6	2756 ± 140
6 - PS puro (Branco)	250	1	1,6 ± 0,3	13,4 ± 1,6	2144 ± 74

EC: Elementos de condução.

Fonte: A autora, 2020.

De um modo geral, observa-se que a adição da perlita parece não modificar os valores de MFI, ou seja, o comportamento de fluxo dos compósitos finais; no entanto, reduz a resistência ao impacto e aumenta o módulo dos compósitos (mínimo de 20% de aumento), quando comparado aos valores obtidos para o PS puro, sinalizando o efeito reforçante da perlita na matriz de PS.

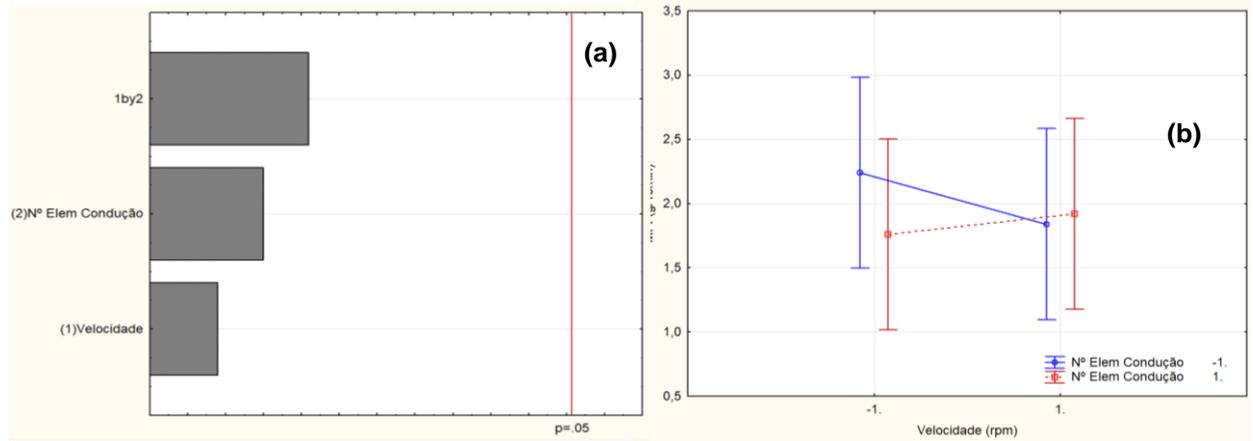
A avaliação do planejamento de experimentos para o MFI mostra que a variação dos fatores velocidade e elementos de condução não tem efeito significativo (*p-values* > 0,05) sobre a propriedade em questão (Figura 17), ou seja, a tendência observada está dentro do erro experimental e, portanto, não pode ser considerada significativa.

Do mesmo modo que o MFI, a análise do planejamento de experimentos das propriedades mecânicas também indicou não existir influência dos fatores de estudo (velocidade e elementos de condução) sobre as variáveis de resposta - Resistência ao Impacto (*p-values* > 0,05, Figura 18) e Módulo de Young (*p-values* > 0,05, Figura 19).

A ausência de alterações nas propriedades dos compósitos em função das variáveis de estudo só reforça a ideia de que tenha ocorrido a destruição das partículas de perlita expandida após a etapa de injeção, ao ponto de sua presença no meio não levar a alterações nas propriedades da matriz polimérica, já que todos os compósitos

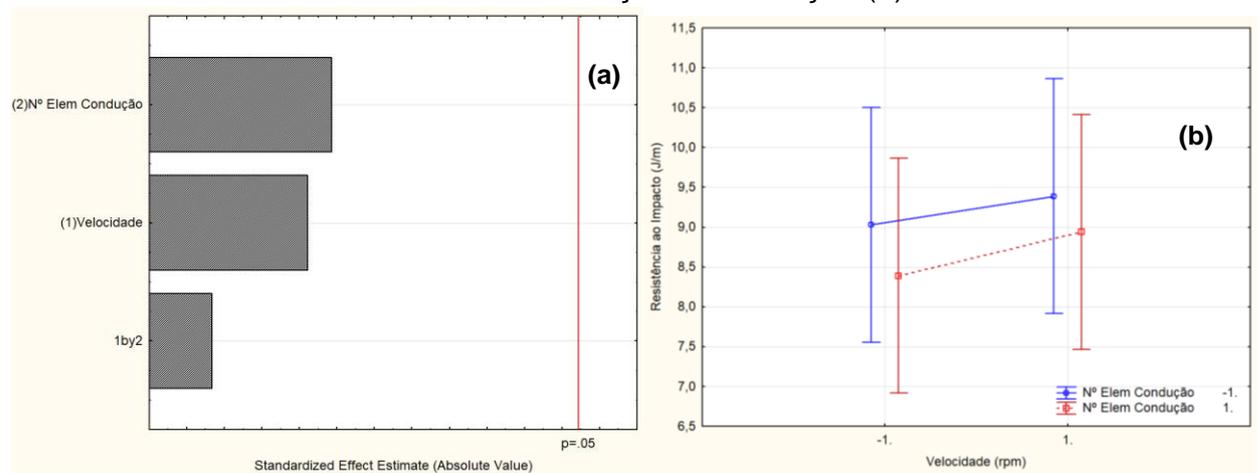
têm a mesma quantidade de perlita (10%, m/m), ou seja, os experimentos se tornaram réplicas.

Figura 17 - Gráfico de Pareto (a) e Índice de fluidez (MFI) em função do número de elementos de condução e da rotação (b).



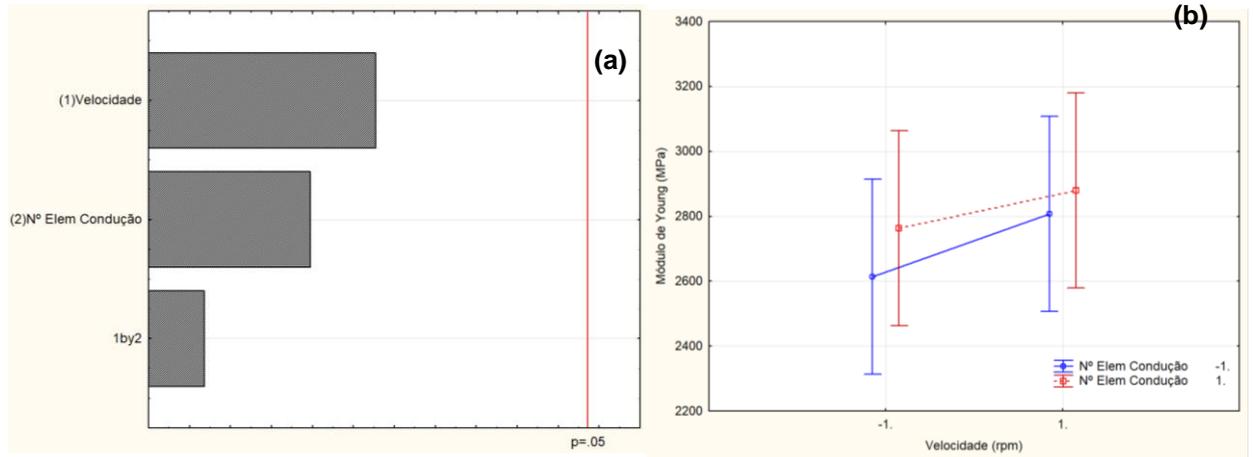
Fonte: A autora, 2020.

Figura 18 - Gráfico de Pareto (a) e Resistência ao Impacto em função do número de elementos de condução e da rotação (b).



Fonte: A autora, 2020.

Figura 19 - Gráfico de Pareto (a) e Módulo de Young em função do número de elementos de condução e da rotação (b).



Fonte: A autora, 2020.

4.2.3. Propriedades térmicas – TGA

A análise de TGA foi realizada para avaliar o comportamento térmico e a composição dos compósitos, sendo os resultados apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 - Propriedades térmicas medidas por TGA.

Exp.	% Perda de massa (100 a 450°C)	% Perda de massa (450 a 900°C)	Temperatura de início de degradação (T _{onset} , °C)	Temperatura de máxima degradação (T _{MÁX} , °C)
1 (PS/SilCel 42 10%/100 rpm /0 EC)	88,64	10,82	396	416
2 (PS/SilCel 42 10%/100 rpm /2 EC)	88,44	10,81	393	414
3 (PS/SilCel 42 10%/400 rpm /0 EC)	89,08	10,39	390	413
4 (PS/SilCel 42 10%/400 rpm /2 EC)	89,12	10,34	390	410
5 - Ponto Central (PS/SilCel 42 10%/250 rpm /1 EC)	88,78	10,68	393	415
6 - Branco (PS puro/250 rpm /1 EC)	98,61	1,08	390	412

Fonte: A autora, 2020.

Ao se comparar as temperaturas de início (T_{onset}) e temperaturas onde a velocidade de degradação é máxima (T_{max}) é possível afirmar que os compósitos PS/SilCel 42 10% apresentaram similar comportamento térmico ao do PS puro. Além disso, o percentual de massa perdida após a temperatura máxima de degradação é equivalente à massa de perlita adicionada a todos os compósitos (10%). Em outras palavras, a adição da perlita ao PS não favoreceu à ocorrência de processo de degradação do polímero.

4.3. Estudo preliminar do efeito da quantidade de perlita

4.3.1. Avaliação da densidade e morfologia

As densidades dos compósitos P-10 (PS/SilCel 42 10%) e P-20 (PS/SilCel 42 20%) foram comparadas com o valor de P-0 (PS puro) como mostrado na Tabela 24. Tendo sido produzidas apenas 2 composições para avaliação da influência do teor de perlita (10 e 20%), todas as amostras foram processadas sob as mesmas condições de extrusão (100 rpm, 3 elementos de condução). Uma das vantagens esperadas ao se fazer uso da perlita expandida em compósitos seria a produção de materiais leves, no entanto este benefício não foi observado, tendo em vista todas as densidades dos compósitos PS/perlita terem apresentado valores maiores que o PS puro.

A justificativa para esse resultado não esperado é o fato das esferas ocas de perlita terem sido quebradas durante os processos de extrusão e injeção. A fim de validar essa suposição, as densidades experimentais dos compósitos PS/perlita foram comparadas com os valores das densidades teóricas, conforme apresentado na Tabela 24.

Tabela 24 - Densidade experimental e teórica da mistura de PS e dos compósitos PS/perlita.

Exp.	Valor Experimental	Valor teórico	
		ρ Perlita: 250 kg/m ³ (1*)	ρ Perlita: 2300 kg/m ³ (2*)
P-0 (PS puro)	1039 ± 1 kg/m ³	1032 kg/m ³	1032 kg/m ³
P-10 (PS/SilCel 42 10%)	1083 ± 1 kg/m ³	790 kg/m ³	1091 kg/m ³
P-20 (PS/SilCel 42 20%)	1124 ± 1 kg/m ³	630 kg/m ³	1158 kg/m ³

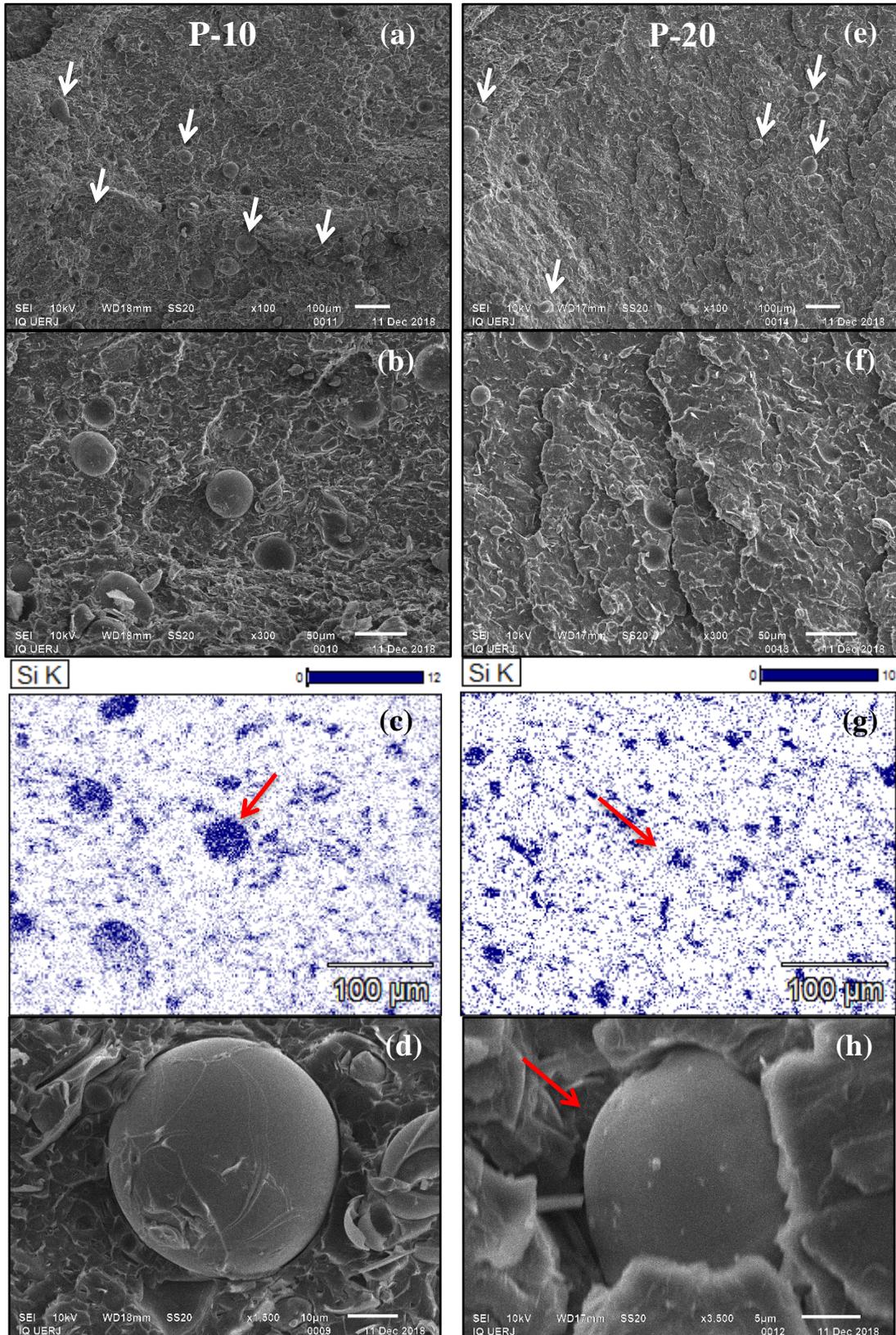
Notas: 1*: Valor informado pelo fornecedor; 2*: Valor determinado usando o picnômetro e etanol após moagem da perlita em moinho de martelo.

Fonte: A autora, 2020.

Do mesmo modo feito no item 5.2.1, duas condições prováveis foram consideradas: as esferas ocas de perlita (i) não quebraram e (ii) quebraram durante o processo. Como os valores da densidade experimental foram muito próximos aos calculados considerando a “condição quebrada” (densidade de 2300 kg/m³, Tabela 24), tal comparação sustenta, mais uma vez, a hipótese de que as esferas ocas da perlita foram quebradas durante o processo de extrusão e injeção, mesmo com predominância de elementos de transporte na zona de compressão e apenas um elemento de mistura, a fim de evitar a fratura de partículas. Este resultado reforça o comportamento observado no estudo do planejamento de experimento, ou seja, o maior número de elementos de condução e o processamento adicional por injeção levam à quebra quase que total das partículas de perlita.

Para avaliar a extensão das esferas quebradas, foram comparadas micrografias de microscopia eletrônica das superfícies fraturadas criogenicamente de compósitos PS/perlita (Figura 20) com as imagens da micrografia da perlita (Figura 13(a) e 13(b)). Pode-se observar que algumas esferas permaneceram intactas (ver setas na Figura 20), porém comparando a Figura 20a, com a Figura 13(b) (100µm) e a Figura 20(b) e 20(f) com a Figura 13(c) (50µm), percebeu-se que as esferas da perlita que não quebraram apresentavam dimensões menores que 50µm.

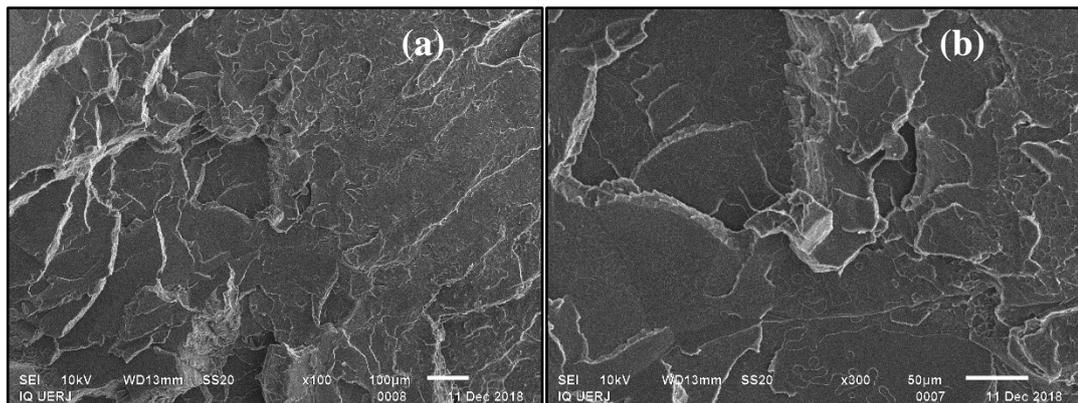
Figura 20 - Imagens de MEV dos compósitos P-10 (PS/SilCel 42 10%) (a: 100 μ m, b: 50 μ m, d: 10 μ m) e P-20 (PS/SilCel 42 20%) (e: 100 μ m, f: 50 μ m, h: 5 μ m) e EDS de P-10 (PS/SilCel 42 10%) (c) e P-20 (PS/SilCel 42 20%) (g).



Fonte: A autora, 2020.

Observam-se ainda muitos fragmentos de perlita em toda a superfície dos compósitos P-10 (PS/SilCel 42 10%) e P-20 (PS/SilCel 42 20%). A presença desses fragmentos pode ser melhor observada pela comparação entre as morfologias dos compósitos PS/perlita (Figura 20) e do PS puro (Figura 21).

Figura 21 - Imagens de MEV de P-0 (PS puro) à (a) 100 μ m e (b) 50 μ m de magnitude.



Fonte: A autora, 2020.

Enquanto o PS puro tem uma superfície fraturada lisa, típica de um material frágil (Chen et al, 2013), ambos os compósitos PS/perlita (P-10 (PS/SilCel 42 10%) e P-20 (PS/SilCel 42 20%)) possuem uma superfície mais áspera. Além disso, o mapeamento SEM/EDS de P-10 (PS/SilCel 42 10%) (Figura 20.b-c) e P-20 (PS/SilCel 42 20%) (Figura 20.f-g) revelou a presença de silício bem distribuído na matriz PS, mas sua presença em uma forma esférica não foi extensivamente detectada em todas as superfícies do P-10 (PS/SilCel 42 10%) (Figura 20c) e P-20 (PS/SilCel 42 20%) (Figura 20g).

Embora não se esperasse que as esferas da perlita quebrassem, uma vez que o lote usado neste estudo não apresentava rachaduras na superfície (Figura 13), pode-se supor que as esferas de perlita com tamanho de partícula superior a 50 μ m não toleraram os níveis de tensão gerados durante os processos de extrusão e injeção, o que levou a sua fratura durante os processamentos.

Raji et al (2019) relataram a presença de perlita de formato esférico, com tamanho em torno de 12 μ m nos compósitos PP/perlita produzidos em extrusora dupla rosca em escala laboratorial, seguida de moldagem por compressão. Embora seja bem

conhecido que moldagem por compressão tenha menores níveis de tensão em relação aos níveis gerados na moldagem por injeção, a comparação dos resultados de Raji et al (2019) com os do presente estudo sugere que o tamanho das partículas seja um fator importante o qual contribuiu para manter a integridade das partículas de perlita nos compósitos, portanto merecendo ser investigado. Vale ressaltar aqui que a comparação do trabalho de Raji et al (2019) merece ressalvas, visto que os autores submeteram a perlita ao processo de moagem e peneiramento antes do preparo dos compósitos, indicando que eles não tinham a preocupação de manter a integridade esférica da perlita. Além da morfologia, também é importante mencionar que neste estudo a partícula de perlita que permaneceu intacta teve boa adesão com a matriz PS, uma vez que não são observados grandes espaços em torno das partículas de perlita, como visto na Figuras 20(d) e 20(h).

4.3.2. Propriedades térmicas

A estabilidade térmica dos compósitos PS/perlita e PS foi avaliada comparando a temperatura inicial de degradação (T_{onset}) e a temperatura máxima de degradação (T_{max}). De acordo com os valores apresentados na Tabela 25, a quantidade de perlita adicionada ao PS não modificou o comportamento térmico do PS, pois os compósitos possuem a mesma resistência térmica em relação ao polímero puro.

Tabela 25 - Propriedades térmicas de P-0 (PS puro), P-10 (PS/SilCel 42 10%) e P-20 (PS/SilCel 42 20%).

Experimento	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)
P-0 (PS puro)	393	424
P-10 (PS/SilCel 42 10%)	396	424
P-20 (PS/SilCel 42 20%)	395	423

Fonte: A autora, 2020.

Esta similaridade de comportamento térmico observada também indica que não ocorreu degradação de PS durante os processos de extrusão e injeção. Comportamento térmico semelhante foi reportado por Atagür et al (2018) para compósitos de PEAD/perlita. Diferentemente, Sahraeian et al (2019) verificaram um decréscimo da temperatura inicial de degradação de compósitos PP/perlita e os autores atribuíram este resultado ao aumento da condutividade térmica gerado pela presença de pontos quentes causados pela aglomeração de perlita. Assim, com base na afirmação anterior, é possível dizer que a similaridade da estabilidade térmica corrobora a morfologia observada por SEM, onde as partículas de perlita (destruídas e não destruídas) estão bem dispersas na matriz PS, sem aglomeração significativa.

4.3.3. Propriedades mecânicas – tensão versus deformação

Em relação às propriedades mecânicas determinadas no ensaio de resistência à tração, observa-se que a adição de perlita aumentou o Módulo Elástico (23% com 10%, em massa de perlita e em torno de 31% com 20%, em massa, da carga), mas diminuiu a tensão no escoamento dos compósitos (Tabela 26).

Tabela 26 - Propriedades Mecânicas de P-0 (PS puro), P-10 (PS/SilCel 42 10%) e P-20 (PS/SilCel 42 20%).

Experimento	Módulo elástico (MPa)	Tensão no escoamento (MPa)
P-0 (PS puro)	2406 ± 27	43 ± 2
P-10 (PS/SilCel 42 10%)	2959 ± 46	31 ± 1
P-20 (PS/SilCel 42 20%)	3156 ± 56	29 ± 1

Fonte: A autora, 2020.

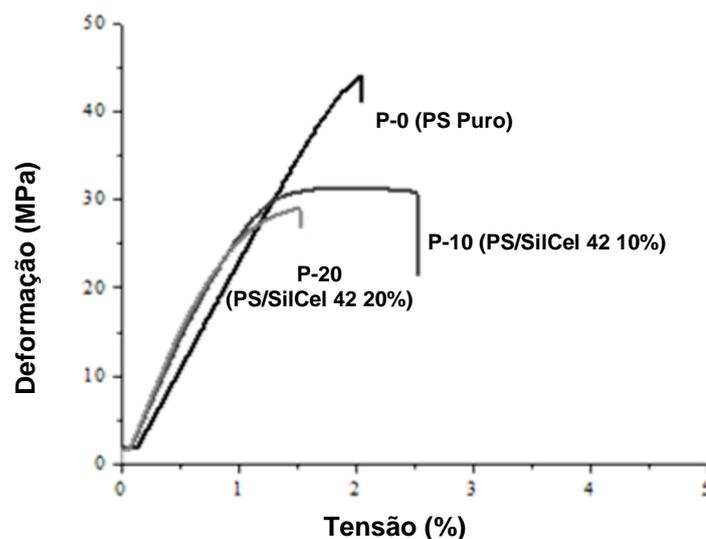
De acordo com a literatura Shao-Yun et al. (2008), espera-se que a incorporação de carga inorgânica em uma matriz polimérica cause um aumento no módulo dos compósitos. Isso acontece porque a carga inorgânica tem uma rigidez

consideravelmente maior do que a do polímero. Além disso, deve-se considerar também que existe uma boa interação entre a perlita e a matriz PS, o que também leva ao aumento do módulo elástico do compósito final.

Por outro lado, apesar da literatura Shao-Yun et al. (2008) e Raji et al. (2019) apontar que a fraca adesão interfacial entre a carga e a matriz polimérica é a causa da redução da tensão no escoamento dos compósitos, esta hipótese não foi considerada neste estudo porque o aumento no módulo elástico foi observado ao se adicionar a perlita na matriz PS, como mencionado anteriormente.

Comparando as curvas tensão *versus* deformação, Figura 22, a diferença mais notável é que os compósitos P-10 (PS/SilCel 42 10%) e P-20 (PS/SilCel 42 20%) exibem uma transição do comportamento elástico para o plástico, enquanto P-0 (PS puro) não o tem. Essa diferença no perfil das curvas tensão *versus* deformação indica que a perlita contribuiu para o a movimentação das cadeias PS antes da ruptura. No entanto, a adição de 20%, em massa, de perlita mostrou uma queda neste comportamento de transição elástico para plástico em relação ao compósito P-10 (PS/SilCel 42 10%), indicando que um maior teor de carga leva a uma fratura prematura do compósito. Provavelmente isso ocorreu devido à presença de um maior teor de partículas fraturadas na matriz PS, que podem ter atuado como concentradores de tensão, favorecendo à ocorrência de uma fratura prematura do compósito final.

Figura 22 - Comparação das curvas de Tensão *versus* deformação de P-0 (PS puro), P-10 (PS/SilCel 42 10%) e P-20 (PS/SilCel 42 20%).

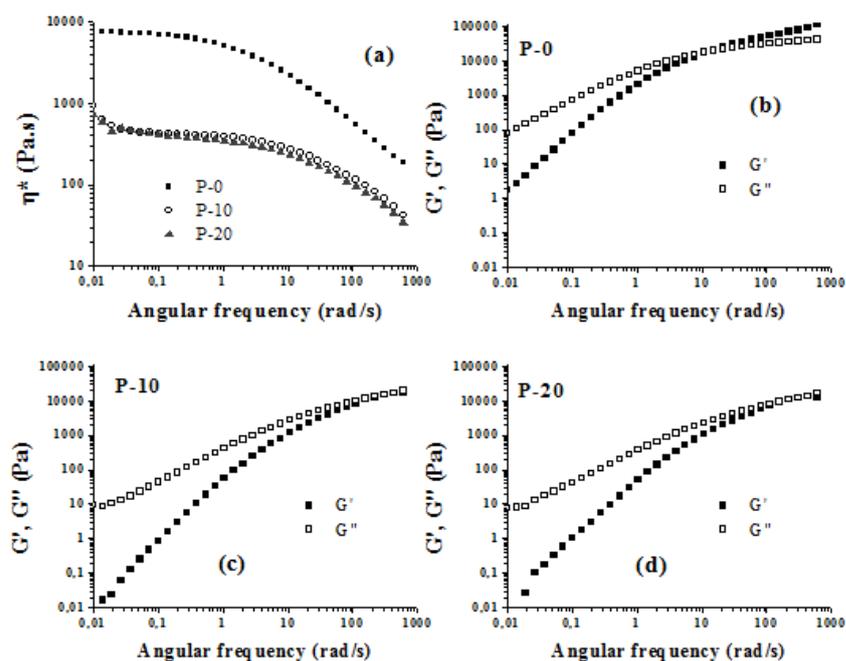


Fonte: A autora, 2020.

4.3.4. Comportamento reológico

As viscosidades complexas (η^*) em função da frequência angular (ω) de P-0 (PS puro), P-10 (PS/SilCel 42 10%) e P-20 (PS/SilCel 42 20%) são mostradas na Figura 23(a). Observa-se na curva de P-0 (PS puro) uma região Newtoniana em baixas frequências (até em torno de $1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$), seguida do comportamento de pseudoplástico. Em contraste com P-0 (PS puro), tanto o P-10 (PS/SilCel 42 10%) quanto o P-20 (PS/SilCel 42 20%) exibem um leve comportamento de pseudoplasticidade nas frequências mais baixas (próximo a $0,02 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$), seguido de uma região Newtoniana até cerca de $1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ e por outra região de pseudoplasticidade. O leve comportamento de pseudoplasticidade observado para P-10 (PS/SilCel 42 10%) e P-20 (PS/SilCel 42 20%) está relacionado à acomodação de partículas no campo de fluxo em frequências mais baixas. Além disso, observa-se na Figura 23(a) que os compósitos P-10 (PS/SilCel 42 10%) e P-20 (PS/SilCel 42 20%) apresentaram menores valores de viscosidade complexa em relação ao P-0 (PS puro) em toda a faixa de frequência analisada.

Figura 23 - Curvas de viscosidade complexa (a) e módulos de armazenamento e perda em função da frequência para P-0 (PS puro) (b), P-10 (PS/SilCel 42 10%) (c) e P-20 (PS/SilCel 42 20%) (d).



Fonte: A autora, 2020.

O comportamento observado para a viscosidade complexa de PS/perlita encontrado no presente estudo é o oposto do observado por Sahraeian et al (2013) para nanocompósitos LDPE/perlita, o qual identificou um aumento da viscosidade complexa mediante maiores teores de perlita no meio. No entanto, é importante afirmar que a perlita utilizada por Sahraeian et al (2013) foi previamente moída em dimensão nanométrica e modificada por silano, utilizando um modificador de superfície (poly(methyl hidrogeno siloxane) - PMHS) e um catalisador para a reação de silanização, antes de misturar a PEBD (matriz apolar). Este processo de modificação de superfície de nanopartículas de perlita foi feito para contribuir ainda mais com o aumento da interação entre a nanocarga e a matriz de PEBD (Sahraeian et al, 2013). Duas hipóteses podem ser consideradas para explicar os diferentes comportamentos observados no presente estudo. A primeira delas seria a possibilidade de que o PS tenha sofrido degradação durante o processo de preparação dos compósitos, levando a uma redução da massa molar do polímero. No entanto, esta hipótese é refutada, uma vez que não houve alterações na estabilidade térmica dos compósitos e também porque um aumento no módulo elástico (Tabela 22) foi observado quando a perlita foi adicionada à matriz PS. A segunda hipótese, que é a mais provável, seria o fato do nível de emaranhamento das cadeias de PS ter diminuído consideravelmente em presença de partículas de perlita. Além disso, há também a contribuição das partículas de perlita que mantiveram a forma esférica, as quais podem ter atuado como se fossem um agente plastificante.

As Figuras 23(b) a 23(d) mostra a dependência do módulo de elasticidade, G' , e módulo de perda, G'' , nas frequências investigadas de P-0 (PS puro), P-10 (PS/SilCel 42 10%) e P-20 (PS/SilCel 42 20%), respectivamente. A dependência de G' e G'' na frequência mede o movimento relativo de todas as moléculas no volume e fornece informações importantes relacionadas ao comportamento de fluxo das massas fundidas. Como pode ser observado, para os compósitos P-10 (PS/SilCel 42 10%) (Figura 23(c)) e P-20 (PS/SilCel 42 20%) (Figura 23(d)), os valores de G'' foram maiores em quase toda a faixa de frequência analisada em relação aos valores de G' , indicando um comportamento viscoso mais pronunciado destes materiais em relação ao P-0 (Figura 23(b)).

A Tabela 27 mostra os valores dos pontos de cruzamento dos módulos ($G' = G''$) e suas respectivas frequências (ω_c) neste ponto. Esses valores foram

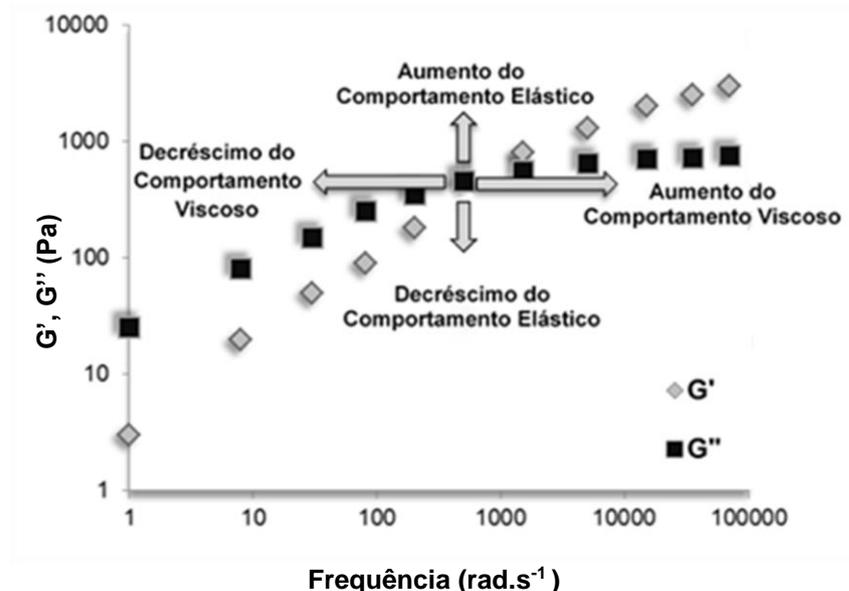
determinados a partir das curvas da Figura 23(b) a 23(d). Segundo o estudo de fluxo de sistemas poliméricos realizado por Oliveira, A. G. et al (2019), por meio do deslocamento do ponto de cruzamento é possível realizar uma avaliação mais precisa acerca das contribuições elásticas e viscosas. Sendo assim, a partir da avaliação dos dados tabelados, observou-se que à medida que a perlita foi adicionada à matriz PS, houve uma diminuição no ponto de cruzamento e um aumento nos valores de frequência, confirmando que a adição de perlita produz materiais com comportamento mais viscoso (menor viscosidade), conforme sinalizado pelo esquema da Figura 24 gerada pelo estudo em questão.

Tabela 27 - Valores do módulo e frequência no ponto de cruzamento (G'/G).

Exp.	Modulo do ponto de cruzamento $G'=G''$ (Pa)	Frequência no ponto de cruzamento ω_c (rad.s ⁻¹)
P-0 (PS puro)	19.400	15.3
P-10 (PS/SilCel 42 10%)	11.400	158
P-20 (PS/SilCel 42 20%)	10.600	221

Fonte: A autora, 2020.

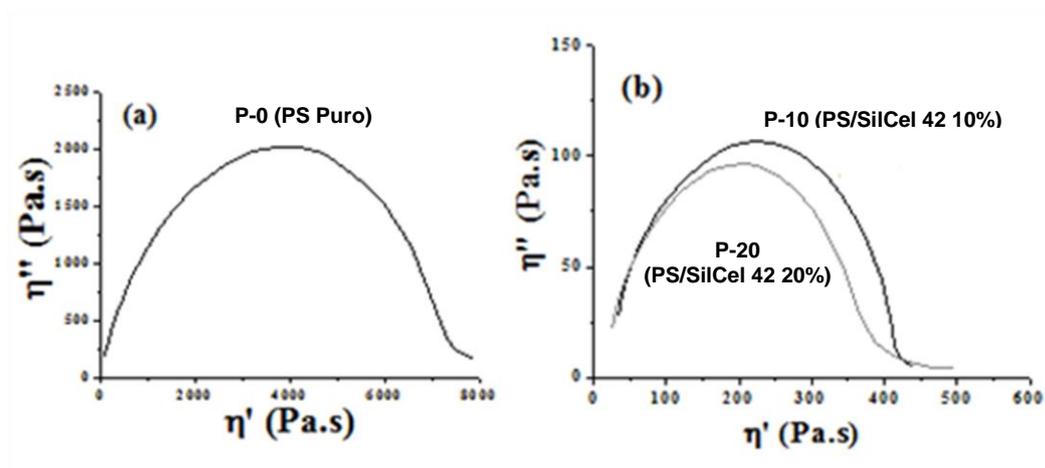
Figura 24 - Comportamento de fluxo de sistemas poliméricos.



Fonte: Adaptado de OLIVEIRA, A.G,2019.

Os processos de relaxação que ocorrem durante as transições viscoelásticas são influenciados pela morfologia final do compósito e podem ser avaliados usando uma representação denominada gráfico de Cole-Cole. Como afirma Kiss et al (2007), nesta representação, o parâmetro η'' (onde $\eta'' = G''/\omega$) chamado de viscosidade imaginária é plotado em relação à viscosidade dinâmica, η' (onde $\eta' = G'/\omega$). O gráfico deve ser um arco perfeito se estruturas de ordem superior (aglomerados) estiverem ausentes e o comportamento de relaxação do fundido puder ser descrito por um único tempo de relaxamento. Enquanto, um amplo espectro de tempo de relaxamento leva ao achatamento do arco, formando uma cauda ou uma correlação crescente. O gráfico de Cole-Cole dos compósitos PS puro (P-0) e PS/perlita (P-10 (PS/SilCel 42 10%) e P-20 (PS/SilCel 42 20%)) é mostrado na Figura 25.

Figura 25 - Curva Cole-Cole polímero puro P-0 (PS puro) (a) e compósitos P-10 (PS/SilCel 42 10%) e P-20 (PS/SilCel 42 20%) (b).



Fonte: A autora, 2020.

Os gráficos Cole-Cole de P-10 (PS/SilCel 42 10%) e P-20 (PS/SilCel 42 20%) são semelhantes a um arco, indicando a ausência de aglomerados de carga. Esse resultado corrobora a morfologia observada por SEM e a estabilidade térmica apontada pelas análises de TGA. Pode-se observar que a adição de perlita leva a um aumento do comportamento viscoso dos compósitos. O compósito P-20 (PS/SilCel 42 20%) apresentou maior comportamento viscoso quando comparado ao compósito P-10 (PS/SilCel 42 10%). A amostra P-0 (PS puro) apresentou um comportamento

elástico mais pronunciado em relação aos compósitos PS / perlita, como já mencionado, sendo confirmado através da representação Cole-Cole.

4.4. Conclusões parciais

A ETAPA INICIAL avaliou a influência dos parâmetros de extrusão e da adição de perlita sobre as propriedades físicas, morfológicas, térmicas, mecânicas e reológicas sobre a matriz PS.

Com relação ao estudo preliminar sobre os parâmetros de processo, a avaliação mostrou que houve um aumento da densidade dos compósitos após injeção, comparados aos que foram somente extrusados, indicando uma provável quebra das partículas expandidas de perlita na etapa de injeção. A morfologia dos compósitos mostrou que as esferas de perlita foram realmente fraturadas durante o processamento e que, apesar disso, uma boa interação entre a perlita e a matriz PS foi observada. A análise estatística do planejamento de experimentos confirmou a ocorrência de quebra das partículas de carga, tendo em vista os resultados indicarem que os fatores de velocidade e elementos de condução não exerceram efeito significativo sobre as variáveis de resposta - MFI, resistência ao impacto e módulo de Young, ou seja, a destruição das partículas expandidas de perlita impediram a ocorrência de alterações nas propriedades.

Com relação ao estudo preliminar sobre o efeito da quantidade da perlita, as propriedades térmicas mostraram que a adição da carga não alterou a estabilidade térmica da matriz PS. Além disso, os valores do módulo elástico aumentaram com a adição de perlita, mas a propriedade tensão no escoamento diminuiu, provavelmente devido às partículas de carga fraturadas terem atuado como concentradores de tensão. Por fim, as medidas reológicas mostraram um comportamento Newtoniano dos compósitos PS e PS/perlita até cerca de 1 rad.s^{-1} , a partir desse valor, os materiais apresentaram comportamento pseudoplástico. A adição de perlita aumentou o comportamento viscoso devido ao efeito plastificante da carga mineral nas cadeias de PS. A representação Cole-Cole mostrou ser uma ferramenta útil para identificar a ausência de aglomerados nos compósitos PS/perlita. Os resultados foram confirmados pelas análises de SEM e TGA.

Deste modo, com base no que foi exposto, os resultados obtidos na ETAPA INICIAL apontam para a necessidade da reavaliação de algumas variáveis de processo, confirmação de resultados inesperados, e readaptação de alguns procedimentos para o preparo dos compósitos, visando, principalmente, maior conservação das partículas de perlita, a saber:

I. Eliminar a etapa de injeção no processo de obtenção de compósitos, tendo em vista ter sido essa a etapa que promoveu maior destruição das partículas de carga neste procedimento, ficando o compósito obtido somente por extrusão na forma de fita e grânulos;

II. Adicionar a perlita com menor tamanho de partículas, eliminando as questões relacionadas às partículas de maiores dimensões as quais são mais sujeitas à quebra quando em presença dos elementos de condução na extrusora;

III. Incluir no estudo as variáveis “perfil de temperatura” e “velocidade de rotação” da extrusão visando reduzir a viscosidade no estado fundido.

IV. Reavaliar o efeito do “número de elementos de condução” para o processo de extrusão, como também a “quantidade de perlita”, com o objetivo de consolidar as observações verificadas nos estudos preliminares e, principalmente, manter a integridade das partículas de perlita.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – ETAPA COMPLEMENTAR

Os polímeros utilizados na ETAPA COMPLEMENTAR assim como a perlita SilCell 42 já haviam sido utilizados na ETAPA INICIAL, tendo sido apresentadas suas caracterizações no Capítulo 5 deste trabalho. A seguir, será apresentada apenas a caracterização da perlita SilCell 50-BC, além das correlações e observações dos resultados obtidos para os compósitos produzidos.

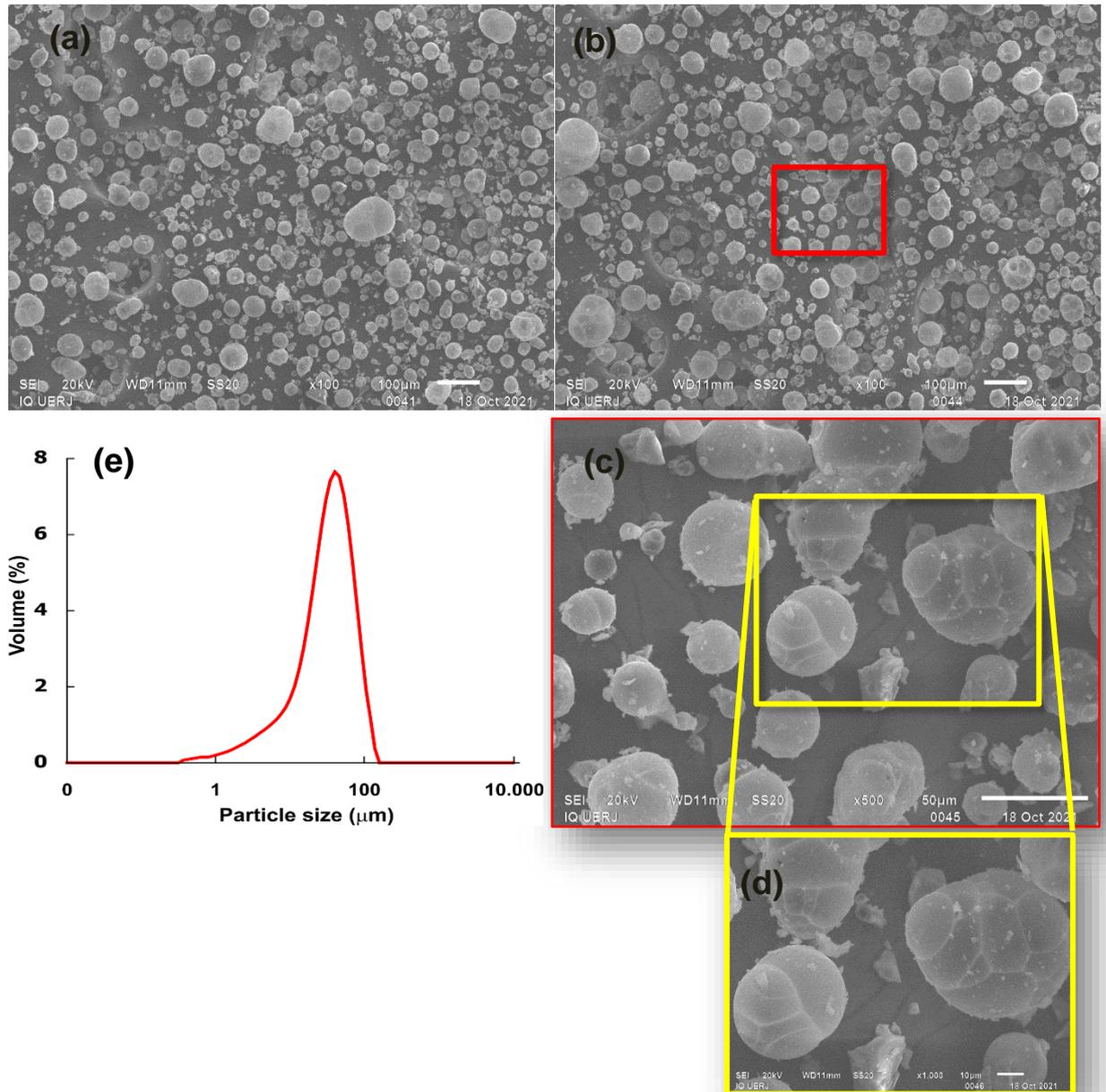
5.1. Caracterização da Perlita SilCell 50-BC

Por meio da técnica de BET realizou-se a avaliação da área específica. Os resultados indicaram a ausência de fissuras significativas ao se considerar os baixos valores de tamanho de poro de 339Å, volume de poro 0,000889 cm³/g e de área específica de 0,1769 ± 0,0364 m²/g, identificados para este *grade* de perlita.

As imagens (Figura 26(a) -26(d)), obtidas por SEM mostram que a perlita apresenta partículas esféricas conforme esperado. Também foram identificadas a existência de fragmentos, indicando a ocorrência de quebra de algumas partículas, estando a maioria íntegras. A técnica MAALS proporcionou informações a respeito do tamanho de partícula do material. A curva monomodal apresentada na Figura 26.e mostra uma distribuição com diâmetro médio de partícula (d50) de 35µm, sendo este valor próximo ao informado pelo fornecedor (32 µm) e menor que o diâmetro médio da SilCel 42 (d50: 40µm)

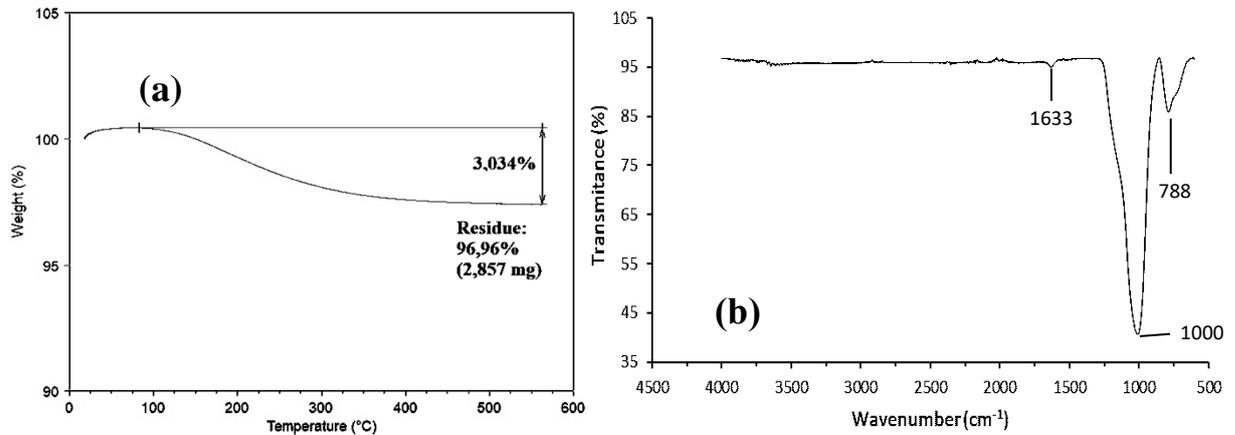
A análise de TGA mostrou que a perlita tem aproximadamente 3% de umidade (Fig. 27a), o mesmo teor encontrado para a perlita SilCel 42. Através do espectro de FTIR (Fig. 27.b) foram observadas bandas de absorção atribuídas à vibração de alongamento simétrica (788cm⁻¹) e assimétrica (1000 cm⁻¹) de Si-O-Si (Jing et al, 201; Kabra et al, 2013). Diferente do verificado para a perlita SilCel 42, não foi observada para a perlita SilCel 50-BC a banda na região de 3442cm⁻¹ atribuída à presença de O-H. Deste modo, a banda observada na região de 1633cm⁻¹ é atribuída somente a vibração da ligação O-Si-O (Heidari et al, 2019).

Figura 26 - Micrografias por MEV em ampliações de (a) 500 μm , (b) 100 μm e (c) 50 μm e (d) curva de distribuição de partícula, por Malvern, da perlita SilCel 50-BC.



Fonte: A autora, 2019.

Figura 27 - Curva de TGA (a) e espectro de FTIR (b) da perlita SilCel50-BC.



Fonte: A autora, 2019.

5.2. Processamento dos compósitos em fita

5.2.1. Morfologia das fitas extrusadas e avaliação da densidade dos compósitos

O método de fitagem, realizado com o auxílio de uma mesa calibradora, visava eliminar o processo de injeção utilizado na 1ª etapa do trabalho, responsável pela quebra das partículas de perlita segundo os resultados desta etapa.

A produção das fitas visava obter-se corpos de prova com largura e superfície plana suficientes para realização dos testes de caracterização necessários. No entanto, a avaliação visual das fitas mostrou que estas tinham superfícies irregulares e espaços vazios no seu interior, conforme pode ser visto na Figura 28, e ainda que estes defeitos se repetiam em todos os experimentos, exceto na amostra PS puro.

O fato das fitas compostas apenas por poliestireno não apresentarem as mesmas características físicas induz, inicialmente, a uma associação dos espaços vazios à existência da perlita nos compósitos. Devido à presença de perlita esperava-se que os compósitos apresentassem espaços vazios em seu interior, tendo em vista a estrutura oca desta carga mineral, no entanto era necessário confirmar se esses espaços eram realmente gerados pelas esferas de perlita.

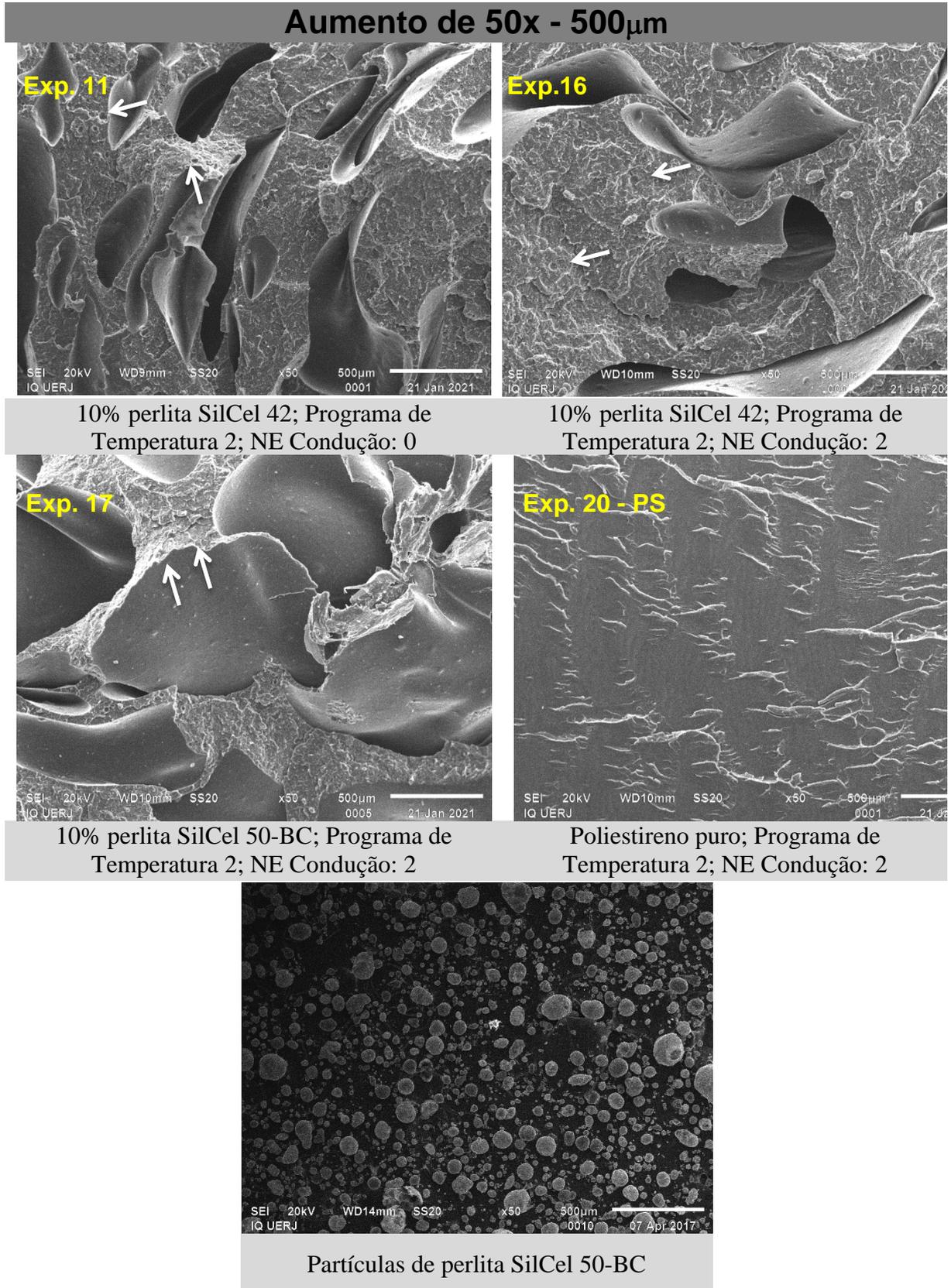
Figura 28 - Corpos de prova obtidos por meio de fitagem após extrusão.



Fonte: A autora, 2020.

A morfologia de algumas amostras foi analisada e as imagens da microscopia dos experimentos 11 (SilCel 42:10%, Prog2., N°EC:0), 16 (SilCel 42:10%, Prog2., N°EC:2), 17 (SilCel 50BC:10%, Prog2., N°EC:2) e da mistura de poliestirenos (Experimento 20) estão apresentadas na Figura 28. Observa-se que os espaços vazios têm uma superfície lisa, ou seja, diferente da rugosidade observada na superfície de fratura. Além disso, esses vazios são de grandes dimensões, ou seja, não são proporcionais ao tamanho das partículas de perlita (Figura 29).

Figura 29 - Micrografias dos experimentos 11 (SilCel 42:10%, Prog2., N°EC:0), 16 (SilCel 42:10%, Prog2., N°EC:2), 17 (SilCel 50BC:10%, Prog2., N°EC:2), PS puro e perlita SilCel 50-BC.



Fonte: A autora, 2021.

Uma hipótese que poderia explicar a morfologia observada é a formação de aglomerados de perlita (Lima, 2007), contudo esta possibilidade foi descartada já que não foi identificada a existência desses aglomerados de carga através das micrografias como também a superfície lisa observada nas fraturas.

Outra possibilidade é a existência de umidade nas composições, tendo em vista a evaporação da água proveniente do programa de temperatura a que foi submetida a massa fundida durante o processamento. No entanto, todas as matérias-primas foram secas em estufa previamente à extrusão, o que também elimina esta possibilidade.

Também foi considerado o efeito da parcela de ar presente no interior oco da perlita e que foi liberado devido à quebra das mesmas durante o processo. Tendo em vista a alta viscosidade da massa fundida e uma má degaseificação no sistema de extrusão, este ar poderia ficar represado no interior da mistura, funcionando como concentradores de tensão, originando trincas (Rabello, M.S., 2000). Esta hipótese é considerada como causa provável, apesar das pequenas dimensões da perlita e a não totalidade da quebra dessas partículas. Segundo Leszczynska, A. et al (2015), velocidades de rotação da extrusora a partir de 150 rpm seriam suficientes para dificultar a difusão de gases produzidos pela degradação térmica do material processado ou pela existência de umidade no meio. Considerando que todos os compósitos deste trabalho foram processados a uma velocidade de 400 rpm, pode-se inferir as condições usadas não favoreceriam a degaseificação do sistema. Sendo assim, a existência de volumes de ar gerados pela perlita, mesmo que pequenos, acumulados no interior da massa fundida somados à velocidade de extrusão não favorável pode, de igual forma, ter contribuído para acentuar a formação de ar aprisionado na matriz polimérica. Além disso, ao longo da produção das fitas observou-se que a mesa auxiliar da extrusora não possuía um controle preciso de velocidade, gerando uma variação no estiramento e, conseqüentemente, estreitamento em algumas regiões. Isto, provavelmente, colaborou com o aumento das tensões residuais que somados ao ar aprisionado no material contribuiu para a formação da trinca e sua propagação, tendo fratura frágil caracterizada por superfície lisa.

A presença desses vazios/poros levou a uma redução da densidade, apresentada na Tabela 28 que, apesar de ser esperada por consequência da obtenção de compósitos leves por incorporação da perlita, neste momento, não tinha relação com o propósito inicial e sim com os defeitos dos corpos de prova.

Tabela 28 - Projeção da densidade dos compósitos.

Experimento	Silcel 42	Silcel 50-BC	Temperatura	N° EC	Projeção Densidade kg/m³
5 (PS)	0%	0%	Prog. 1	0	1016 – 1058
10 (PS)	0%	0%	Prog. 1	2	1014 – 1055
15 (PS)	0%	0%	Prog. 2	0	1014 – 1055
20 (PS)	0%	0%	Prog. 2	2	1016 – 1057
1	10%		Prog. 1	0	952 – 994
3	20%		Prog. 1	0	972 – 1001
2		10%	Prog. 1	0	988 – 1018
4		20%	Prog. 1	0	916 – 957
6	10%		Prog. 1	2	973 – 1014
8	20%		Prog. 1	2	902 – 944
7		10%	Prog. 1	2	921 – 962
9		20%	Prog. 1	2	902 – 943
11	10%		Prog. 2	0	851 – 892
13	20%		Prog. 2	0	960 – 990
12		10%	Prog. 2	0	1012 – 1053
14		20%	Prog.2	0	931 – 973
16	10%		Prog. 2	2	934 – 975
18	20%		Prog. 2	2	981 – 1022
17		10%	Prog. 2	2	899 – 928
19		20%	Prog. 2	2	977 – 1028

Fonte: A autora, 2021.

Para solucionar os defeitos identificados nos corpos de prova seria necessário a produção de novas formulações e reavaliação das condições de processamento. Porém a quantidade de PS insuficiente, o tempo de espera necessário para o recebimento das matérias-primas e as limitações e restrições de acesso aos laboratórios impostas pela pandemia causada pelo vírus COVID-19 tornaram inviável essa possibilidade. Diante destas condições, decidiu-se prosseguir o trabalho

restringindo o grupo de amostras estudadas. O critério usado foi a eliminação de uma das variáveis que possivelmente mais desfavoreceria a conservação das partículas de perlita. Tal variável foi o menor perfil de temperatura (programa 1), o qual ocasionaria maior viscosidade da massa fundida no interior da extrusora, contribuindo com a formação de um meio mais cisalhante e mais propenso à quebra das partículas. Sendo assim, prosseguiu-se o trabalho apenas com os compósitos processados nas condições do perfil de temperatura definido pelo programa 2, o qual englobava os experimentos 11 a 20, segundo a classificação estabelecida.

Os compósitos em fita selecionados para prosseguimento do trabalho foram reprocessados por meio de moldagem por compressão, para retiradas dos vazios, e assim preparados para caracterização e verificação do efeito do tipo e teor de perlita nos compósitos, além do número de elementos de condução. As fitas foram moldadas na forma de placas (Figura 30) em duas dimensões diferentes sendo uma mais fina (100 x 100 x 2 mm) e outra mais grossa (100 x 50 x 6 mm), conforme condições apresentadas na Tabela 29.

Tabela 29 - Condições de moldagem de placas de 2 (confirmar) e 6 mm.

Etapa	Temperatura	Tempo	Força aplicada	Degasagens
Pré-aquecimento	230 °C	5 minutos	3 T	0
Degasagem	230°C	-	4 T	15
Aquecimento	230°C	3 minutos	3 T	0
Resfriamento	23°C	2 minutos	-	-

Fonte: A autora, 2022.

Figura 30 - Placas dos compósitos PS/perlita produzidas por moldagem por compressão.



Fonte: A autora.

5.2.2. Morfologia das fitas extrudadas e prensadas e avaliação da densidade dos compósitos

A Tabela 30 apresenta a projeção da densidade média das placas de 2mm de espessura, produzidas por meio de moldagem das fitas extrusadas.

Tabela 30. Projeção da densidade média das amostras moldadas em placas de 2mm.

Experimento	SilCel 42	SilCel 50 BC	Temperatura	N° EC	Projeção Densidade Kg/m³
11	10%		Prog. 2	0	1.060 – 1.090
12		10%	Prog. 2	0	1.070 – 1.080
13	20%		Prog. 2	0	1.110 – 1.130
14		20%	Prog. 2	0	1.100 – 1.110
16	10%		Prog. 2	2	1.060 – 1.080
17		10%	Prog. 2	2	1.070 – 1.080
18	20%		Prog. 2	2	1.060 – 1.090
19		20%	Prog. 2	2	1.070 – 1.080
15 e 20 (PS)	0%	0%	Prog. 2	0	1.0196 – 1.0203

Fonte: A autora, 2022.

Observa-se que, após o processo de moldagem, os valores da densidade foram maiores que os medidos para o mesmo grupo de amostra na forma de fitas extrudadas (Tabela 28). Tal fato pode ser justificado pela moldagem ter eliminado os vazios existentes nas fitas, sendo, na verdade, estes responsáveis pelas menores densidades verificadas inicialmente.

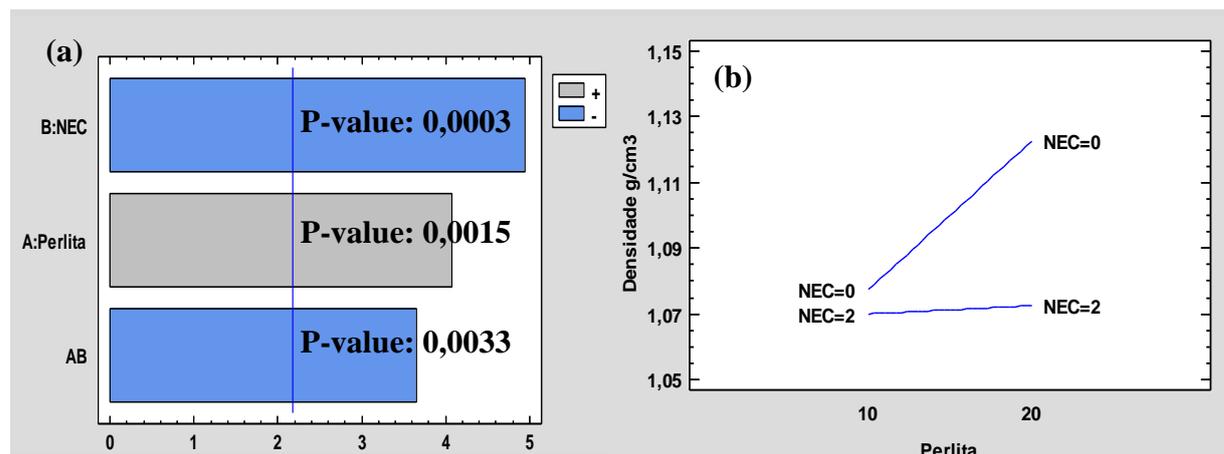
O aumento dos valores de densidade, após a moldagem, traz resultados para as composições muito próximos aos valores do PS puro, o que levanta mais uma vez a possibilidade de que as partículas de perlita tenham sofrido quebra durante o processamento. Considerando o cálculo teórico desenvolvido na Etapa 1 deste trabalho, por meio da regra das misturas, os valores teóricos de densidade obtidos

para compósitos de PS/perlita levando-se em conta a perlita “não quebrada” e “quebrada” são, respectivamente, 790 e 1090 kg/m³ para o teor de 10% de perlita e de 630 e 1150 kg/m³ para o teor de 20% de perlita. Ao se comparar esses valores com as densidades obtidas experimentalmente apresentadas na Tabela 30, é possível afirmar que uma grande parte ou a totalidade de partículas de perlita foram quebradas ao longo do processo de extrusão, fitagem e moldagem.

A análise do planejamento de experimentos indicou através do gráfico de Pareto que tanto o fator elementos de condução quanto o teor de perlita tem efeito significativo sobre o aumento da densidade dos compósitos, independentemente do tamanho de partícula da perlita utilizada (Figuras 31 e 32).

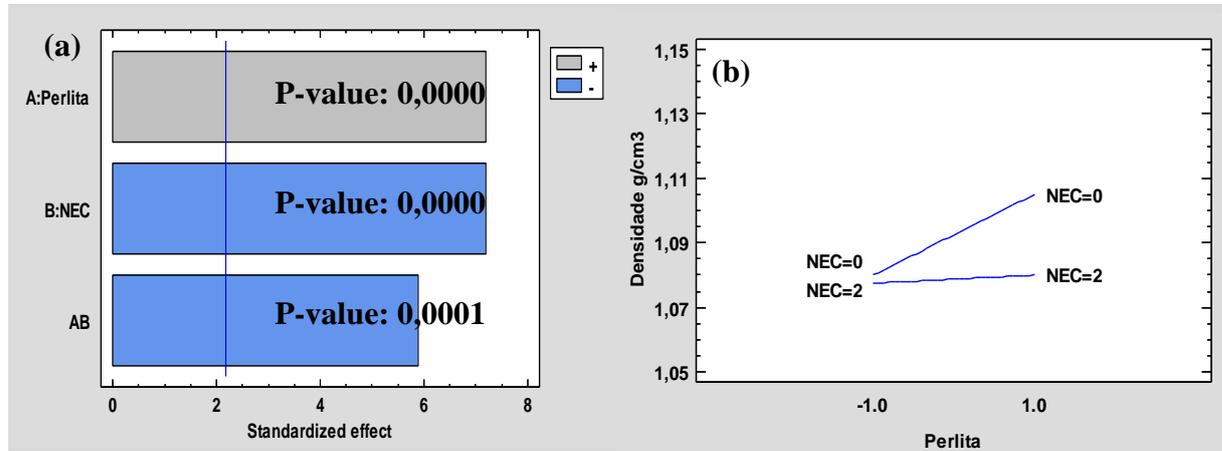
A avaliação dos gráficos apresentados na Figura 31(b) e Figura 32(b) mostra que à medida que se aumenta o teor de perlita, a densidade aumenta, sendo este efeito mais acentuado na ausência de elementos de condução (NEC = 0), e um pouco mais proeminente quando se faz uso da perlita com maior tamanho de partícula (SilCel 42).

Figura 31 - Gráfico de Pareto (a) e densidade em função do número de elementos de condução e do teor de perlita SilCel 42 (b).



Fonte: A autora, 2022.

Figura 32 - Gráfico de Pareto (a) e densidade em função do número de elementos de condução e do teor de perlita SilCel 50 BC (b).



Fonte: A autora, 2022.

A manutenção da tendência do comportamento da densidade frente à variação da quantidade de elementos de condução indica que a etapa de prensagem não foi responsável pela quebra das partículas de perlita, já que esta ocorreria de forma aleatória, dificultando a identificação de um padrão de comportamento neste ponto. Tendo em vista a mesa extrusora não submeter os compósitos a tensões cisalhantes onde a partícula da perlita estaria sujeita à quebra, é possível inferir que a destruição da perlita tenha ocorrido no processo de extrusão, com grande contribuição dos elementos de condução.

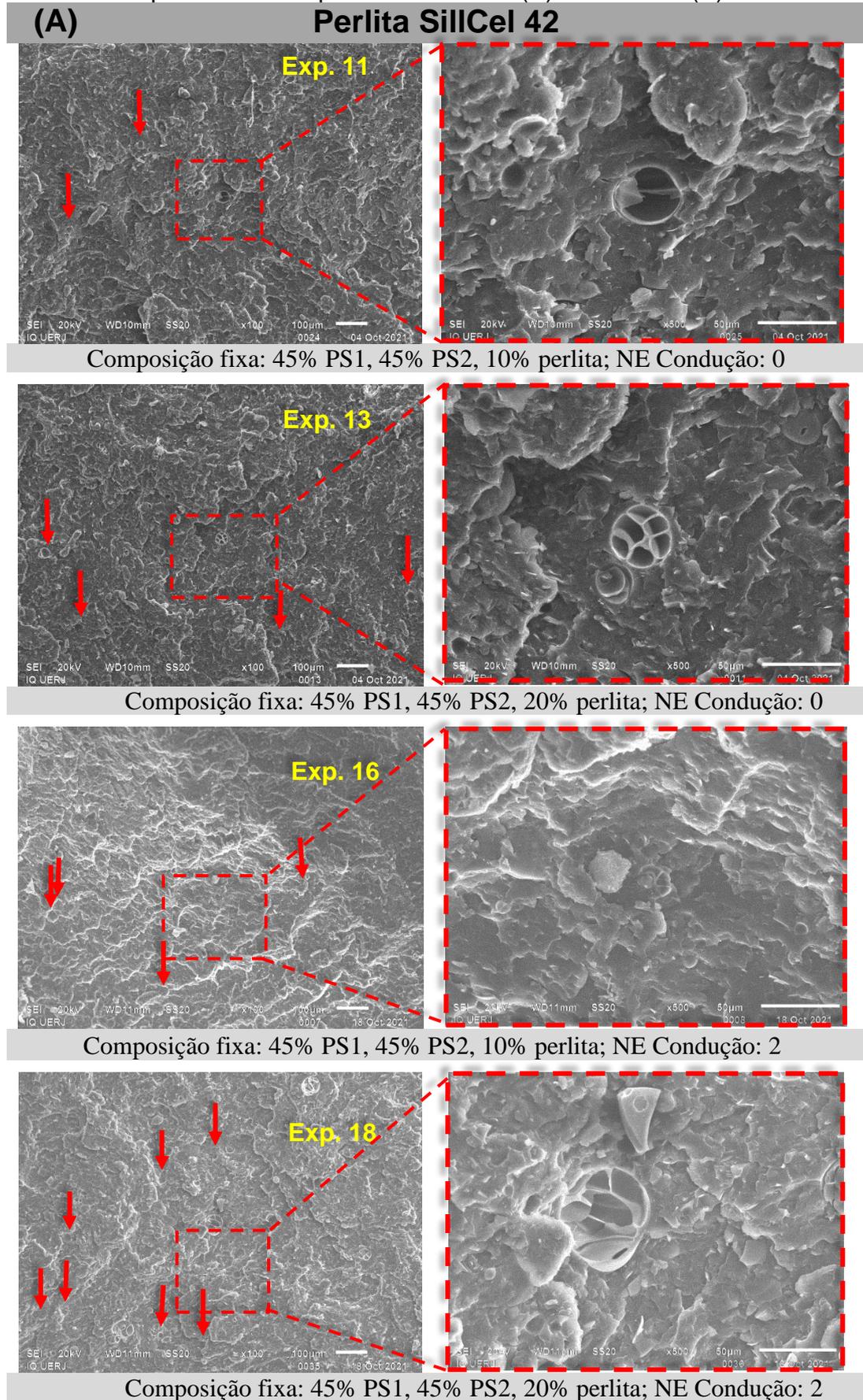
A avaliação da morfologia dos diferentes compósitos por meio das imagens obtidas através do SEM (Figuras 33 e 34) foi útil para reforçar as observações das medidas de densidade. Conforme pode ser visto nas Figuras 33 e 34, tanto os compósitos formulados com perlita, de maior e menor tamanho de partícula, SilCel 42 e SilCel 50BC, respectivamente, apresentam predominância de cargas destruídas em todas as condições de processamento, estando em sua maioria distribuída na matriz polimérica na forma de lâminas. Tal situação sugere que, mesmo substituindo a etapa de injeção por compressão, as condições de processamento na extrusora continuaram contribuindo com a quebra das partículas de perlita e, ao contrário do que se esperava no planejamento deste estudo, os elementos de condução adicionados à rosca da extrusora não minimizaram este evento.

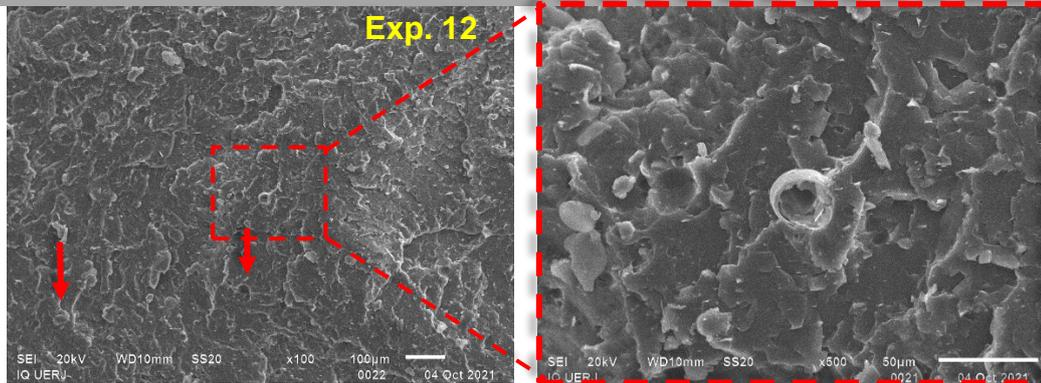
A análise das Figuras 33 e 34 possibilitam também a visualização das marcas esféricas deixadas pelas partículas de perlita íntegras e descoladas da matriz polimérica no momento das fraturas por criogenia do corpo de prova ou parte da partícula de perlita que se manteve presa à matriz no momento desta quebra. Além de confirmar a estrutura esférica e oca da perlita, o fato aponta para a possibilidade da existência de uma condição em que é possível a sua conservação.

Por meio da Figura 34 é possível observar a variedade de dimensões de partículas existentes no mesmo *grade* da perlita SilCel 50BC. Ao se comparar esta imagem com as obtidas para os experimentos 17 e 19, nas mesmas condições de aumento, é possível constatar através das marcas deixadas na matriz polimérica que as partículas de perlita conservadas íntegras, após a extrusão, foram as de menor tamanho (aproximadamente 50 μm).

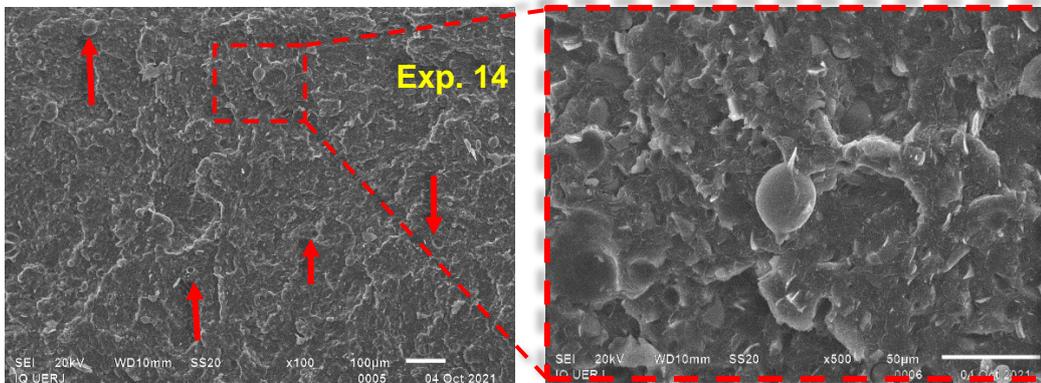
Angelopoulos et al (2022) relataram um comportamento semelhante em seu estudo de filamentos de ABS contendo perlita de tamanhos de partículas variando entre 75 e 300 μm (maiores do que os dois *grades* utilizados nesse estudo). Os autores relataram que apenas algumas partículas de perlita permaneceram intactas após a extrusão e atribuíram o dano aos valores de alta pressão desenvolvidos durante a extrusão e a colisão entre a perlita e a superfície da rosca. Sendo assim, é possível inferir que a conservação das partículas da carga nas condições de processamento aplicadas no trabalho está diretamente relacionada ao seu tamanho, e que o uso de um *grade* com uma especificação de granulometria menor do que 50 μm possivelmente contribuiria para manter a sua integridade nos compósitos produzidos. Tal constatação ratifica os resultados apresentados na avaliação estatística da densidade (Figura 32), os quais sinalizam um aumento menos acentuado ao se utilizar o *grade* de perlita com menor granulometria SilCel 50BC (1 a 150 μm). Este comportamento observado para a perlita SilCel 50-BC explica o não aumento da densidade do compósito com 20% (Exp 19, Tabela 30) em comparação com experimento de 10% (Exp 17, Tabela 30) devido ao maior número de partículas de perlita conservadas íntegras.

Figura 33 - Morfologia da fase dispersa de composições em matriz de PS de fitas extrudadas e prensadas em placas de 2 mm - (A) SilCel 42 e (B) SilCel 50BC.

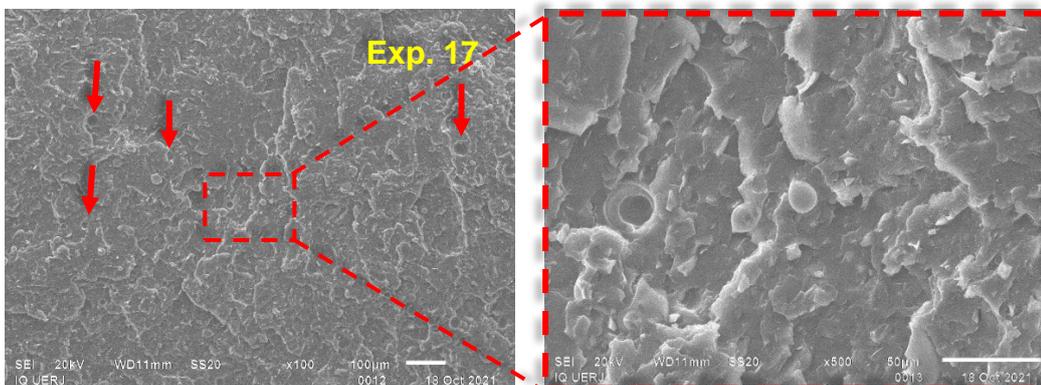


(B) Perlita SillCel 50BC

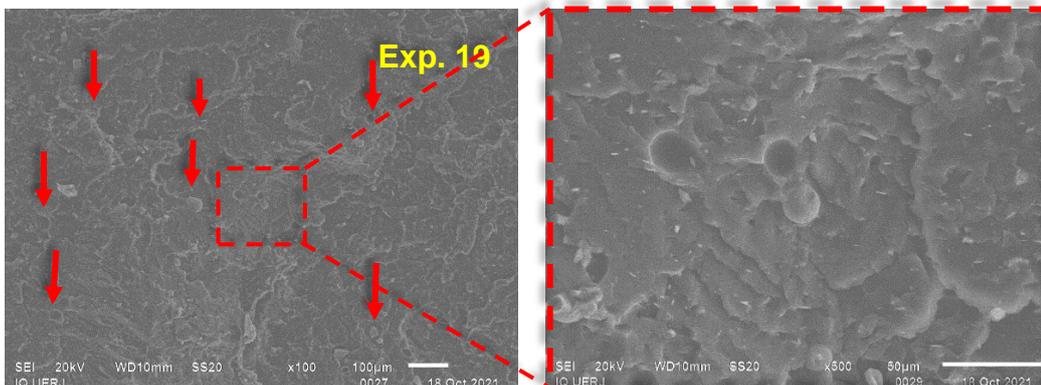
Composição fixa: 45% PS1, 45% PS2, 10% perlita; NE Condução: 0



Composição fixa: 45% PS1, 45% PS2, 20% perlita; NE Condução: 0



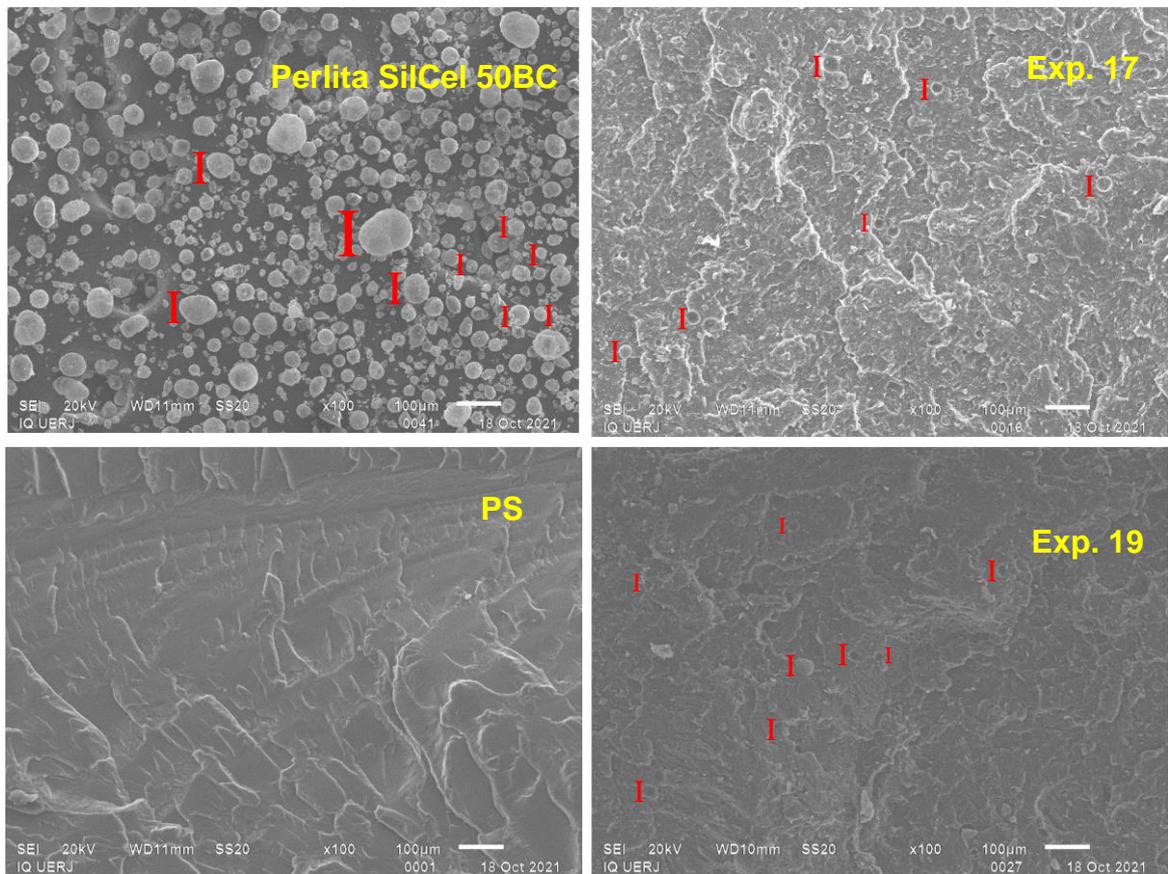
Composição fixa: 45% PS1, 45% PS2, 10% perlita; NE Condução: 2



Composição fixa: 45% PS1, 45% PS2, 20% perlita; NE Condução: 2

Fonte: A autora, 2022.

Figura 34 - SilCel 50BC pura versus dispersa na matriz polimérica.



Fonte: A autora, 2022.

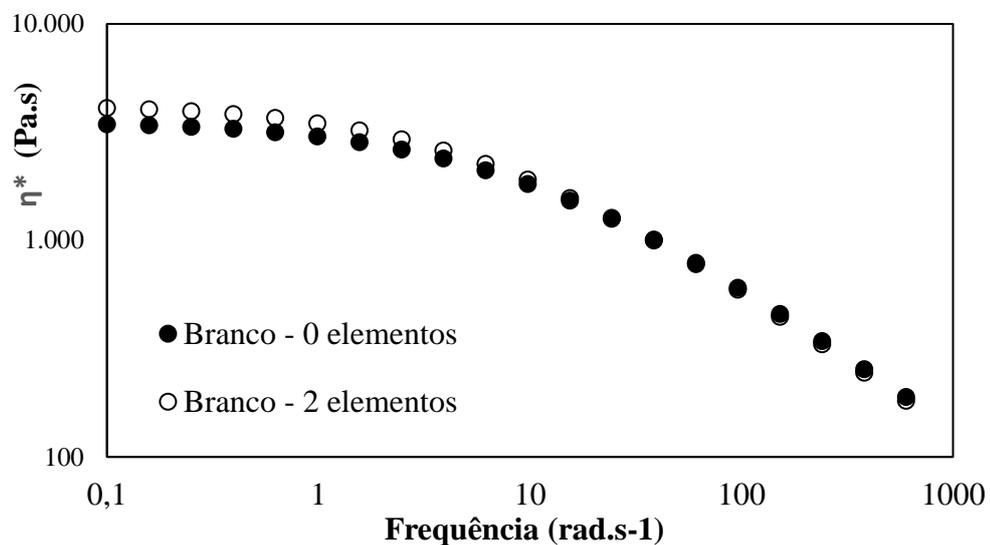
É importante ainda destacar que, apesar do aumento do teor de perlita Sil 50-BC de 10% para 20% nos compósitos gerar um efeito menos acentuado no aumento da densidade quando utilizado o perfil de dois elementos de condução, a quantidade de partícula conservadas íntegras não foram suficientes para a obtenção de compósitos leves, já que a projeção de densidade obtida ($1.070 - 1.080 \text{ kg/m}^3$) está mais próxima ao valor teórico para os compósitos PS/perlita considerando o uso da “perlita quebrada” (1150 kg/m^3), em relação a não quebrada (630 kg/m^3).

5.3. Comportamento reológico

5.3.1. Comportamento reológico das amostras de PS puro

A Figura 35 apresenta a variação da viscosidade complexa (η^*) em função da frequência angular (ω) do PS puro processado em diferentes perfis de rosca (com e sem elementos de condução). Ambas as curvas apresentam uma região newtoniana em frequências baixas de até 1 rad.s^{-1} , seguidas de um comportamento pseudoplástico, tendo inicialmente viscosidades um pouco maior que o PS processado com dois (2) elementos de condução.

Figura 35 - Viscosidade complexa (η^*) versus frequência (ω) do PS puro processado em extrusora dupla rosca com ZERO e DOIS elementos de condução.



Fonte: A autora, 2022.

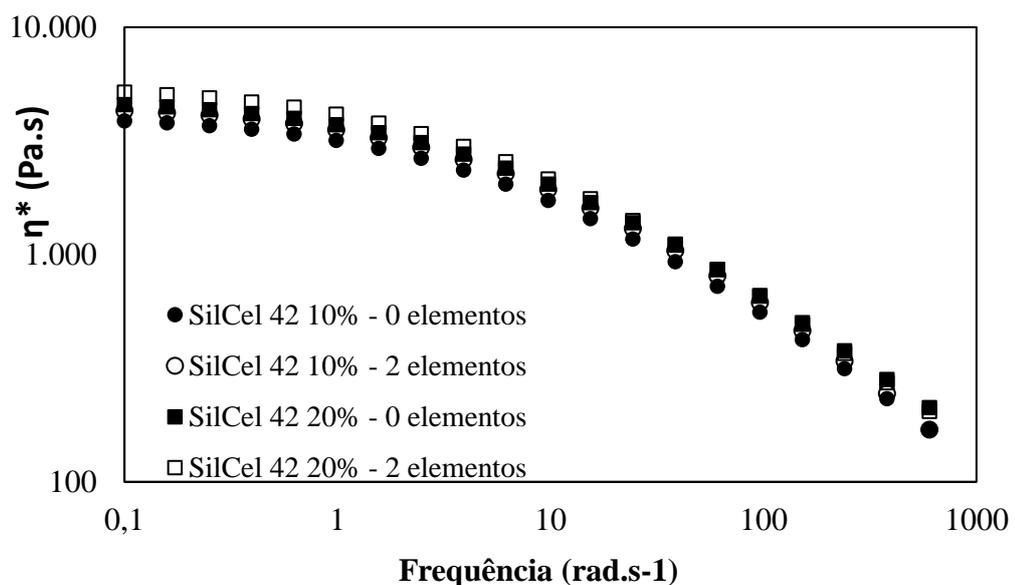
Observa-se na Figura 35 que a amostra (PS puro) processada na presença de elementos de condução apresentou, em baixas frequências, maiores valores de viscosidade complexa. Tal comportamento deve-se, provavelmente, a presença de

interações dipolo-dipolo entre as cadeias de PS, que foram mantidas durante o processamento na ausência de elementos de mistura.

5.3.2. Comportamento reológico dos compósitos (fitas extrudadas e prensadas)

Avaliando as curvas dos compósitos contendo perlita SilCel 42 em diferentes teores e quantidades de elementos de condução, apresentadas na Figura 36, é possível observar que o aumento do teor de perlita tem como consequência um aumento dos valores de viscosidade devido ao comportamento elástico mais pronunciado, conforme esperado. A maior quantidade de elementos de condução contribuiu ainda mais para o aumento dos valores de viscosidade, provavelmente, porque tal condição de processo favorece uma dispersão mais eficiente da carga mineral na massa polimérica fundida.

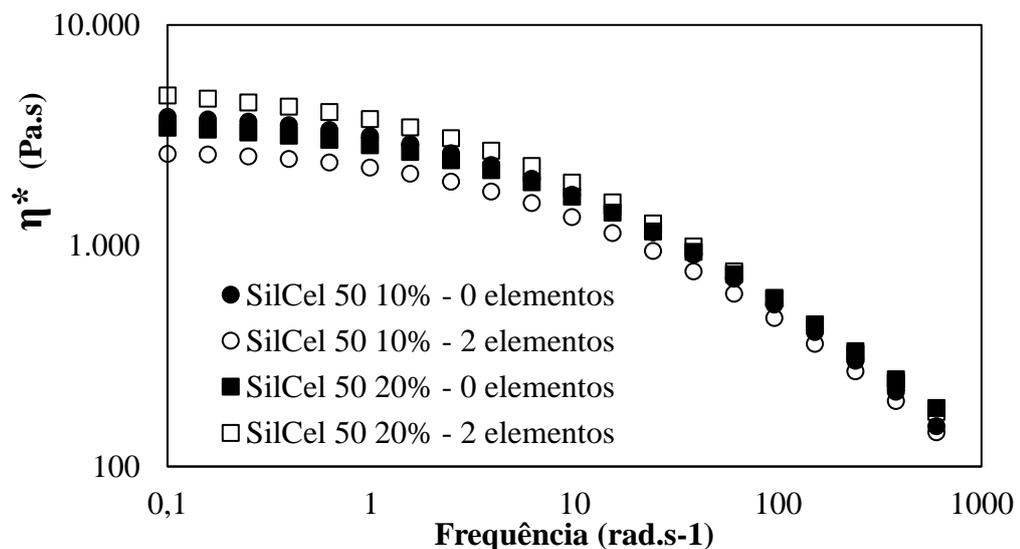
Figura 36 - Viscosidade complexa (η^*) versus frequência (ω) das composições de PS com a perlita SilCel 42 (maior tamanho de partícula), processadas em extrusora dupla rosca com e sem elementos de condução.



Fonte: A autora, 2022.

Em contrapartida, um comportamento diferenciado é observado nas composições com a perlita SilCel 50 BC, conforme pode ser visto na Figura 37. Assim como na composição PS/SilCel 42, o compósito contendo o maior teor de perlita SilCel 50 BC e processado com 2 elementos de condução apresentou os maiores valores de viscosidade quando comparado aos demais compósitos deste grupo. Por outro lado, o compósito com 10% de Perlita SilCel 50BC e processado com 2 elementos de condução se comportou de forma mais fluida (comportamento viscoso) quando comparado às demais composições. A avaliação da Figura 37 ainda permite observar que a composição PS/SilCel 50 20% e 0 elementos de condução apresentou valores de viscosidade bem menores em relação à mesma composição processada com 2 elementos de condução. Uma justificativa para tal comportamento seria que, apesar do nível mais cisalhante (maior número de elementos de mistura – 0 elementos de condução) favorecer a quebra das partículas, o maior teor de carga associado aos fragmentos de partículas quebradas na massa fundida favoreceria a aglomeração, ocasionando um comportamento mais viscoso (comportamento mais fluido) do sistema.

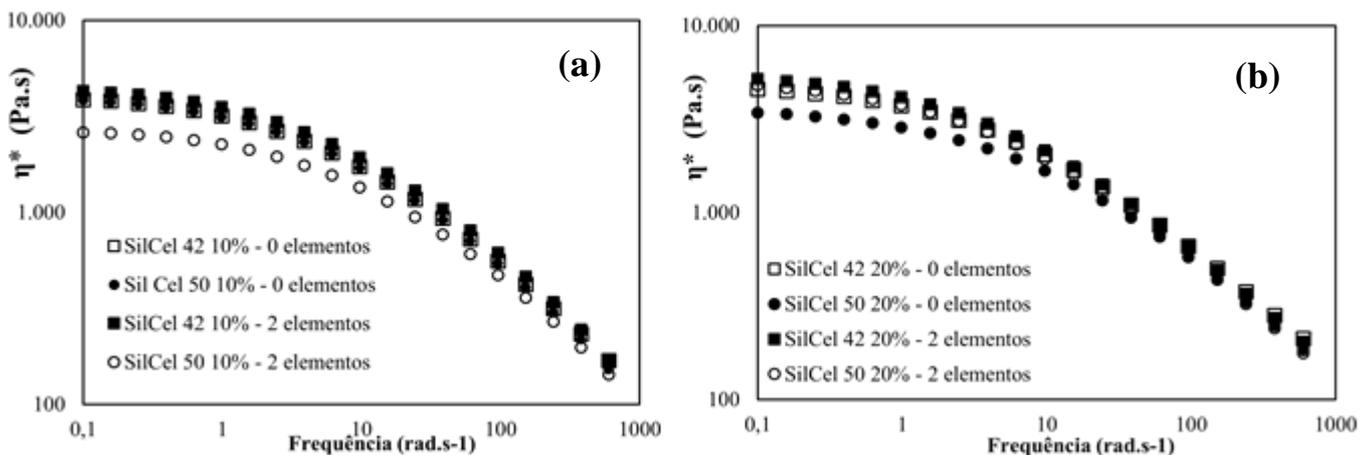
Figura 37 - Viscosidade complexa (η^*) versus frequência (ω) das composições de PS com a perlita SilCel 50 BC (menor tamanho de partícula), processadas em extrusora dupla rosca com e sem elementos de condução.



Fonte: A autora, 2022.

A comparação entre os sistemas com diferentes teores de carga mineral permite a identificação de comportamentos distintos. A Figura 38 mostra a comparação das viscosidades dos dois tipos de perlita.

Figura 38 - Viscosidade complexa (η^*) versus frequência (ω) das composições de PS/perlita (a) SilCel (10%, m/m) e (b) SilCel (20%, m/m), com diferentes *grades* de perlita, processadas em extrusora dupla rosca com e sem elementos de condução.



Fonte: A autora, 2022.

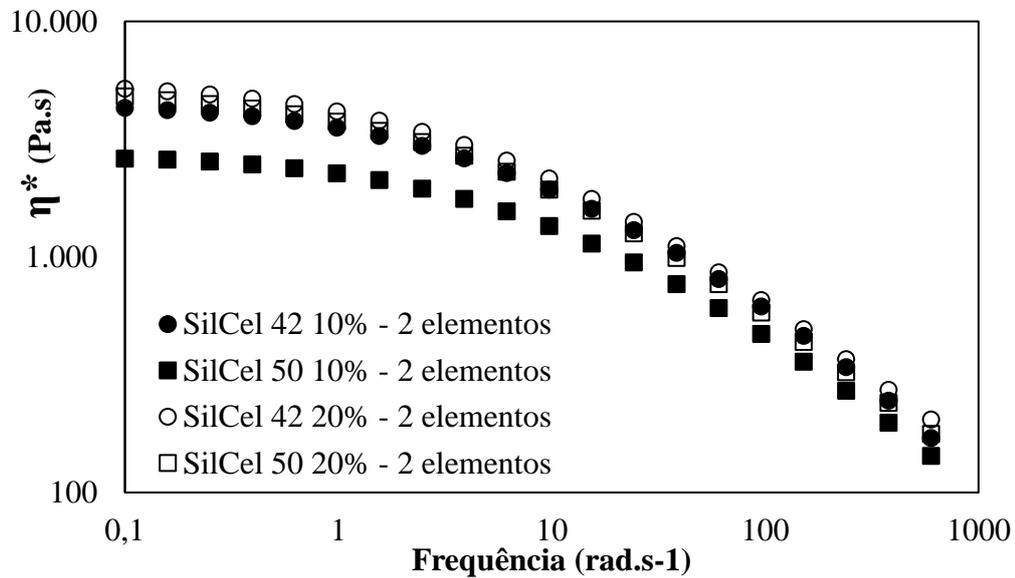
Observa-se que para as composições com 10% de perlita (Figura 38.a) houve sobreposição das curvas, exceto a SilCel 50 com 2 elementos de condução que apresentou comportamento viscoso mais pronunciado. Por outro lado, esse comportamento não foi observado para o grupo de composições com 20% perlita (Figura 38.b), onde a composição de comportamento mais viscoso (comportamento mais fluido) foi também a SilCel 50 porém com 0 elementos de condução.

Tendo em vista os fatores já mencionados anteriormente, algumas possíveis causas para o comportamento observado na maioria dos casos seriam: (i) dispersão não eficiente da carga na massa fundida ou (b) preservação do formato das esferas de perlita, facilitando o fluxo das cadeias poliméricas. Considerando que a primeira hipótese é refutada pela morfologia dos compósitos, tendo em vista não ser possível visualizar sinais de aglomerados nas imagens obtidas por micrografias já apresentadas, a possibilidade de má dispersão da carga pode ser descartada. Sendo assim, passa-se a considerar apenas a segunda hipótese.

Entretanto, os experimentos onde a hipótese de conservação da carga e consequente obtenção de compósitos com comportamento mais viscoso é considerada, foram os submetidos em condições mais cisalhantes, o que não era esperado. Além disso, tendo em vista que este comportamento foi observado em sistemas com maiores teores de perlita, é possível propor que, o aumento do teor da carga mineral trouxe também, como consequência, um aumento proporcional da quantidade de partículas com granulometria suficientemente pequenas ao ponto de serem menos sensíveis ao cisalhamento, ou seja, menos susceptíveis à fratura durante o processamento. Tal condição favoreceria uma maior quantidade de partículas pequenas conservadas, que atuariam como agentes lubrificantes/plastificante, contribuindo, assim, na fluidez das cadeias poliméricas. Tal comportamento resultaria em valores mais baixos de viscosidade. Por consequência, o compósito com 20% de perlita SilCel 42 processado com 2 elementos de condução, tende a apresentar, em baixas frequências, os maiores valores de viscosidade, sugerindo que a maior concentração de partículas de perlita com maior granulometria dão origem a uma maior quantidade de partículas fraturadas que, na forma de fragmentos bem dispersos tendem a dificultar a fluidez do material, levando a um comportamento elástico mais acentuado.

De um modo geral, os resultados apresentados mostram que o perfil de rosca com 2 elementos de condução tende a apresentar um comportamento do “tipo sólido” (comportamento elástico) mais pronunciado. Contudo, este comportamento pode ser diferente dependendo da combinação teor/tipo de carga. Tal fato pode ser melhor visualizado na Figura 39, que mostra as composições com os diferentes tipos e teores de carga, porém todas processadas com maior número de elementos de condução.

Figura 39 - Viscosidade complexa (η^*) versus frequência (ω) das composições de PS/perlita (10 e 20% m/m), com diferentes *grades* de perlita, processadas em extrusora dupla rosca com o maior número de elementos de condução.



Fonte: A autora, 2022.

A comparação reforça as justificativas anteriores ao sinalizar um comportamento mais viscoso em composições com o menor teor de carga e menor tamanho de partícula, graças a maior conservação das partículas de perlita; enquanto que as composições com maior teor de carga e maior tamanho de partícula (SilCel 42), tendem a apresentar um comportamento mais elástico, em baixas frequências, devido à influência das partículas fraturadas (fragmentos) presentes em maior concentração na matriz polimérica.

5.3.3. Análise do potencial de termoformação das composições PS / Perlita

O processo de termoformação consiste no aquecimento do polímero, geralmente em forma de placa/folha, e moldagem em um molde usando vácuo ou pressão de ar, seguido de uma etapa de resfriamento. Para PS, que é um polímero amorfo, o aquecimento é realizado com temperatura ligeiramente acima da temperatura de transição vítrea. Além disso, é desejável que o polímero tenha rigidez

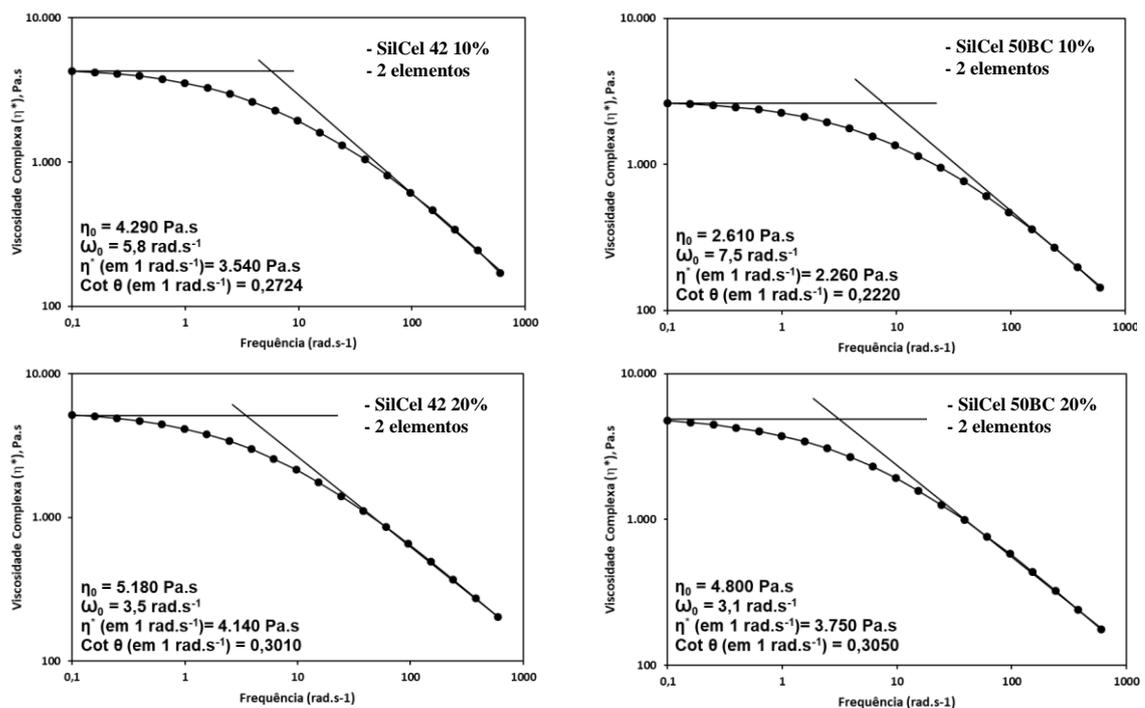
suficiente para evitar a deformabilidade da chapa, facilitando o processo de moldagem (CASALINI, T. et al, 2012).

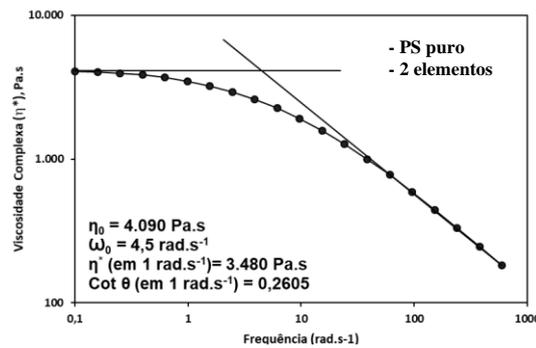
Ao projetar materiais que serão processados por termoformação, é interessante realizar uma avaliação preliminar para selecionar os materiais mais adequados, com propriedades reológicas desejáveis para o processo.

Considerando o comportamento elástico mais pronunciado observado nos compósitos processados com 2 elementos de condução, realizou-se uma avaliação do comportamento de fluxo dessas misturas frente a condições de cisalhamento, sendo possível obter, por meio dessa avaliação, informações a respeito de suas estabilidades para o uso em processos de extrusão por termoformação.

A Figura 40 apresenta as curvas de viscosidade complexa *versus* frequência das misturas e do PS puro, processados com 2 elementos de condução. A partir dessas curvas foram obtidos a viscosidade na taxa de cisalhamento zero (η_0), frequência de transição entre as regiões newtonianas e pseudoplásticas (ω_0) e viscosidade complexa (η^*).

Figura 40 - Curvas de viscosidade complexa *versus* frequência das composições processadas com 2 elementos de condução.





Fonte: A autora, 2022.

Por meio das curvas também foi possível calcular a razão de G'/G'' , definido como $\cot \theta$ por se tratar do inverso de $\tan \theta$. Os valores calculados para a $\cot \theta$ em 1s⁻¹ são também apresentados na Figura 40. É importante ressaltar que a frequência de 1 rad.s⁻¹ foi estabelecida baseando-se nas informações de Moreno et al (2021). Kracalik et al (2011) afirmam que esta razão reflete as propriedades de rigidez da massa fundida, indicando que um dado material apresentará características adequadas para serem processados por termoformação quando essa variável $\cot \theta$ se aproximar numericamente de 1. Tal condição sinaliza um equilíbrio entre as contribuições elásticas (G') e viscosas (G'') da mistura em questão. Os valores de $\cot \theta$ encontrados são menores que 1, o que sinaliza um comportamento viscoso mais pronunciado ($G'' > G'$). Entretanto, é possível identificar que os maiores valores do parâmetro $\cot \theta$ são observados para os sistemas com maior teor de perlita (PS/SilCel 42 20% e PS/SilCel 50BC 20%).

Considerando ainda o estudo de Carneiro. et al (2012), o qual afirma que altos valores de viscosidade em baixas frequências (η_0 e η^* em 1 rad.s⁻¹) associados a um comportamento pseudoplástico pronunciado em baixas frequências (menores valores do parâmetro ω_0) favorecem a obtenção de características adequadas para o processo de termoformação. É possível identificar na Figura 40 que os compósitos PS/SilCel 42 20% e PS/SilCel 50BC 20%, mais uma vez, exibiram tais comportamentos.

Sendo assim, a análise reológica aponta para os compósitos com alto teor de perlita como aqueles que apresentam maior potencial para termoformação, quando comparados aos demais compósitos analisados. Em outras palavras, esses materiais possuem rigidez, propriedade necessária para dar resistência ao material no início do

processo e, ao mesmo tempo, possuem comportamento de deformabilidade, essencial para a etapa de preenchimento do molde.

O comportamento de fluxo dos materiais em questão também foi avaliado através da análise do ponto de cruzamento ($G' = G''$) e frequência de cruzamento, ω_c). A Tabela 31 apresenta os valores para as mesmas composições analisadas anteriormente produzidas com 2 elementos de condução. Os resultados foram avaliados a partir do deslocamento do ponto de cruzamento, com base no sistema originado através estudo de OLIVEIRA, A. G. et al, 2019 para avaliação do comportamento de fluxo de sistemas poliméricos apresentada anteriormente (Figura 24).

Tabela 31 - Valores no ponto de cruzamento ($G' = G''$) e ω_c) para os sistemas PS/Perlita, processados com 2 elementos de condução.

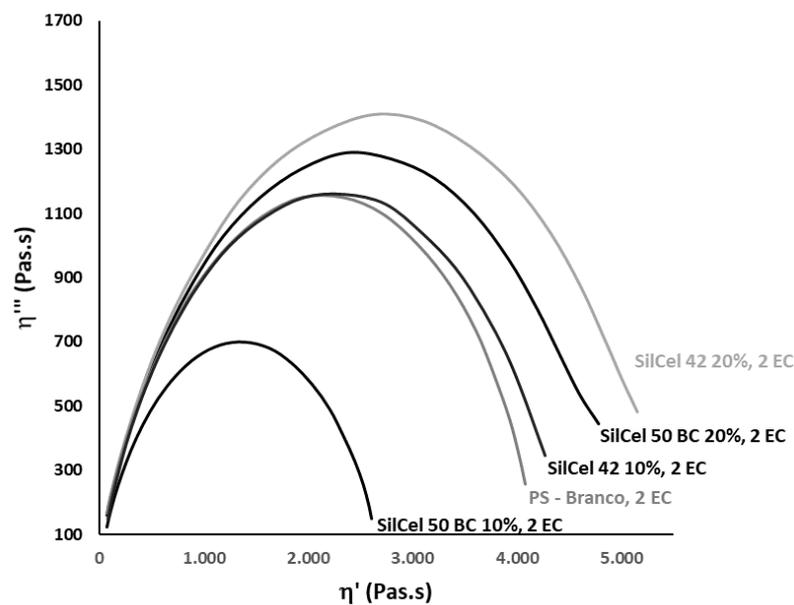
PS/perlita (%, m/m)	Modulo do ponto de cruzamento $G' = G''$ (Pa)	Frequência no ponto de cruzamento ω_c (rad.s-1)
PS puro	21200	24,3
PS/SilCel 42 10%	21400	24,3
PS/SilCel 50BC 10%	20100	38,5
PS/SilCel 42 20%	23900	24,3
PS/SilCel 50BC 20%	21500	24,3

Fonte: A autora, 2022.

Com base no comparativo da Tabela 31 observa-se que o compósito PS/Perlita SilCel 50BC 10%, processado com maior número de elementos de condução, foi o único que apresentou uma diminuição significativa do módulo no ponto de cruzamento, assim como um aumento no valor de frequência. Tal fato confirma a obtenção de um material com comportamento mais viscoso (mais fluido). No entanto, o compósito PS/Perlita SilCel 42 20% processado nas mesmas condições, porém com teor de perlita e tamanho de partícula da carga maiores, foi o único que apresentou um aumento mais significativo no ponto de cruzamento, confirmando um comportamento mais elástico, observado através da Figura 40, o que corrobora as avaliações já feitas.

Uma melhor avaliação do comportamento reológico dos compósitos em questão, processados sob as mesmas condições, foi realizada por meio do gráfico Cole-Cole. Conforme apresentado na Figura 41, a curva do PS puro apresentou o formato de um arco perfeito. Segundo a literatura, como já abordado anteriormente, arcos perfeitos sinalizam a ausência de aglomerados na morfologia, ocasionando menor tempo de relaxação do fundido, como pode ser observado nesta representação do PS sem adição de carga. Segundo Kiss et al. (2007), curvas com maior tempo de relaxação apresentam uma “cauda” ou uma correlação crescente, sinalizando a presença de aglomerados ou a ocorrência de um comportamento mais elástico.

Figura 41 - Curva Cole-Cole polímero puro PS Branco (a) e compósitos SilCel 42 20% e SilCel 50 BC 10%, processados com 2 EC (b).



Fonte: A autora, 2022.

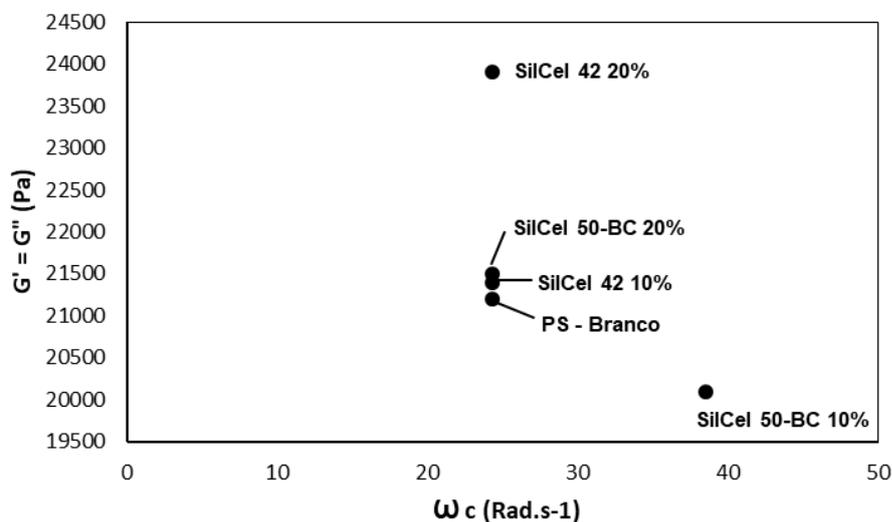
Os gráficos Cole-Cole de PS/SilCel 50BC 10% e PS/SilCel 42 10% apresentaram formato de um arco muito similar ao do PS puro, indicando a ausência de aglomerados de perlita, sendo diferenciados entre si apenas pela variação de amplitude. O compósito PS/SilCel 50BC 10% apresentou um comportamento viscoso mais acentuado em relação ao PS puro e aos demais compósitos, enquanto o sistema

PS/SilCel 42 10% teve um comportamento um pouco mais elástico, evidenciado pelo leve aumento de amplitude em relação ao PS puro. Os compósitos com 20% de perlita apresentaram curvas com amplitude aumentada, o que evidencia um comportamento elástico mais pronunciado para esses sistemas.

Tendo em vista as análises de SEM já terem comprovado a ausência de aglomerados na matriz dos compósitos, a leve abertura e início de formação de cauda observada nos arcos da PS/SilCel 50BC 20% e PS/SilCel 42 20% provavelmente foram ocasionados pelos processos de relaxação das cadeias poliméricas promovidos pela adição de carga mineral à matriz. Este efeito se torna mais visível justamente nas composições que apresentam maior teor de perlita com maior tamanho de partícula (PS/SilCel 42 20%).

A Figura 42 mostra a representação dos valores relativos a G'/G'' em função da frequência do ponto de cruzamento, contribuindo para a avaliação do potencial de termoformação dos sistemas analisados

Figura 42 - Módulo de cruzamento *versus* frequência de cruzamento dos os sistemas PS/Perlita, processados com 2 elementos de condução.



Fonte: A autora, 2022.

De um modo geral, pode-se destacar as seguintes observações para os sistemas PS/Perlita, processados com 2 elementos de condução:

- (i) Os sistemas: PS puro, PS/SilCel 42 10% (m/m) e PS/SilCel 50 BC 20% (m/m), apresentam comportamento de fluxo similares;
- (ii) A composição PS/SilCel 50 BC 10% (m/m) foi a que apresentou o menor valor de G'/G'' e maior valor de ω_c , sinalizando que este sistema possui um comportamento mais viscoso em relação às demais composições, fato provavelmente favorecido pela maior conservação de partículas de perlita nessas condições;
- (iii) A composição PS/SilCel 42 20% (m/m) apresentou o maior valor de G'/G'' , mantendo o mesmo valor de ω_c , em relação tanto ao PS puro como às demais composições. Isso indica que esse material apresenta o maior comportamento elástico observado.

Assim como observado na representação Cole-Cole, o comportamento de fluxo dos compósitos PS/SilCel 50 BC 20% e PS/SilCel 42 10% muito próximo ao do PS puro sinaliza que a adição de perlita pode levar à produção de sistemas com características similares ao do PS, que é um polímero comercialmente reconhecido por ser adequado à termoformação.

O comportamento distinto observado através da Figura 42 para os compósitos PS/SilCel 50 BC 10% e PS/SilCel 42 20%, se comparados ao PS puro, sinaliza a existência de propriedades elásticas e viscosas extremas para cada composição. Tal comportamento deixa de ser interessante a partir da necessidade de um equilíbrio entre essas contribuições (elásticas e viscosas) do material a ser termoformado, a fim de que o mesmo tenha resistência suficiente para que ocorra uma estabilidade dimensional na primeira etapa do processo e, na sequência, um comportamento viscoso (fluidez) na etapa de preenchimento das cavidades do molde.

Sendo assim, dentre os compósitos que apresentaram um comportamento de fluxo próximo ao do PS puro, é provável que a contribuição elástica mais pronunciada observada na composição SilCel 50BC 20% (material adequado para o processo de termoformação) irá favorecer a estabilidade dimensional na etapa inicial do processo de termoformação para a produção do artefato. Tal condição, provavelmente, torna mais viável a obtenção de peças maiores (ou com maiores espessuras) do que as comumente produzidas com o PS comercial.

5.4. Comportamento térmico: análise termogravimétrica

A Tabela 32 apresenta as propriedades térmicas dos compósitos de PS/Perlita obtidas na análise de TGA.

Tabela 32 - Propriedades térmicas obtidas por TGA (fitas prensadas).

Exp	Tipo de Perlita: Teor/n° EC	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	Resíduo (%)
11	SilCel-42: 10% / 0	384	404	10
13	SilCel-42: 20% / 0	385	404	21
12	SilCel 50-BC: 10%/ 0	384	404	11
14	SilCel 50-BC: 20%/ 0	384	404	17
15	PS BRANCO / 0	382	402	1
16	SilCel-42: 10% / 2	383	403	10
18	SilCel-42: 20% / 2	382	402	16
17	SilCel 50-BC: 10%/ 2	379	399	11
19	SilCel 50-BC: 20%/ 2	381	399	18
20	PS BRANCO / 2	380	399	0

EC = elementos de condução

Fonte: A autora, 2022.

A comparação das temperaturas de início de degradação (T_{onset}) e as temperaturas onde a velocidade de degradação é máxima (T_{max}) permitem afirmar que os compósitos e o PS puro apresentam um comportamento térmico similar. Isto sinaliza não ter ocorrido degradação polimérica significativa nas etapas de processamento as quais as amostras foram submetidas. É importante ressaltar que as amostras usadas na caracterização por TGA foram obtidas a partir de placas prensadas, após moldagem das fitas.

Apesar de LESZCZYNSKA, A. et al (2015) afirmarem que a existência de cavidades e bolhas no polímero ser um indicativo de degradação térmica ou existência de componente termossensível, não foram observadas variações pronunciadas nas

propriedades térmicas entre os compósitos e o PS puro. Deste modo, os resultados termogravimétricos confirmam não ser a degradação da matriz polimérica a origem dos vazios observados nas fitas obtidas na extrusora (Figura 28). Tal fato reforça serem, possivelmente, as altas velocidades de mistura e os fragmentos de perlita a origem das falhas na matriz.

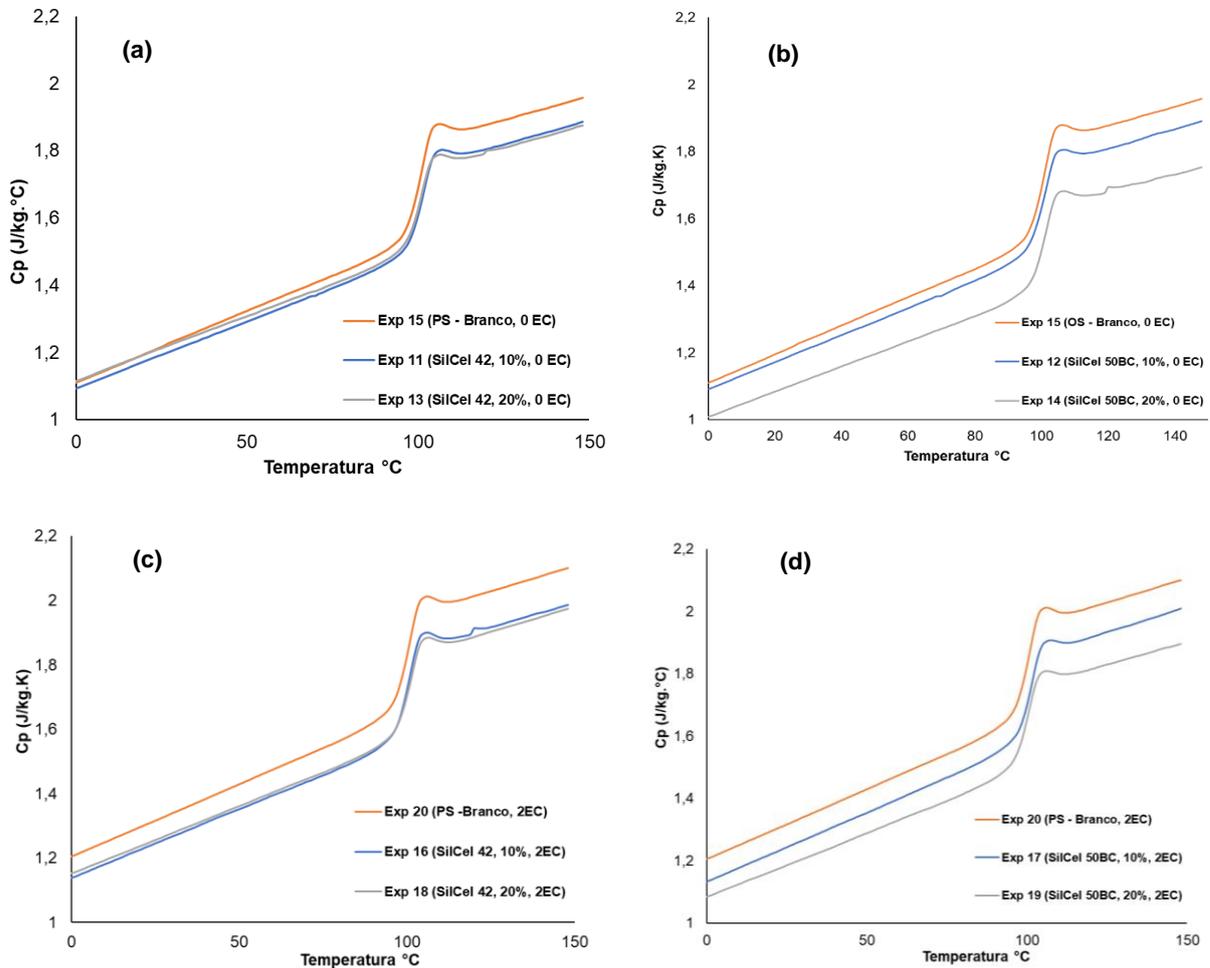
No que se refere ao teor de resíduos quantificados, o percentual de massa residual corresponde, aproximadamente, à massa de perlita adicionada aos compósitos, que são 10 e 20% (m/m). Apesar de alguns valores estarem abaixo dos teores previstos, considera-se que a diferença corresponde às perdas ao longo do preparo e processamento das amostras, como também a realização de uma única análise de TGA por amostra (sem réplica).

A estabilidade da temperatura inicial de degradação nas diferentes composições sinaliza a não existência de pontos de aglomeração de carga, que ocasionariam um aumento de condutividade térmica na região e, conseqüente diminuição da temperatura. Tal fato corrobora a morfologia observada por SEM e com o estudo reológico dos materiais.

5.5. **Comportamento térmico:** Capacidade calorífica dos compósitos

A Figura 43 apresenta as variações da capacidade calorífica (C_p) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) dos sistemas de PS/Perlita e do PS puro, processados em diferentes perfis de rosca (0 e 2 elementos de condução).

Figura 43 - Capacidade calorífica (Cp) dos sistemas PS/Perlita, processados no programa 2 de temperatura.



Fonte: A autora, 2022.

Como dito anteriormente, a variável capacidade calorífica (C_p) indica a quantidade de calor (Q) necessária para se promover o aumento de temperatura de um corpo em 1°C . Esta propriedade é dependente da temperatura, afetada por impurezas e aditivos presentes no material, massa molar, forças moleculares, nível de cristalinidade e estado físico da amostra (Soltani, et al, 2017). Entender que este conceito tem relação com a resistência que um corpo oferece a uma mudança de temperatura devido a sua limitação de armazenamento de energia e consequente alteração de características físicas, faz com que a determinação desta propriedade tenha grande importância principalmente para materiais que serão submetidos a

processos de moldagem (troca térmica mais eficiente, leva à maior produção das peças) e também utilizados como isolantes térmicos (*TA INSTRUMENTS*).

Uma avaliação geral das curvas apresentadas na Figura 43 mostra uma diminuição da C_p de todas as composições, independente das condições de processamento, quando comparados à propriedade do PS puro. A obtenção de menores valores de C_p para os compósitos em relação ao PS puro, reforça a hipótese de quebra das partículas de perlita estabelecida nas discussões anteriores.

A expectativa mediante a conservação das partículas era de um aumento nos valores de C_p , tendo em vista que o ar, um isolante térmico, represado no interior do da perlita íntegra dificultaria o aumento de temperatura dos materiais, estendendo a característica de isolante térmico aos compósitos produzidos. No entanto, o efeito observado é o oposto. De acordo com Soltani et al. (2017), nanocompósitos poliméricos apresentam uma diminuição de C_p à medida que o teor de nanocargas aumenta já que esta dificulta o movimento da cadeia polimérica e reduz o grau de liberdade do polímero. Sendo assim, a presença de perlita na forma de fragmentos (lâminas) na matriz de PS contribuiria com a diminuição dos valores de C_p , tornando o material um bom condutor ao invés de isolante térmico. Tal fato, somado a uma maior limitação de movimentos das cadeias poliméricas promovido em maiores teores de perlita na mistura, podem ter acentuado essa queda do C_p .

Com relação ao comportamento da C_p frente aos dois tipos de perlita, observa-se que esta diminuição foi menos acentuada nas misturas que continham a perlita de maior tamanho de partícula, SilCel 42, em sua composição, e processadas com 0 elementos de condução (Figura 43 (a)). Já as misturas compostas por perlita SilCel 50BC, que apresenta menor tamanho de partícula, apresentaram um maior afastamento do valor de C_p do PS puro. Tendo em vista estar incluído neste último grupo de amostras o compósito que apresentou melhores características para termoformação, por meio da avaliação de suas propriedades reológicas (PS/Perlita SilCel 50BC 20), os resultados de redução de C_p se tornam interessantes para este tipo de processamento.

Segundo Saleh, A. N. et al (2021), é ideal que materiais utilizados como bons isolantes térmicos na construção civil apresentem alta capacidade calorífica o que faz com essas composições de PS/perlita desenvolvidas nessa Tese não sejam atrativas para essa aplicação específica. No entanto, os valores baixos de C_p , somado ao comportamento reológico observado, favoreceriam o uso deste

compósito para a produção de peças por termoformação. Nesta aplicação, baixos valores de C_p contribuiriam para o rápido resfriamento do molde, aumentando, assim, a eficiência na produção da peça.

5.6. Comportamento térmico: Condutividade térmica

A influência da adição da perlita sobre as propriedades térmicas do PS também foi avaliada por meio da condutividade térmica. A análise foi realizada utilizando-se corpos de prova na forma de placas de 6mm de espessura, produzidos a partir da prensagem das fitas extrusadas. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 33.

Tabela 33 - Valores médios de condutividade térmica, k , (fitas prensadas).

Exp	Tipo de Perlita: Teor Perlita/n° EC	K (W/mK)
15	PS BRANCO / 0	0,18
20	PS BRANCO / 2	0,25
Compósitos		
11	SilCel-42: 10% / 0	0,16
13	SilCel-42: 20% / 0	0,38
16	SilCel-42: 10% / 2	0,53
18	SilCel-42: 20% / 2	0,42
12	SilCel 50-BC: 10%/ 0	0,34
14	SilCel 50-BC: 20%/ 0	0,53
17	SilCel 50-BC: 10%/ 2	0,56
19	SilCel 50-BC: 20%/ 2	0,56

EC = elementos de condução

Fonte: A autora, 2022.

Segundo a literatura (KIESSLING, et al, 2021) o valor de condutividade térmica (K) encontrado para o PS é de, aproximadamente, $0,12 \text{ W.m}^{-1}\text{k}^{-1}$. Observa-se que as duas amostras de PS apresentaram valores superiores ao da literatura (Tabela 33), dando

um valor médio de $0,22 \pm 0,05 \text{ W.m}^{-1}\text{k}^{-1}$. Como reportado por KIESSLING et al, 2021, é comum encontrar inconsistências em dados de condutividades térmica no estudo de materiais poliméricos. Tal fato pode ser justificado por questões como geometrias finitas, também conhecido como “efeitos de borda” e ainda devido a resistências térmicas interfaciais não controladas (KieSSLing et al, 2021; Saleh et al, 2021). Deste modo, a diferença encontrada entre o valor experimental e o reportado na literatura pode ser devido a irregularidades presentes nas placas de amostras moldadas, as quais apresentavam a superfície não totalmente plana, além da existência de mecanismos de resistências térmicas interfaciais. Uma solução para corrigir e/ou minimizar esse problema seria polir a superfície das amostras, no entanto por receio deste processo promover uma degradação no material devido ao aumento de temperatura no processo de lixamento, foi decidido não realizar tal tratamento. Deste modo, baseado na diferença experimental observada do PS frente aos dados da literatura, e os possíveis erros associados à superfície irregular das amostras, a análise do efeito da adição da perlita ao PS foi feita de modo abrangente, não sendo possível fazer as inferências quanto ao tipo e quantidade de perlita, como também ao perfil de rosca usado. Conforme Tabela 33, a única afirmação possível é relativa à quebra das partículas de perlita, a qual justifica o aumento da condutividade e corrobora os resultados de reologia e de capacidade calorífica (C_p) encontrados. Nesse sentido, as composições que apresentaram os maiores valores de condutividade térmica foram SilCel 50-BC: 10%/ 2 e SilCel 50-BC: 20%/ 2, materiais com a perlita com menor tamanho de partícula e processados na presença de elementos de condução, nos dois teores de perlita analisados.

5.7. Conclusões Parciais

A ETAPA COMPLEMENTAR teve como objetivo avaliar a influência dos parâmetros de extrusão e ainda os efeitos da variação do teor de perlita e de seu tamanho de partícula sobre propriedades físicas, morfológicas, reológicas e térmicas dos compósitos PS/Perlita.

Não foi possível afirmar que a substituição da etapa de injeção pela fitagem contribuiria para eliminar a quebra da perlita. Tal fato se dá pelos problemas ocorridos

na etapa de extrusão e fitagem que levaram a fratura das fitas produzidas, sendo este defeito possivelmente gerado pela alta velocidade responsável pela má difusão de gases, somada a deficiência de controle da mesa extrusora e ainda a presença de vazios de ar e das partículas de carga agindo como concentradores das tensões geradas no processamento.

O estudo da densidade realizado através dos corpos de prova moldados, processados em programa de temperatura que favoreceriam condições menos cisalhantes (PROG 2 – maiores temperaturas/ material mais fluido), sinalizou a provável quebra das partículas de perlita. A análise estatística do planejamento de experimentos confirmou que os elementos de condução, assim como o teor de perlita, tem efeito significativo sobre o aumento da densidade, sinalizando uma maior quebra das partículas em condições maiores de cisalhamento (0 EC). O estudo estatístico aponta ainda para uma potencialização da quebra ao se utilizar maiores teores de perlita de SilCel 42. Através do SEM foi possível identificar que as partículas que permaneceram integras, independentemente do tipo de perlita, tem tamanho menor que 50 μm .

A avaliação reológica indicou um comportamento Newtoniano até cerca de 1 $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ tanto para o PS puro quanto para os compósitos de PS/perlita. A partir deste ponto, ambos os materiais apresentaram comportamento pseudoplástico, tendo viscosidades mais elevadas aqueles contendo perlita de maior tamanho de partícula (SilCel 42) em sua composição. Também foi possível observar que o aumento do número de elementos de condução favoreceu um comportamento elástico mais pronunciado, podendo o mesmo variar de acordo com o teor e tipo de perlita empregado.

O comportamento reológico forneceu ainda informações a respeito do potencial de termoformação dos compósitos por meio da alteração do comportamento de fluxo mediante variação do teor e tamanho de partícula da perlita. A representação Cole-Cole reafirmou a ausência de aglomerados de carga nas composições PS/perlita, evidenciando um comportamento elástico, já observado anteriormente, mais acentuado para a condição de maiores teores e tamanho de partículas de perlita. A avaliação de G' e G'' no ponto de cruzamento sinalizou para a composição de PS/SilCel 50-BC 20% como a de melhor comportamento de fluxo para favorecer a estabilidade dimensional necessária para o processo de termoformação.

O estudo do comportamento térmico por meio do TGA corroborou a ausência de aglomerados e de degradação da matriz polimérica, conforme já sinalizado pela morfologia e reologia.

A identificação da diminuição da capacidade calorífica (C_p) de todas as composições reforçou a hipótese de quebra das partículas de perlita mediante as condições de processamento, não sendo o quadro favorável para a aplicação dos materiais como isolante térmico para a construção civil. Contudo menores valores de C_p beneficiam processos de termoformação devido aos menores tempos de resfriamento do molde, sendo a aplicação do material favorável para este objetivo.

As irregularidades físicas dos corpos de prova impossibilitaram uma avaliação precisa da condutividade térmica (K), sendo possível apenas reafirmar mediante os valores de condutividade maiores que do PS puro a dificuldade de conservação da integridade das partículas de perlita nos compósitos.

CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido nesta Tese de Doutorado mostrou que os compósitos de PS contendo as perlitas SilCel 42 (1 – 210 μm) e 50-BC (1 – 100 μm) nas condições de processamento utilizadas não possuem propriedades térmicas atrativas para obtenção produtos aplicados a construção civil. Este fato se deu devido à quebra das partículas de perlita, morfologia essa que fornece a característica de isolamento térmico.

Os resultados reportados neste trabalho, apoiado com dados de literatura, indicam que o tamanho da partícula de perlita é uma variável que afeta a sua quebra durante o processamento. Observações feitas por SEM mostraram que partículas maiores tendem a quebrar com mais facilidade, portanto uma favorável distribuição de tamanho de partícula para evitar a quebra deveria ser de 1 – 50 μm .

No entanto, vantagens no que tange ao comportamento reológico foram observadas para obtenção de embalagem por termoformação para o compósito PS/perlita SilCel 50-BC com teor de 20% e processado por extrusão com 2 elementos de condução, seguido de moldagem por compressão. O estudo do comportamento reológico se mostrou uma importante ferramenta para o diagnóstico do potencial uso do material para processos de termoformagem, sinalizando uma tendência a uma contribuição do comportamento elástico mais pronunciada na composição SilCel 50-BC 20%. Além disso, a redução da C_p reforça o seu potencial de aplicação em processos de termoformagem, sendo possível uma otimização na produção das peças por meio deste método graças ao rápido resfriamento do molde.

CONSIDERAÇÕES E SUGESTÕES

Inicialmente se faz necessário destacar que algumas ações que poderiam ser realizadas para um diagnóstico mais efetivo das questões que surgiram ao longo do estudo não puderam ser colocadas em prática, pois necessitavam do recebimento de mais matérias-primas, algumas importadas, para processamento de novos compósitos. Diante das dificuldades trazidas pela pandemia ocasionada pelo vírus COVID-19, realização de novos experimentos se tornou inviável. O período de isolamento social ocasionado pela pandemia também se tornou um grande limitante para o estudo, tendo em vista muitos centros de pesquisa parceiros terem permanecido com grandes restrições de funcionamento e acesso, mesmo após o retorno gradual às atividades. Sendo assim, seguem sugestões de soluções para alguns problemas identificados ao longo do estudo e para trabalhos futuros:

- Realizar um estudo das variáveis “velocidade de rotação” e “elementos de condução” para um melhor diagnóstico das causas da quebra das partículas de perlita, tendo em vista as falhas ocasionadas na matriz polimérica pela mesa extrusora terem inviabilizado um estudo mais preciso das condições de processamento;
- Utilizar um *grade* de perlita com tamanho de partícula 1 – 50 μ m, para uma melhor avaliação da conservação da carga sob condições de maior cisalhamento e ainda do seu efeito sobre propriedades térmicas e da densidade;

REFERÊNCIAS

ABIQUIM. *Comissão Setorial de EPS no Brasil*. Disponível em: <<http://www.epsbrasil.eco.br/mercado.html>>. Acesso em: 23 maio 2022.

ABU-JDAYIL, B., MOURAD, A.H., HITTINI, W., HASSAN, M., HAMMEEDI, S., Tradicional, state-of-the-art and renewable thermal building insulation materials: An overview. *Construction and Building Materials*, v. 214, p. 709-735, 2019.

AECWeb, Arquitetura, Engenharia e Construção. Disponível em: <<https://www.aecweb.com.br/empresa/grupoisorecort/materia/conheca-5-propriedades-tecnicas-do-poliestireno-expandido/17648>>. Acesso em: 20 ago 2020.

AKKAYA, R. Synthesis and characterization of a new low-cost composite for the adsorption of rare earth ions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. 200-202, 186-191, 2012.

ALSAADI, M., ERKLIĞ, A. Effect of perlite particle contents on delamination toughness of S-glass fiber reinforced epoxy matrix. *Composites Part B*. v. 141, p. 182-190, 2018.

ALMEIDA, K. M., SOUZA, A. M. F., JUNIOR, F. G de SOUZA, BERTOLINO, L. C., ROCHA, M. C. G., PERES, A C. C. OSSIG, A. & da SILVA, A. L. N. Melt rheology and morphology of binary and ternary PS/ HIPS blends for blown film extrusion applications. *Polymer Testing*, 64, 277-286, 2017.

ANGELOPOULOS, P. M., KENANAKIS, G., VISKADOURAKIS, Z., TSAKIRIDIS, P., VASILOPOULOS, K. C., KARAKASSIDES, M. A., & TAXIARCHOU, M. Manufacturing of ABS/expanded perlite filament for 3D printing of lightweight components through fused deposition modeling. *Materials Today: Proceedings*, v, 54, p. 14-21, 2022.

ARRIETA, MARIANA P.; LÓPEZ, JUAN; FERRÁNDIZ, SANTIAGO; PELTZER, MERCEDES A. Characterization of PLA-limonene blends for Food packaging applications. *Polymer Testing*, v.32, p 760-768, 2013.

ATAGUR, M., SARIKANAT, M., UYSALMAN, T., POLAT, O., ELBEYLI, I. Y., SEKI, Y. Mechanical, thermal, and viscoelastic investigations on expanded perlite–filled high-density polyethylene composite. *Journal of Elastomers & Plastics*, v.50, n.8, 747-761, 2018.

AZEREDO, H. M. C. D. Nanocomposites for Food packaging applications. *Food Research Internacional*, v.42, n.9, p.1240-1253, 2009.

BURRIESCI, N., ARCORACI, C., ANTONUCCI, P. L., Physico-Chemical Characterization of perlite of various origins. *Materials Letters*, v. 3, nº 3, p.103-110, 1985.

CANEVAROLO, S. V. Jr (Coord). *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber, 2007.

CARNEIRO, O. S., COVAS, J. A., DOMINGUES, C. Bi-axially oriented blown film technology. *International Polymer Processing XXVII*. v.3, p. 348 – 357, 2012.

CASALINI, T.; PERALE, G. Processing of bioresorbable and other polymers for medical applications. In: Durability and Reliability of Medical Polymers. *Woodhead Publishing*. p. 49-76, 2012.

CELIK, A.; KILIC, A. M.; ÇAKAL, G. O., Expanded perlite aggregate characterization for use as a lightweight construction raw material. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. v. 49, nº 2, p. 689-700, 2013.

COSTA, L.A. Síntese e caracterização do poliestireno expansível: emprego conjunto de água e pentano como agentes de expansão. [S.l. : s.n.], 2006. p.2.

ALMEIDA, J. F. M. *Avaliação das propriedades de sistemas à base de poli(ácido láctico) (PLA) e borracha nitrílica (NBR) comercial com aplicação na indústria de embalagens termoformadas*. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Programa

de Pós-Graduação em Ciências – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, UFRJ, 2019.

ÉLECTRICITÉ DE FRANCE. Guia de materiais isolantes térmicos. Disponível em: http://www.arcadca.fr/documents/EDF_Guide%20isolation_thermique.pdf. Acesso em: 24 out. 2021.

FENG, H., BAI, D., TAN, L., CHEN, N., WANG, Y. Preparation and microwave-absorbing property of EP/BaFe₁₂O₁₉/PANI composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. V 443, 1-7, 2017.

FU, S. Y., FENH, X. Q., LAUKE, B., MAI, Y. W. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. *Composites Part b*, v 39 p. 933-961, 2008.

GRASSI, V.G., FORTE, M. M. C. Aspectos morfológicos e relação estrutura – propriedades de poliestireno de alto impacto. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.11, p. 158-168, 2001.

HEIDARI, B. S., DAVACHI, S. M., SAHRAEIAN, R., ESFANDEH, M., RASHEDI, H., & SEYFI, J. Investigating thermal and surface properties of Low-Density Polyethylene/nanoperlite nanocomposites for packaging applications. *Polymer Composites*, v. 40 (7), p. 2929-2937, (2019).

IMRE, B.; PUKÁNSZKY, B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer. *European Polymer Journal*, v. 49, p. 1215-1233, 2013.

INSTITUTO PERLITA. Disponível em: <<https://www.perlite.org/about/>> . Acesso em: 11 dez. 2018.

IRANI, M.; AMJADI, M.; MOUSAVIAN, M. A, Comparative study of lead sorption onto natural perlite, dolomite and diatomite. *Chemical Engineering Journal*, v. 178, p. 317-323, 2011.

ISOLEX ISOLANTES TÉRMICOS. PERLITEMP – Isolante térmico rígido de perlita expandida. Disponível em: <<https://www.isolex.com.br/wp-content/uploads/2019/08/Perlita.pdf>>. Acesso em: 24 out 2021.

JING, Q.; FANG, L.; LIU, H., LIU, P. Preparation of surface-vitrified micron sphere using perlite from Xinyang, China. *Applied Clay Science*, v. 53, p. 745-748, 2011.

JIA, G.; LI, Z.; LIU, P.; JING, Q. Preparation and characterization of aerogel/expanded perlite composite as building thermal insulation material. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 482, p. 192-202, 2018.

KABRA, S.; KATARA, S.; RANI, A. Characterization and Study of Turkish Perlite. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, v. 2(9), p.4319-4326, 2013.

KALLERGIS, G.; PSIANIA, M.; SIMITZIS, J. Manufacture and Characterization of Heat Resistant and Insulating New Composites Based on Novolac Resin – Carbon Fibers – Perlite. *Macromol*, p. 331-332, 137-143, 2013.

KARAKA, E.; OMEROGU, S.; AKCAM, O. Investigation of the effects of perlite additive on some comfort and acoustical properties of polyester fabrics. *Journal of Applied Polymer Science*, p. 1-7, 2016.

KASEEM, M.; HAMAD, K.; KO, Y. G. Fabrication and materials properties of polystyrene/carbono nanotube (os/cnt) composites: A review. *European Polymer Journal*, v.79, p. 36-62, 2016.

KIESSLING, A.; SIMAVILLA, D. N.; VOGIATZIS, G. G.; VENERUS, D. C. Thermal conductivity of amorphous polymers and its dependence on molecular weight. *Polymer*, v. 228, 2021.

KRACALIC, M.; LASKE, S.; WITSCHNIGG, A.; HOLZER, C. Elongational and shear flow in polymer-clay nanocomposites measured by on-line extensional and off-line shear rheometry. *Rheologica Acta*, v. 50, p. 937 – 944, 2011.

KRZYZAK, A.; KUCHARCZYK, W.; GASKA, J.; SZCZEPANIAK, R. Ablative tests of composites with epoxy resin and expanded perlite. *Composite Structures*, v.202, p. 978-987, 2018.

LEAO, A.R. *A Termoformagem: estudo de conformação de chapas termoplásticas por vácuo com auxílio de contramolde*. Trabalho de Conclusão de Curso – FATEC Zona Leste, 2009, São Paulo.

LESZCZYNSKA, A.; KICILINSKI, P.; KRZYSZTOF, P. Biocomposites of polyamide 4.10 and surface modified microfibrillated cellulose (MFC): influence of processing parameters on structure and thermomechanical properties. *Journal Cellulose*, v. 22, p. 2551-2569, 2015.

LIMA, A. B.T. *Aplicações de cargas minerais em polímeros*. 2007. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – EPUSP, 2007.

LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E.E.C. *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

MACHADO, M. L. C. *Estudo das propriedades mecânicas e térmicas do polímero biodegradável poli-3-hidroxibutirato (PHB) e de compósitos PHB/pó de madeira*. 2008. 134 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Programa de Pós-Graduação Interunidades em Biotecnologia Universidade de São Paulo/Instituto Butantan/Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Instituto de Ciências Biomédicas, Universidade de São Paulo – São Paulo, 2008.

MALPAGA, I. *Estudo de caso comparativo de viabilidade técnica e econômica entre processos de termoformagem e injeção plástica*. Jundiaí. 2012.

MANO, E. B., MENDES, L. C. 2.ed. *Introdução a polímeros*. [S.l.: s.n.]: 1999. p. 95 - 165.

Manual de termoformação INNOVA, 2019. Disponível em: <<https://innova.com.br/wp-content/uploads/2019/06/manual-de-termoformagem.pdf>>. Acesso em: 08 jul. 2022.

MINA, F., Seema, S., Matin, R., Rahaman, J., Sarker, R. B., Gafur, A., Bhuiyan, A. H. Improved Performance of Isotactic Polypropylene/Titanium Dioxide Composites: Effect of Processing Conditions and Filler Content. *Polymer Degradation and Stability*, v. 94, 2009. p. 183 – 188.

MONDAL, S.; MUDILA, H.; PRASHER, P.; KUMAR, U.; KADYAN, N.; BISHNOI, A.; KAUR, N.; SILMANA, S. Modification of Polystyrene Based Composites for Environment Sustainability: A Review. In *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1531, Nº. 1, p. 012107, 2020. *IOP Publishing*.

MORENO, J. F.; OLIVEIRA, A. G.; de SOUZA, A. M. F.; FERNANDES, T. M. D.; BERTOLINO, L. C.; PACHECO, E. B. V.; SILVA, A. L. N. Toughness improvement of poly(lactic acid) by the addition of pre-crosslinked powdered nitrile rubber/CaCO₃ for thermoforming molding. *Journal of Elastomers & Plastics*, 53, 565-582, 2021.

MAAFA, I. M. Pyrolysis of Polystyrene Waste: A Review. *Polymers*, v. 13, n. 2, p. 225, 2021.

OLIVEIRA, L.S. *Reaproveitamento de resíduos de poliestireno expandido (isopor) em compósitos cimentícios*. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPMEC, UFSJ, 2013.

OLIVEIRA, A. G.; JANDORNO JR, J. C.; ROCHA, E. B. D.; SOUZA, A. M. F.; SILVA, A. L. N. (2019). Evaluation of expanded perlite behavior in PS/Perlite composites. *Applied Clay Science*, 181, 105223.

OLIVEIRA, A. G.; MORENO, J. F.; SOUZA, A. M. F.; ESCÓCIO, V. A.; GUIMARÃES, M.J. O. C.; SILVA, A. L. N. Composites based on high-density polyethylene, polylactide and calcium carbonate: effect of calcium carbonate nanoparticles as co-compatible. *Polymer Bulletin*, 77, 2889–2904, 2019.

PÉREZ, E.; ALVAREZ, V.; PÉREZ, C. J.; BERNAL, C. A. Comparative Study of the Effect of Different Rigid Fillers on the Fracture and Failure Behavior of Polypropylene Based Composites. *Composites Part B*, vol 52, pag 72-83. 2013.

Processo de Termoformagem, IBT Plásticos. Disponível em: <<http://www.ibtplasticos.ind.br/processo-de-termoformagem>>. Acesso em: 08 jul 2022.

RABELLO, M. S. *Aditivação de polímeros*, v.102, n.173, 2000. p. 89

RALLINI, M.; PURI, I.; TORRE, L.; NATALI, M. Thermal and ablation properties of EPDM based heat shielding materials modified with density reducer fillers. *Composites Part A*, v. 112, p.71-80, 2018.

RAJI, M.; NEKHLAOU, S.; HASSANI, I. E. A.; ESSASSI, M. Utilization of volcanic amorphous aluminosilicate rocks (perlite) as alternative materials in lightweight composites. *Composites part B*, v. 165, p. 47-54, 2019.

REUTERS. Disponível em: <<https://www.reuters.com/article/us-eu-environment-plastics/eu-agrees-to-ban-throw-away-plastics-to-limit-ocean-pollution-idUSKBN1OI0ZF>>. Acesso em 04 jan 2019..

ROLÓN, B. G.; BELMAN-FLORES, JM.; GUTIÉRREZ, VM E. Design and Manufacture of a Fiber Pyro Expanded Perlite/Epoxy Composite for Thermal Insulation. *Internacional Journal of Advancements in Technology*, v. 8, 2017.

SAHRAEIAN, R.; ESFANDEH, M. Mechanical and morphological properties of LDPE/perlite nanocomposite films. *Polym Bull*, v.74, p. 1327-1341, 2017.

SAHRAEIAN, R.; ESFANDEH, M.; HASHEMI, S.A. Rheological, thermal and dynamic mechanical studies of the LDPE/perlite nanocomposites. *Polymers & Polymer Composites*, v. 21, nº.4, p.243-249, 2013.

SAHRAEIAN, R.; HASHEMI, S.A.; ESFANDEH, M.; GHASEMI, I. Preparation of nanocomposites based on LDPE/perlite: Mechanical and Morphological studies. *Polymers & Polymer Composites*. v. 20, nº.7, p.639-645, 2012.

SAHRAEIAN, R.; MOHAMMAD; DAVACHIB, M. S.; HEIDARI, B. S. The effect of nanoperlite and its silane treatment on thermal properties and degradation of polypropylene/nanoperlite nanocomposite films. *Composites part B*. v.162, p.103-111, 2019.

SHASTRI, D.; KIM, H. S. A new consolidation process for expanded perlite particles. *Construction and Building Materials*. v. 60, p. 1 – 7, 2014.

SALEH, A. N.; ATTAR, A. A.; AHMED, O. K.; MUSTAFÁ, S.S. Improving the thermal insulation and mechanical properties of concrete using nano-SiO₂ . *Results in Engineering*. v. 12, 2021.

SCIENCE ADVANCES. Disponível em: <
<http://science.sciencemag.org/content/358/6365/870>>. Acesso em 04 jan 2019.

SILBRICO CORPORATION: Ficha técnica Perlita SilCell 42.

SILVA, F. M. F. *Estudo de materiais de isolamento térmico inovadores*. 2013. 211 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto: FEUP, 2013.

SOLTANI, Z.; ZIAIE, F.; GHAFFARI, M.; BEIGZADEH, A. M. Effect of high energy electron beam (10 MeV) on specific heat capacity of low-density polyethylene/hydroxyapatite nano-composite. *Materials Science and Engineering: C*, v. 71, p. 791-796, 2017.

STUMPF, S. Novos rumos para o poliestireno no Brasil. *NEITEC – Núcleo de estudos Industriais e tecnológicos* <Disponível em: <https://neitec.com/industria-quimica/novos-rumos-para-o-poliestireno-no-brasil/>>. Acesso em: 08 jan 2019.

TA Instruments. *Como a tecnologia Tzero otimiza o desempenho do DSC Parte III: A medição da capacidade específica de calor.* Disponível em: <<https://www.tainstruments.com/?s=Tzero>>. Acesso em: 09 jul 2022.

TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química Nova*, v.24, n. 6, p. 8008-818, 2001.

TEKIN, N.; DINÇER, A.; DEMIRBAS, O.; ALKAN, M. Adsorption of cationic polyacrylamide (C-PAM) on expanded perlite. *Applied Clay Science*, v. 50, p. 125-129, 2010

XU, F.; PENG, C.; ZHU, J.; CHEN, J. Design and evaluation of polyester fiber and SBR latex compound-modified perlite mortar with rubber powder. *Construction and Building Materials*, v. 127, p. 751-761, 2016

WANG, G.; YU, D.; KELKAR, A. D.; ZHANG, L. Electrospun nanofiber: Emerging reinforcing filler in polymer matrix composite materials. *Progress in Polymer Science*, V.75, P. 73-107, 2017.

WON, J. P.; KANG, H.B.; LEE, S. J.; LEE, S. W.; KANG, J. W. Thermal characteristics of high-strength polymer-cement composites with lightweight aggregates and polypropylene fiber. *Construction and Building Materials*, 25, 3810-3819, 2011.