

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS  
*CAMPUS* POÇOS DE CALDAS

**BÁRBARA RODRIGUES MACEDO**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO EM MATRIZ  
POLIMÉRICA DE ABS UTILIZANDO ARGILA REFROTÁRIA PARA A  
RETARDANCIA DE CHAMA**

Poços de Caldas/MG  
2023

**BÁRBARA RODRIGUES MACEDO**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO EM MATRIZ  
POLIMÉRICA DE ABS UTILIZANDO ARGILA REFRAATÁRIA PARA A  
RETARDÂNCIA DE CHAMA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG) *campus* Poços de Caldas como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de concentração: Materiais e Compósitos Cerâmicos.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sylma Carvalho Maestrelli.

Coorientador: Prof. Dr. Juliano Marini

Poços de Caldas/MG

2023

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas  
Biblioteca Campus Poços de Caldas

Macedo, Bárbara Rodrigues.

Obtenção e caracterização de compósito em matriz polimérica de ABS utilizando argila refratária para a retardância de chama / Bárbara Rodrigues Macedo. - Poços de Caldas, MG, 2023.

111 f. : il. -

Orientador(a): Sylma Carvalho Maestrelli.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -  
Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2023.

Bibliografia.

1. Compósito. 2. ABS. 3. Argila refratária. 4. Flamabilidade. 5. UL 94. I.  
Maestrelli, Sylma Carvalho, orient. II. Título.

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO EM MATRIZ POLIMÉRICA DE ABS  
UTILIZANDO ARGILA REFRAATÁRIA PARA A RETARDÂNCIA DE CHAMA**

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovada em: 30 de janeiro de 2023

Profa. Dra. Sylma Carvalho Maestrelli  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Vera Lucia Arantes  
Instituição: Universidade de São Paulo

Profa. Dra. Rafaela Cristina Sanfelice  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas



Documento assinado eletronicamente por **Sylma Carvalho Maestrelli, Professor do Magistério Superior**, em 30/01/2023, às 17:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rafaela Cristina Sanfelice, Professor do Magistério Superior**, em 30/01/2023, às 17:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **VERA LUCIA ARANTES, Usuário Externo**, em 30/01/2023, às 17:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0879900** e o código CRC **388B6FDD**.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente à Deus por tudo que ele tem proporcionado a mim, por não me deixar desistir e por me conferir forças para que eu siga meu caminho rumo à realização dos meus sonhos.

À minha orientadora Professora Dra. Sylma Carvalho Maestrelli pela paciência, compreensão de minhas dificuldades, pelos conselhos, pela excelente supervisão e orientação e pelo auxílio em todo planejamento para elaboração do trabalho. Obrigada por me incentivar, confiar e acreditar no meu trabalho.

Ao professor Dr. Juliano Marini pelo fornecimento de informações, materiais e procedimentos para realização desta pesquisa. Obrigada também por todo apoio durante a minha estadia em São Carlos e por não medir esforços para me auxiliar até mesmo na distância.

Agradeço à UNIFAL-MG por ter sido a instituição que me acolheu e possibilitou inicialmente a realização desta pesquisa, ao DEMa-UFSCar por ter possibilitado a execução dos mais diversos experimentos para que esta pesquisa pudesse acontecer com excelência e ao meu colega Eduardo Cavalcante Tavares de Melo por todo apoio durante as atividades laboratoriais.

À minha família, em especial ao meu pai Divino e à minha mãe Inês, que mesmo distantes sempre estiveram ao meu lado, me apoiando, me incentivando a caminhar e me ensinando o valor do estudo, do esforço e do trabalho. Dedico mais esta conquista a vocês.

Por fim, aos meus irmãos, Saulo e Karla, por compartilharem seus conhecimentos, pelos conselhos, suporte e pelas dicas que tanto contribuíram para que eu pudesse seguir neste tão sonhado projeto.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

O desenvolvimento de compósitos revolucionou o mundo com relação à ciência e engenharia de materiais, buscando novos produtos que tenham melhor custo/benefício e cuidado com o meio ambiente. Polímeros apresentam grande limitação quanto à sua propriedade de inflamabilidade e uma potencial alternativa para melhorar essa característica é a inclusão de material cerâmico em uma matriz polimérica. A argila refratária é um material cerâmico abundante, possui baixo custo e suporta temperaturas bastante elevadas (acima de 1300°C), além de muitas vezes ser descartada do processo produtivo fabril e armazenada em galpões abertos por não apresentar plasticidade suficiente para fácil conformação. Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi a obtenção e caracterização de um compósito produzido em uma matriz polimérica de ABS (acrilonitrila butadieno estireno) utilizando como reforço argila refratária (AR), com intuito de otimizar a retardância de chama. Os compósitos foram inicialmente produzidos por mistura no estado fundido em pequena escala, variando-se o teor de AR em 2,5; 5; 7,5; 10; 15 e 20% em relação à massa de ABS/AR. ABS puro também foi processado nas mesmas condições para ser utilizado como material de referência. Os compósitos com melhor performance mecânica (determinados por análise estatística ANOVA) foram selecionados para que em uma segunda etapa fossem processados por extrusão e injeção. Assim, foram produzidos materiais com 0; 10, 15 e 20% de AR em relação à massa de ABS/AR. Análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), temperatura de deflexão térmica (HDT), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e ensaios de tração, flexão e impacto Izod foram realizados para caracterizar o ABS puro e os compósitos. As análises térmicas e mecânicas apontaram que a adição de AR na matriz polimérica não apresentou influência negativa nos compósitos produzidos, que tiveram uma temperatura de transição vítrea de aproximadamente 109°C, módulo de elasticidade e de flexão de até 3,52 GPa e 72,96 GPa, respectivamente. No ensaio de inflamabilidade foi mostrado que houve uma considerável redução em inflamabilidade do ABS (conforme norma UL 94), considerando que o compósito ABS/AR com 20% em massa de AR apresentou auto extinção de chama e os demais tiveram uma redução na velocidade de queima quando comparados ao material de referência (ABS puro), obtendo-se uma taxa de queima de 33,4 mm/min para a amostra com maior teor de AR. Desse modo,

observou-se que a utilização da AR em ABS apresentou uma inovação, trazendo resultados superiores àqueles encontrados em literatura, visto que foi possível uma maior incorporação de argila, mantendo-se boas propriedades mecânicas, estabilidade térmica e menor flamabilidade do compósito obtido.

**Palavras-chave:** compósito; ABS; argila refratária; flamabilidade; UL 94.

## ABSTRACT

The development of composites revolutionized the world with regard to materials science and engineering, seeking new products that are more cost-effective and care more for the environment. Polymers have a great limitation regarding their flammability property and a potential alternative to improve this characteristic is the inclusion of ceramic material in a polymer matrix. Refractory clay is an abundant ceramic material. It has a low cost and withstands very high temperatures (above 1300°C), in addition to being often discarded from the manufacturing process and stored in open warehouses as it does not have enough plasticity for easy conformation. Thus, the objective of this project is to obtain and characterize a composite produced in an ABS (Acrylonitrile butadiene styrene) polymer matrix using refractory clay (AR) as reinforcement, in order to optimize flame retardancy. Composites were produced by melt compounding in an internal mixer varying the mass content of RC in 0, 2.5, 5, 7.5, 10, 15 and 20 wt% regarding the mass of ABS/AR. Neat ABS was also processed under the same conditions in order to act as reference. The composites that presented better mechanical performance (determined by statistical analysis ANOVA) were selected so, in a second set of experiments they were processed by extrusion and injection molding. The composites were produced with RC mass ratio of 0, 10, 15 and 20% in the mass of ABS/AR. Thermogravimetric analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermal Deflection Temperature (HDT), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), tensile, flexural and Izod impact tests were performed to characterize the polymer itself and the composites. Thermal and mechanical analysis showed that the addition of RC in the polymer matrix did not have a negative influence on the composites produced, that had a glass transition temperature of approximately 109°C, elastic and flexural modulus of up to 3.52 GPa and 72.96 GPa, respectively. There was a good reduction in the ABS flammability (according to UL 94 tests), considering that the ABS/AR composite with 20wt% had faster self-extinguish properties and the other composites had a reduction in burning speed when compared to the reference material (neat ABS), obtaining a burning rate of 33.4 mm/min for the sample with the highest RC content. The use of RC in this research brought an innovation, with superior results from those found in the literature, considering that a greater incorporation of clay was possible, maintaining good mechanical properties, thermal stability and low flammability for the composites produced.

**Keywords:** composite; ABS; refractory clay; flammability; UL 94.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do ABS e seus monômeros .....	20
Figura 2 - Representação esquemática do ABS e suas fases .....	21
Figura 3 - DTG de uma amostra de ABS puro .....	22
Figura 4 - Efeito da fração de partículas na resistência mecânica a tração de compósitos com diferentes tamanhos de partículas.....	30
Figura 5 - Processo de queima .....	32
Figura 6 - Esquema de ação química no processo de retardância de chama.....	34
Figura 7 - Difratoograma de Raios X da argila refratária. As siglas correspondem à mineralogia encontrada na amostra: Mo (montmorilonita); M (muscovita); K (caulinita); Gb (gibbsita); Q (quartzo); Fk (feldspato potássico) .....	39
Figura 8 - Porcentagem de massa acumulada x versus diâmetro esférico equivalente (Distribuição do tamanho de partículas) .....	41
Figura 9 - Fluxograma da metodologia adotada na pesquisa .....	42
Figura 10 - Material processado no reômetro de torque prestes a ser retirado do equipamento.....	51
Figura 11 - Material após processamento no reômetro de torque.....	51
Figura 12 - Reogramas das amostras processadas no reômetro Haake (ABS e compósitos ABS/AR) .....	52
Figura 13 - Corpos de prova dos filmes .....	54
Figura 14 - Curvas DSC para o ABS e os Compósitos ABS/AR .....	55
Figura 15 - Curvas TG e DTG para a argila refratária .....	57
Figura 16 - Curva termogravimétrica para ABS, AR e seus compósitos .....	58
Figura 17 - Espectro FTIR para ABS e seus compósitos .....	61
Figura 18 - Box plot das médias de resistência à tração dos compósitos ABS/AR ..	65
Figura 19 - Curvas DSC para ABS e compósitos ABS/AR injetados para ensaio de tração e impacto/flexão .....	66
Figura 20 - Temperatura de deflexão térmica para ABS e compósitos ABS/AR .....	69
Figura 21 - Blox plot dos valores médios de temperatura de deflexão térmica .....	70
Figura 22 - Box plots dos valores médios de tensão de ruptura para ABS e os compósitos ABS/AR .....	71
Figura 23 - Box plots dos valores médios de deformação de ruptura para ABS e os compósitos ABS/AR .....	72

Figura 24 - Box plots dos valores médios de módulo de elasticidade para ABS e os compósitos ABS/AR .....	73
Figura 25 - Resistência ao impacto para ABS e compósitos ABS/AR.....	73
Figura 26 - Box plot da resistência ao impacto média para ABS e compósitos ABS/AR .....	74
Figura 27 - Propriedades de flexão para ABS e compósitos ABS/AR para resistência à flexão e módulo de flexão.....	75
Figura 28 - Box plots dos valores médios de flexão para ABS e compósitos ABS/AR para resistência à flexão e módulo de flexão .....	76
Figura 29 - Compósito ABS-20AR durante e após a queima no ensaio de flamabilidade UL94V .....	80
Figura 30 - Compósito ABS-20AR após e antes ensaio de flamabilidade UL94V .....	81
Figura 31 - Velocidade de queima dos compósitos ABS/AR injetados .....	82
Figura 32 - Compósito ABS-20AR durante e após o ensaio de flamabilidade UL94HB .....	83
Figura 33 - Espectro FTIR para ABS e compósitos ABS/AR após etapa de injeção.....	84
Figura 34 - Análise de FTIR para amostras de ABS-20AR antes e após a queima do ensaio de flamabilidade.....	84
Figura 35 - Curvas TG e DTG para ABS não injetados.....	96
Figura 36 - Curvas TG e DTG para ABS-2,5AR não injetados.....	96
Figura 37 - Curvas TG e DTG para ABS-5AR não injetados .....	97
Figura 38 - Curvas TG e DTG para ABS-7,5AR não injetados.....	97
Figura 39 - Curvas TG e DTG para ABS-10AR não injetados .....	98
Figura 40 - Curvas TG e DTG para ABS-15AR não injetados .....	98
Figura 41 - Curvas TG e DTG para ABS injetado .....	99
Figura 42 - Curvas TG e DTG para ABS-10AR injetado .....	99
Figura 43 - Curvas TG e DTG para ABS-15AR injetado .....	100
Figura 44 - Curvas TG e DTG para ABS-20AR injetado .....	100
Figura 45 - Curvas $\sigma \times \epsilon$ para ABS não injetado.....	101
Figura 46 - Curvas $\sigma \times \epsilon$ para o compósito ABS-2,5AR não injetado .....	101
Figura 47 - Curvas $\sigma \times \epsilon$ para o compósito ABS-5AR não injetado .....	102
Figura 48 - Curvas $\sigma \times \epsilon$ para o compósito ABS-7,5AR não injetado .....	102
Figura 49 - Curvas $\sigma \times \epsilon$ para o compósito ABS-10AR não injetado .....	103
Figura 50 - Curvas $\sigma \times \epsilon$ para o compósito ABS-15AR não injetado .....	103

Figura 51 - Curvas $\sigma \times \epsilon$ para o compósito ABS injetado .....	104
Figura 52 - Curvas $\sigma \times \epsilon$ para o compósito ABS-10AR injetado .....	104
Figura 53 - Curvas $\sigma \times \epsilon$ para o compósito ABS-15AR injetado .....	105
Figura 54 - Curvas $\sigma \times \epsilon$ para o compósito ABS-20AR injetado .....	105
Figura 55 - Análise estatística ANOVA e teste Tukey para escolha das composições não injetadas com melhor desempenho mecânico .....	106
Figura 56 - ANOVA para temperatura de deflexão térmica dos materiais injetados	107
Figura 57 - ANOVA para resistência à tração dos materiais injetados.....	107
Figura 58 - ANOVA para deformação sob tração dos materiais injetados .....	108
Figura 59 - ANOVA para módulo de elasticidade dos materiais injetados .....	109
Figura 60 - ANOVA para resistência ao impacto dos materiais injetados .....	110
Figura 61 - ANOVA para resistência à flexão dos materiais injetados .....	111
Figura 62 - ANOVA para módulo de flexão dos materiais injetados.....	111

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do ABS.....	23
Tabela 2 - Características diagnósticas do grupo de argilominerais caulinita .....	27
Tabela 3 - Exemplos de retardantes de chama.....	35
Tabela 4 - Análise química da argila AR .....	39
Tabela 5 - Análise granulométrica da AR .....	40
Tabela 6 - Códigos utilizados na identificação de cada composição investigada.....	43
Tabela 7 - Valores medidos e adotados para a produção dos compósitos e da amostra utilizada para referência .....	50
Tabela 8 - Dados de temperatura e torque das amostras aos 5 minutos de processamento .....	53
Tabela 9 - Valor de Tg encontrado para as amostras .....	55
Tabela 10 - Temperatura de início e fim de decomposição (Tonset e Tendset), Temperatura de pico de decomposição (Tpico) e resíduo para ABS e compósitos ABS/AR .....	59
Tabela 11 - Valores médios das propriedades mecânicas de ABS e ABS/AR.....	60
Tabela 12 - Parâmetros da ANOVA para resposta dos compósitos sob tração .....	62
Tabela 13 - Resultados da ANOVA para o teste de tração .....	63
Tabela 14 - Teste Tukey com especificação das composições diferentes entre si ...	64
Tabela 15 - Dados obtidos por DSC dos corpos de prova injetados para ensaios de impacto e tração .....	67
Tabela 16 - Temperatura de início (Tonset) e fim (Tendset) de decomposição e temperatura de pico de decomposição (Tpico) ABS e os compósitos ABS/AR .....	68
Tabela 17 - Valores médios das propriedades mecânicas de tração de ABS e ABS/AR .....	70
Tabela 18 - Compilação dos resultados dos ensaios mecânicos para o ABS e compósitos ABS/AR injetados .....	77
Tabela 19 - Compilação dos resultados dos ensaios mecânicos que apresentaram valores estatisticamente iguais ou distintos no teste Tukey .....	78
Tabela 20 - Comportamento da queima e classificação conforme normal UL94V ....	79
Tabela 21 - Tempo e taxa de queima linear do ABS e seus compósitos .....	82

## LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>ABS</b>	Acrilonitrila-Butadieno-Estireno
<b>ABS/AR</b>	Compósito na matriz de ABS com reforço de Argila Refratária
<b>ABS/MMT</b>	Compósito na matriz de ABS com reforço de Montmorilonita
<b>AN</b>	Acrilonitrila
<b>ANOVA</b>	Análise de variância
<b>AR</b>	Argila Refratária
<b>CTC</b>	Capacidade de Troca de Cátions
<b>DSC</b>	Calorimetria Exploratória Diferencial
<b>FTIR</b>	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
<b>HDT</b>	Temperatura de Deflexão Térmica
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>MMT</b>	Montmorilonita
<b>PB</b>	(Poli)Butadieno
<b>PLA/AR</b>	Compósito na matriz de poli(ácido láctico) com reforço de AR
<b>PS</b>	Poliestireno
<b>S</b>	Estireno
<b>SABIC</b>	Saudi Basic Industries Corp
<b>SAN</b>	Estireno-Acrilonitrilo
<b>TG</b>	Termogravimetria
<b>TGA</b>	Análise Termogravimétrica
<b>UL 94</b>	Norma 94 do <i>Underwrites Laboratories</i>
<b>UL 94 HB</b>	Vertente da norma UL 94 para corpo de prova preso horizontalmente.
<b>UL 94 V</b>	Vertente da norma UL 94 para corpo de prova preso verticalmente

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>18</b>
<b>3</b>	<b>JUSTIFICATIVAS .....</b>	<b>19</b>
<b>4</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>20</b>
4.1	ABS.....	20
4.2	ARGILA REFROTÁRIA .....	24
4.3	COMPÓSITOS.....	27
4.3.1	<i>Compósitos Poliméricos .....</i>	<i>28</i>
4.3.2	<i>Adesão matriz-reforço .....</i>	<i>29</i>
4.4	RETARDÂNCIA DE CHAMA.....	31
4.4.1	<i>Agentes Retardantes de Chama .....</i>	<i>34</i>
4.5	COMPÓSITOS ABS/CARGAS CERÂMICAS.....	36
<b>5</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>38</b>
5.1	MATERIAIS .....	38
5.1.1	<i>Caracterização prévia da AR.....</i>	<i>38</i>
5.2	METODOLOGIA.....	41
5.3	PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS ANTES DA ETAPA DE INJEÇÃO .....	43
5.4	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS E DOS COMPÓSITOS ANTES DA ETAPA DE INJEÇÃO .....	44
5.5	PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS INJETADOS .....	45
5.6	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS INJETADOS .....	47
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>50</b>
6.1	MATÉRIAS PRIMAS E COMPÓSITOS ANTES DA ETAPA DE INJEÇÃO..	50
6.1.1	<i>Obtenção dos compósitos ABS/AR.....</i>	<i>50</i>
6.1.2	<i>Análise Térmica.....</i>	<i>54</i>
6.1.3	<i>Caracterização mecânica do ABS e compósitos ABS/AR.....</i>	<i>59</i>
6.1.5	<i>Análise estatística ANOVA para escolha das composições .....</i>	<i>62</i>
6.2	COMPÓSITOS INJETADOS .....	65
6.2.1	<i>Obtenção dos compósitos ABS/AR.....</i>	<i>65</i>
6.2.2	<i>Análise Térmica.....</i>	<i>66</i>
6.2.3	<i>Análise da Temperatura de Deflexão Térmica (HDT).....</i>	<i>69</i>

6.2.4	<i>Caracterização mecânica dos compósitos ABS/AR</i> .....	70
6.2.5	<i>Compilação dos resultados dos ensaios mecânicos</i> .....	77
6.2.6	<i>Ensaio de inflamabilidade para os compósitos ABS/AR</i> .....	78
7	<b>CONCLUSÕES</b> .....	86
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	88
	<b>ANEXO A – INFORMAÇÕES SOBRE O POLÍMERO ABS.</b> ....	94
	<b>APÊNDICE A - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS E CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DERIVADAS PARA ABS E COMPÓSITOS ABS/AR.</b> .....	96
	<b>APÊNDICE B – CURVAS TENSÃO VERSUS DEFORMAÇÃO PARA ABS E COMPÓSITOS.</b> .....	101
	<b>APÊNDICE C – RESULTADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA ANOVA.</b> ..	106

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os polímeros estão se tornando essenciais no desenvolvimento de novos produtos e na inovação dos já existentes, contribuindo para o crescimento da economia e sociedade. Assim, o consumo de materiais poliméricos cresceu muito nas últimas décadas e com isso, uma grande quantidade de resíduos foi gerada devido ao descarte de materiais provenientes de fonte não renováveis. Lesaffre *et al.* (2016), estimam que o consumo de tais materiais continue crescendo para cerca de 1 milhão kt/ano até o ano de 2100. De acordo com a empresa Mordor Intelligence (2021), prevê-se que o mercado da resina polimérica acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) registre uma taxa de crescimento composta de mais de 4% durante o período de previsão (2021-2026).

Nos automóveis, por exemplo, muitos componentes metálicos estão sendo substituídos por alumínio ou polímeros, com intuito de reduzir o peso final do veículo além de diminuir as emissões de gases na atmosfera (ANFAVEA, 2014). Dentre os polímeros amplamente usados no setor destaca-se o ABS. Cordebello (2003) afirma que cerca de 10% de um veículo produzido nas indústrias automobilísticas europeias são constituídos de materiais plásticos ou termoplásticos. De todo esse material utilizado cerca de 14% são de ABS.

Segundo um dos maiores fabricantes da resina termoplástica de Acrilonitrila-Butadieno-Estireno (ABS) no mundo, a Saudi Basic Industries Corp – SABIC (2020), esse polímero oferece uma ótima estética, tenacidade, estabilidade dimensional, cor e resistência a arranhões, sendo um excelente material de engenharia.

Uma das maiores aplicações do polímero ABS é no setor automotivo.

Esse polímero possui várias propriedades atrativas como baixo custo, boa processabilidade e insensibilidade ao entalhe, porém ele apresenta algumas limitações, como baixa estabilidade térmicas, pouca resistência às chamas e baixa resistência química (TJONG; MENG, 2000).

Segundo Cavani (2008), o ABS é um dos polímeros que apresenta maior velocidade de queima, o que limita bastante suas aplicações. Por esse fato, a busca por um compósito que tenha melhores propriedades de flamabilidade é tão relevante.

A argila refratária destaca-se por suportar altas temperaturas, como o seu próprio nome sugere. De acordo com Maestrelli *et al.* (2013), essa argila é abundante na região de Poços de Caldas (MG), apresenta baixa plasticidade e exatamente por

esse motivo, não é utilizada no processo fabril, devido à sua dificuldade de conformação.

De acordo com Félix (2010), entre as cerâmicas utilizadas como retardante de chama na formação de compósitos em matrizes poliméricas, a mais usada é a argila montmorilonita, que apresenta alta plasticidade. Contudo, segundo Galvan (2012) essa argila diminui a flamabilidade do polímero mas piora certas propriedades do mesmo, como a sua resistência ao impacto e a estabilidade térmica da matriz.

Dessa forma, esse projeto estuda a hipótese de que argila refratária seja uma ótima cerâmica para a formação de um compósito em matriz polimérica de ABS, visto que além de sua refratariedade ela possui baixa plasticidade, retendo pouca água em sua estrutura (fato muito importante no que se refere à sua compatibilidade com o polímero na formação de um compósito), baixo custo e é um subproduto de uma indústria, dando um viés sustentável para essa pesquisa.

Assim, esse projeto visou a obtenção e caracterização dos compósitos em matriz polimérica de ABS utilizando argila refratária como reforço, com intuito de melhorar a retardância de chama do polímero citado. Para isso, as amostras foram produzidas com diferentes teores de argila refratária, processadas por extrusão e injeção, e analisadas química, térmica e mecanicamente.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo geral desse projeto foi a obtenção e caracterização de um compósito produzido em uma matriz polimérica de ABS utilizando argila refratária como reforço, com intuito de otimizar a retardância de chama.

Os objetivos específicos para cada etapa desse trabalho foram:

- a) determinar o melhor método de produção para esse compósito visando uma maior interação matriz/reforço;
- b) produzir esse compósito em diferentes concentrações mássicas de argila refratária, visando identificar as melhores composições com relação às propriedades finais do compósito, sem prejudicar as propriedades do polímero ABS individual;
- c) caracterizar termicamente (através de ensaios de DSC e TGA), quimicamente (por ensaios de espectroscopia no infravermelho - FTIR) e mecanicamente os compósitos obtidos, comparando os resultados com o polímero puro;
- d) realizar ensaios de flamabilidade nos materiais desenvolvidos a fim de analisar a retardância de chama, comparando os resultados com as normas vigentes.

### 3 JUSTIFICATIVAS

A região de Poços de Caldas (MG) é rica em argilas refratárias. Essas argilas normalmente possuem baixa plasticidade, o que dificulta sua utilização no processo produtivo, devido à menor facilidade de conformação de peças cerâmicas. Assim, essa argila é depositada em galpões da cidade e até mesmo a céu aberto, o que gera custos para a empresa. Dessa forma, buscar uma nova aplicação para esse material contribui com o meio ambiente e sustentabilidade.

O polímero ABS tem limitação de uso devido à sua alta inflamabilidade. Compósitos de uma matriz polimérica constituída de ABS e argila refratária, podem apresentar uma significativa retardância de chama. Segundo Rabelo (2020), até o momento de sua publicação, nenhum estudo foi encontrado na literatura utilizando esse tipo específico de argila como agente retardante de chama; sendo assim, o projeto é de grande relevância científica.

A escolha da cerâmica refratária para o desenvolvimento desse compósito envolve tanto a questão ambiental quanto econômica, visto que ela não possui um alto valor agregado. Dessa forma, partindo-se da confirmação da hipótese de que essa argila específica melhora as propriedades antichama do ABS, sem prejudicar suas outras propriedades, além de aumentar a aplicabilidade do material também contribuirá para a redução de seu custo.

O polímero e a argila supracitados foram fornecidos por indústrias do ramo, contribuindo para a viabilidade técnica desse projeto. A argila foi fornecida pela empresa Togni S/A Materiais Refratários, localizada na cidade de Poços de Caldas (MG), enquanto o polímero (ABS) foi fornecido pela empresa Saudi Basic Industries Corp (SABIC), uma multinacional com sede na Arábia Saudita. A produção e análise dos compósitos foram feitas nos laboratórios da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG) em Poços de Caldas (MG) em parceria com a Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), nos laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), campus de São Carlos (SP).

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

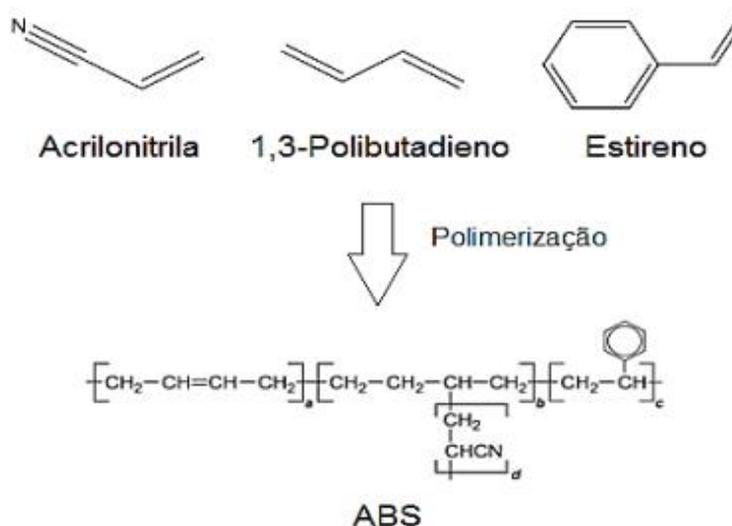
### 4.1. ABS (Acrilonitrila-Butadieno-Estireno)

O ABS é um dos termoplásticos mais importantes entre aqueles reforçados com borracha. Ele é um material amorfo obtido através da copolimerização da acrilonitrila, butadieno e estireno. Possui várias propriedades interessantes como baixo custo, boa processabilidade e insensibilidade ao entalhe, porém ainda tem grandes limitações com relação à estabilidade térmica, resistências à propagação e extinção de chamas e resistência química (TJONG; MENG, 2000).

O Acrilonitrila-Butadieno-Estireno (ABS) é um terpolímero, ou seja, um polímero na qual a cadeia principal é constituída por três diferentes meros. A estrutura química do ABS é formada por uma cadeia de homopolibutadieno enxertada com um copolímero de estireno-acrilonitrila (CANEVAROLO, 2002).

De acordo com Bergamini (2015), alguns autores consideram o ABS como uma blenda polimérica por ele ser um sistema de duas fases na qual o estireno-acrilonitrilo (SAN) é uma fase contínua e o (poli)butadieno (PB) é uma fase dispersa. Ainda afirma que a compatibilidade entre as duas fases é garantida pela enxertia da fase SAN na superfície do butadieno. A Figura 1 mostra a estrutura química básica do ABS e seus monômeros constituintes.

Figura 1 - Estrutura química do ABS e seus monômeros

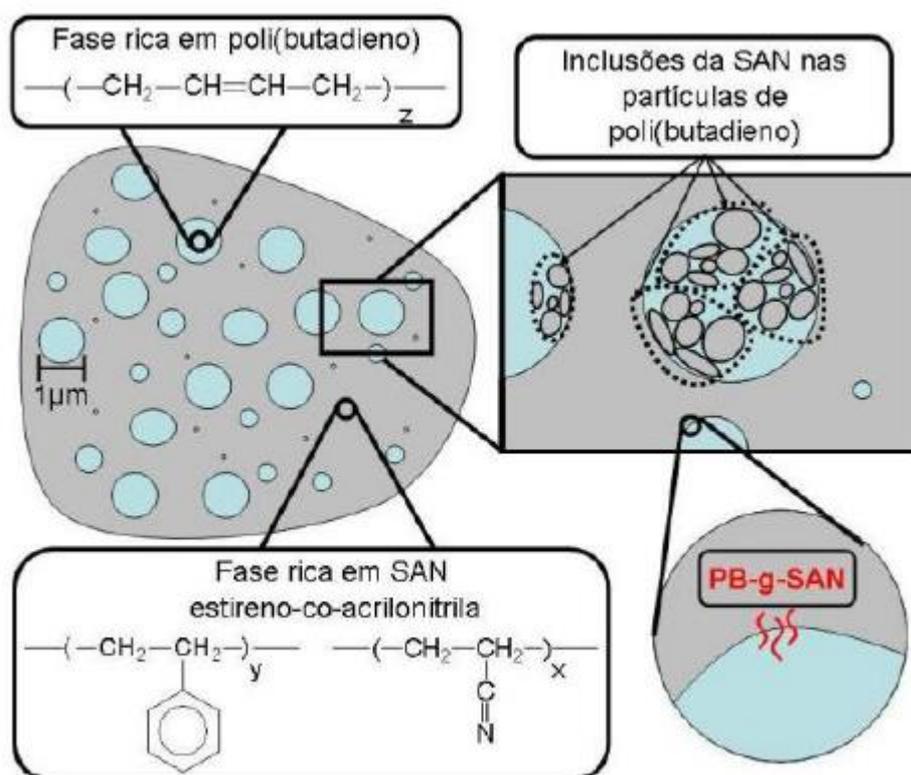


Fonte: Cordova (2018, p.79).

Cada um dos monômeros contribuem com diferentes características para a resina de ABS. O estireno (S) confere à resina a fácil processabilidade e rigidez; a acrilonitrila (AN) contribui com resistência química; já o butadieno leva a resistência ao impacto (GALVAN, 2012).

De acordo com Wiebeck e Harada (2005), o ABS é formado tipicamente por aproximadamente 20% de elastômero (que lhe confere resistência ao impacto e alongamento), 25% de acrilonitrila (que contribui para a resistência térmica e química) e 55% de estireno (que traz brilho, tenacidade e moldabilidade), podendo essas porcentagens variar de acordo com a aplicação. A morfologia do ABS pode ser melhor entendida na Figura 2. A cor azul representa a fase dispersa de poli(butadieno) e a cor cinza representa o SAN (fase contínua e inclusões nas partículas de poli(butadieno)).

Figura 2 - Representação esquemática do ABS e suas fases



Fonte: Cardinali (2011, p. 6).

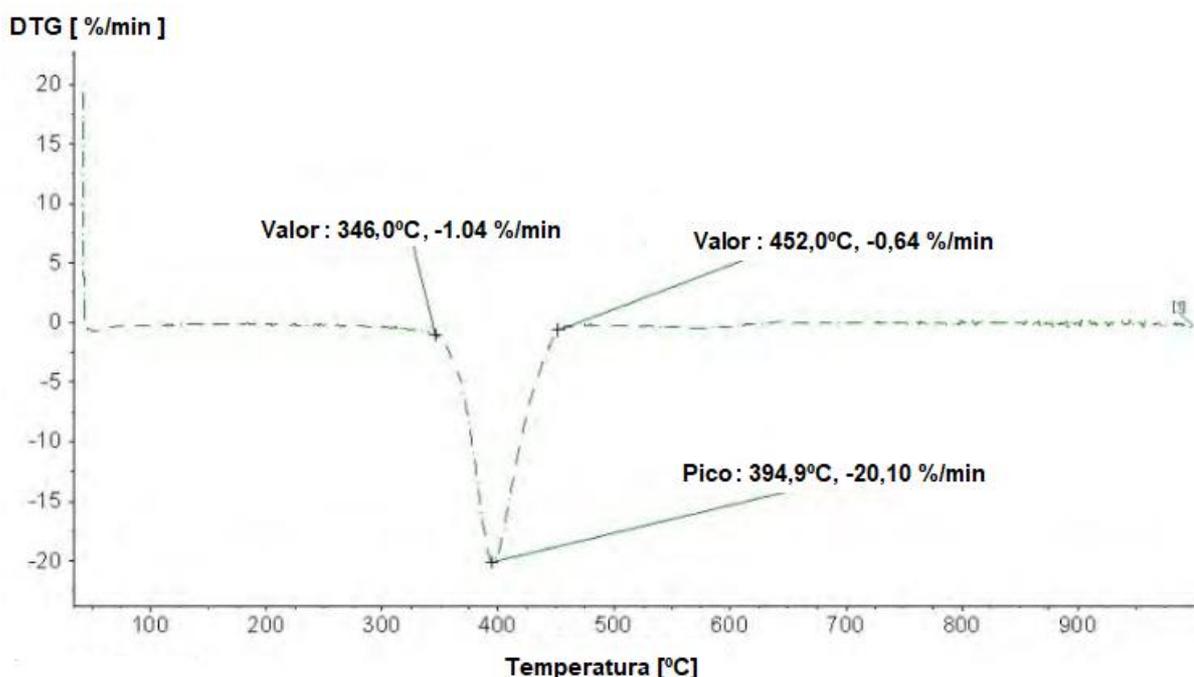
Suas características como fácil processamento, brilho, resistência química e reciclabilidade são semelhantes às do poliestireno (PS), porém ele contém nitrogênio. O ABS é um termoplástico que incendeia e tem cor de chama amarela com base azul.

Quanto à queima, ele apresenta muita fuligem, carboniza, amolece, escorre, suas gotas caem e ele continua a queimar (CANEVAROLO, 2002).

Com relação à degradação, a fase borrachosa do ABS é afetada em temperatura de processamento acima de 280°C e a partir de 300°C começa a sua decomposição (MAUL *et al.*, 2002).

No estudo de Martins *et al.* (2013) foi observado que a temperatura de decomposição do ABS puro inicia-se em 346°C, com pico de 395°C e temperatura final de decomposição térmica a 452°C, conforme ilustrado na Figura 3. A temperatura de transição vítrea encontrada para o ABS nessa pesquisa foi de 108°C e a sua velocidade de queima foi de 45 mm/min.

Figura 3 - DTG de uma amostra de ABS puro



Fonte: Adaptado de Martins *et al.* (2013, p. 330).

O ABS possui baixa resistência ao envelhecimento natural sob radiação solar e baixa resistência a temperaturas elevadas. Isso acontece devido a susceptibilidade a degradação termo-oxidativa e foto-oxidativa das duplas ligações presentes na cadeia do componente de polibutadieno. Assim, a fase mais suscetível à degradação é a elastomérica (polibutadieno), sendo facilmente constatada devido à queda de resistência ao impacto e aumento do módulo de elasticidade, o que significa que o polímero pode estar perdendo sua elasticidade. A causa disso é a formação de

ramificações ou reticulações da borracha, o que reduz sua mobilidade molecular (KLEIN, 2009).

Para constatar a degradação do ABS, diversas pesquisas utilizam técnicas que permitem sua visualização. Normalmente utilizam principalmente técnicas espectroscópicas como FTIR e térmicas como a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), visto que basicamente procuram alguma alteração atrelada a fase elastomérica (BOLDIZAR; MOLLER, 2003).

Em seu estudo, Lustosa et. al. (2020) caracterizaram o ABS sob o ponto de vista termomecânico e determinaram a sua Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) em aproximadamente 69°C, a partir do uso da norma ASTM D-648. Esse valor corresponde à temperatura em que ocorre uma deflexão de 25 mm, sob um carregamento constante de 0,455 MPa ou 1,82 MPa. Nesse mesmo trabalho foi identificado que o ABS possuía uma densidade de 1,03 g/cm<sup>3</sup>.

Segundo Cavani (2008), o ABS é um dos materiais poliméricos que apresenta maior velocidade de queima, com relação ao teste de queima horizontal UL 94HB. A Tabela 1 mostra algumas propriedades do ABS quantificadas e encontradas na literatura.

Tabela 1 - Propriedades do ABS

<b>Propriedade</b>	<b>Valor (unidade)</b>
Densidade	1,01 a 1,09 (g/cm <sup>3</sup> )
Resistência ao impacto Izod	144 a 566 (J/m)
Coeficiente de fricção	0,30
Dureza Rockwell	93 a 115
Tensão de ruptura	0,1 a 113 (MPa)
Módulo à flexão	1650 a 3110 (MPa)
Temperatura de fusão	175 (°C)
Temperatura de transição vítrea	Fase PB: -73 (°C) Matriz SAN: 109 (°C)
Estrutura	Amorfo
Preço	6,80 (R\$/Kg)

Fonte: Adaptado de Hirayama (2015); Pinto (2012); Piramidal (2016); Roda (2014).

Cândido (2011) afirma que as melhores técnicas de processamento para o ABS

são a extrusão e a moldagem por injeção, visto que utilizam altas temperaturas e taxas de cisalhamento. De acordo com Bergamini (2015), o ABS em grânulos normalmente é utilizado em processos de injeção pois apresenta fácil processabilidade e boa resistência mecânica. Por ser um termoplástico, além de ter baixo custo o ABS é altamente reciclável, sendo assim um produto de grande viabilidade e relevância tecnológica (LIU, 1976 *apud* CORDOVA, 2018).

O copolímero ABS é bastante utilizado como material estrutural e suas principais aplicações são na indústria automotiva, em eletrodomésticos, telecomunicação, tecnologia da informação e também artigos esportivos (MAUL *et al.*, 2002).

O ABS foi o plástico de engenharia com alto desempenho que obteve maior consumo no mundo em 2002, sendo 43% do total de plásticos consumidos. Sua principal aplicação é no setor automotivo, seguido do setor elétrico e eletrônico e de eletrodomésticos, além de outras diversas outras aplicações, como já citado anteriormente (PLATT, 2003). Em 2019, a Associação Brasileira da Indústria do Plástico, cita que o ABS corresponde a 19,6% do consumo de plásticos de engenharia no Brasil.

O mercado mundial foi impactado negativamente pela pandemia da COVID-19 em 2020 e a produção automotiva sofreu um declínio de aproximadamente 30% no terceiro trimestre de 2020, em comparação com a produção do terceiro trimestre de 2019. Por outro lado, a demanda por produtos eletrônicos (como *notebooks* e celulares) tem aumentado devido a possibilidade para trabalho em casa e a nova modalidade de aulas *on-line*, impactando assim a demanda por resina ABS. Contudo, é esperado um crescimento contínuo no setor de transportes e o aumento da venda de automóveis com menor peso e emissão de carbono reduzida, fato que impulsiona o mercado de resina ABS entre 2023 e 2026. Na região Ásia-Pacífico, o mercado de ABS testemunhou um rápido crescimento na substituição de plásticos tradicionais por ABS no setor automotivo, de acordo com a pesquisa realizada pela empresa Mordor Intelligence, em 2022.

#### 4.2. ARGILA REFRAATÁRIA

De acordo com Santos (1975), os materiais de ocorrência natural, geralmente cristalinos e que apresentam em sua constituição argilominerais, minerais residuais, matéria orgânica e sais solúveis, são conhecidos como argila. Ela possui uma textura

terrosa e em contato com água adquire certa plasticidade, de um modo geral. Normalmente, esse material apresenta particulados com dimensões da ordem de micrômetros (no geral inferior a 2  $\mu\text{m}$ ),

As argilas são materiais cujas propriedades dependem da sua formação geológica e da localização da extração. De modo geral, observa-se grande complexidade e variabilidade composicional em argilas extraídas de jazidas distintas, em decorrência de suas características e particularidades geológicas (SILVA *et al.*, 2018).

As diferentes características das argilas, como por exemplo, o modo como as lamelas dos argilominerais estão organizadas, os elementos químicos e/ou moléculas de água entre as camadas, são determinantes em suas propriedades subsequentes (Deer *et al.*, 2013).

Segundo o Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS, 2018), conforme suas propriedades, cada tipo de argila possui uma aplicação principal: as argilas comuns são utilizadas em cerâmicas de alvenaria, as argilas plásticas em louças e cerâmicas de revestimento e as argilas refratárias em tijolos refratários, fornos e demais equipamentos industriais, por exemplo. As argilas refratárias são genericamente definidas como aquelas que possuem ponto de fusão elevado (acima de 600 °C) e que, por isso, são utilizadas para a confecção de materiais industriais caracterizados pela alta resistência térmica.

As argilas possuem diferentes classificações de acordo com seu modo de ocorrência, composição mineralógica e seu uso tecnológico final, tais como argilas plásticas (*ball clays*), caulins, argilas refratárias (*fire clays*), *flint-clays*, terras fuller e bentonita (BRANCO, 2014; SANTOS, 1975). Os argilominerais cristalinos presentes na argila também podem ser classificados em duas classes diferentes:

- a) silicatos cristalinos de estrutura lamelar, de acordo com o número de camadas tetraédricas de  $\text{SiO}_4$  e octaédricas de hidróxidos, que ainda pode ser subdivididos em: difórmicos (caulinita e septeclorita), trifórmicos (montmorilonita, vermiculita e micas hidratadas) e tetrafórmicos (cloritas ferro-alumínio-magnesianas);
- b) silicatos cristalinos de estrutura fibrosa, que possui somente os argilominerais sepiolita e paligorsquita (SANTOS, 1975).

Segundo Morales *et al.* (2006), as argilas possuem morfologia cristalina, são

compostas por camadas estruturais constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica e octaédricas de hidróxido de alumínio, sendo assim, unidas por átomos de oxigênio presentes nessas folhas.

Essas argilas são compostas por silicatos hidratados de alumínio e geralmente possuem em sua composição variado teor de ferro, metais alcalinos e alcalinos terrosos, e são formadas a partir de intemperismo (químico, físico e/ou biológico), ação hidrotermal ou ainda pela deposição de sedimentos: fluviais, marinhos ou lacustres (BURST, 1991; SANTOS, 1975).

A argila refratária estudada no presente projeto é um material que deve suportar altas temperaturas sem fundir ou sofrer deformação. Por isso o nome refratário, pois ela costuma suportar temperaturas acima de 1300°C, podendo variar de acordo com a aplicação desejada (BRANCO, 2014; SANTOS, 1975; VICENZI; KONZEN; BERGMANN, 1999).

De acordo com a Associação Brasileira de Cerâmica (ABCERAM, 2018), os produtos refratários podem ser classificados quanto a matéria-prima ou componente químico principal em: sílica, sílico-aluminoso, aluminoso, mulita, magnesianocromítico, cromítico-magnésiano, carbetos de silício, grafita, carbono, zircônia, zirconita, espinélio e outros. A propriedade refratária dessas argilas está diretamente relacionada com os tipos de argilominerais presentes, à quantidade de impurezas e ao teor de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Por isso, quanto mais enriquecida em minerais do grupo da caulinita (espécies essencialmente constituídas por sílica –  $\text{SiO}_2$  e hidróxido de alumínio) e mais puras (sem a presença de outros minerais ou matéria orgânica), maior é o ponto de fusão e maior será a resistência térmica dos materiais produzidos.

Em Poços de Caldas (MG), há um dos maiores corpos ígneos alcalinos do mundo com aproximadamente 800 km<sup>2</sup> de área superficial. As argilas refratárias dessa região estão ligadas à formação dos depósitos de bauxita, sendo ambos produtos da alteração de nefelina, sienitos, fonolitos e tinguaítos, que constituem esse Complexo Alcalino. Esse corpo é resultado da manifestação de um grande volume de magma que atravessou a crosta continental brasileira no Cretáceo Superior, no contexto da tectônica extensional relacionada com a quebra do supercontinente Pangea e desenvolvimento da crosta oceânica do Atlântico (VICTORIA, 2018).

A argila supracitada possui em sua composição grande quantidade de alumina e geralmente é de origem caulinitica ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), e é exatamente a proporção

entre sílica e alumina quem determinará a sua refratariedade. Poços de Caldas (MG) e Sacramento (MG) estão entre as cidades que possuem os principais jazimentos dessas argilas no Brasil, assim como algumas cidades de Minas Gerais, São Paulo, Paraná e Santa Catarina (MENEZES; BITTENCOURT, 1966 *apud* SANTOS, 1975). Silva *et al.* (2018) identificaram a presença de uma argila no norte do Brasil constituída por caulinita, quartzo, mica e esmectita, adequada para o uso de refratários densos. Segundo Coelho (2014), as argilas refratárias do triângulo mineiro são caulins esbranquiçados residuais, que pode conter tons amarelados a depender da presença de óxidos de ferro ( $Fe_2O_3$ ) e são majoritariamente compostas por caulinita e gibsita, havendo tipos que atingem até 70% de  $Al_2O_3$ . A tabela 2 mostra algumas características das argilas do grupo caulinita.

Tabela 2 - Características diagnósticas do grupo de argilominerais caulinita

<b>Características da Caulinita</b>	
Fórmula Geral	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Espécies Minerais	Caulinita, Halosita, Dickita, Nacrita
Íon principal na camada interlamelar	Inexistente
Água na camada interlamelar	Somente na espécie halosita
Origem	Decomposição de rochas ácidas, ricas em feldspato; ação hidrotermal

Fonte: Adaptado de Deer *et al.* (2013).

Logo, essa argila refratária não apresenta significativa plasticidade devido à presença de quartzo, perdendo assim sua capacidade de moldabilidade ou conformação, e inviabilizando sua aplicação como matéria-prima refratária. Por isso, muitas vezes esse material não é utilizado pelo setor fabril e acaba sendo armazenado em galpões ou a céu aberto, gerando custos para a indústria e tornando-se um passivo ambiental (MAESTRELLI *et al.*, 2013).

#### 4.3. COMPÓSITOS

Compósito é “qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades” (CALLISTER, 2002, p. 359).

Para Chawla (1987), além de ser uma associação de materiais em busca de uma performance melhor, o compósito deve: ser composto de dois ou mais materiais diferentes (física e/ou quimicamente) que possuam uma interface de separação; ser suscetível a manufatura (com exceção dos materiais naturais); e ter propriedades que não são encontradas em um material individual, daqueles que deram-lhe origem. Para Silva (2014, p. 11) “os compósitos compreendem uma classe de materiais que a cada dia ganha mais importância tecnológica e sua preparação visa imprimir melhores propriedades aos materiais”.

O compósito é dividido em duas fases: a matriz, que pode ser cerâmica, polimérica ou metálica; e a fase dispersa, podendo assumir a forma de fibras ou partículas que servem como carga. A matriz normalmente é o material contínuo presente em maior quantidade e que envolve a fase dispersa. A geometria dessa fase dispersa, sua distribuição, orientação e também a compatibilidade interfacial entre os constituintes da mistura, definem as propriedades do compósito (NETO; CARVALHO; ARAÚJO, 2007).

Portanto, como Chawla (2012) diz, há uma região denominada interface entre os materiais do compósito. Ela corresponde à superfície bidimensional de ligação entre uma matriz e seu reforço, na qual pode ocorrer descontinuidades pontuais ou graduais, além de exibir diferentes propriedades, de acordo com o material utilizado.

Então, a adesão de um material ao outro está diretamente relacionada ao estabelecimento de interações que podem ser do tipo: ligações covalentes, forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e interação eletrostáticas. Dessa forma, a origem destas interações está associada à afinidade química entre a matriz e a fase dispersa (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013).

Portanto, é de extrema relevância conhecer as propriedades químicas e físicas dos diferentes materiais que serão unidos, para estabelecer uma perfeita interação matriz/reforço (NETO; CARVALHO; ARAÚJO, 2007).

#### **4.3.1. Compósitos Poliméricos**

Os compósitos poliméricos estão crescendo cada vez mais desde a década de 60, principalmente com aplicação nas áreas aeroespacial, aeronáutica, automobilística e civil (FÊLIX, 2010). Eles podem ser de matrizes de termoplásticos ou termofixos e uma das diferenças entre os dois, está no seu comportamento sob

altas temperaturas, sendo os termoplásticos mais resistentes ao efeito da temperatura por serem constituídos por ligações inter e intramoleculares primárias, enquanto os termoplásticos possuem as intermoleculares secundárias (SILVA, 2014). Além disso, dentre as principais vantagens da utilização de termofixos como matrizes são a facilidade de conseguir boa aparência e boa cobertura dos seus agentes de reforço em consequência da baixa viscosidade, enquanto a utilização de matrizes termoplásticas apresentam como vantagem a fácil processabilidade, baixo custo, boa resistência química e a possibilidade de reciclar o material (HARPER, 2005).

Compósitos constituídos por termoplásticos - polímeros capazes de serem moldados várias vezes (processo reversível) devido às suas características de se tornarem fluidos sob aquecimento e depois se solidificarem sob resfriamento, fato associado ao tipo de cadeias que possuem (lineares e ramificadas). – são bastante diferentes daqueles constituídos por um termofixo, que não tem o comportamento de fluidos devido à presença de ligações em rede entre as cadeias macromoleculares, então endurecem durante a sua formação e não amolecem posteriormente com o aquecimento (CALLISTER, 2002).

Segundo Budinski K. G. e Budinski M. K. (2010), os compósitos poliméricos apresentam matrizes termoplásticas ou termofixas que podem possuir reforço de metais, cerâmicas, grafites, aramidas, vidros e fibras termoplásticas, e ainda podem estar dispostos de diferentes formas e escalas de grandeza na matriz polimérica.

Os termoplásticos e seus compósitos, podem ser moldados por injeção, extrusão ou por outras técnicas de moldagem por aquecimento (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013). A injeção é a técnica mais relevante para processamento de materiais poliméricos pois ela permite uma flexibilidade geométrica e produtos finais com ótimo acabamento superficial (HARADA; UEKI, 2012).

#### **4.3.2. Adesão matriz-reforço**

Como há uma grande variedade entre os componentes das matrizes poliméricas e os tipos de reforços ou preenchimentos utilizados na formação de compósitos, existem diversas interações entre estes materiais. As interações podem ser ligações covalentes ou ligações secundárias (forças de Van der Waals). Portanto, a força de interação interfacial matriz/reforço sempre existirá entre as fronteiras dos materiais (MÓCZÓ; PUKÁNSZKY, 2008).

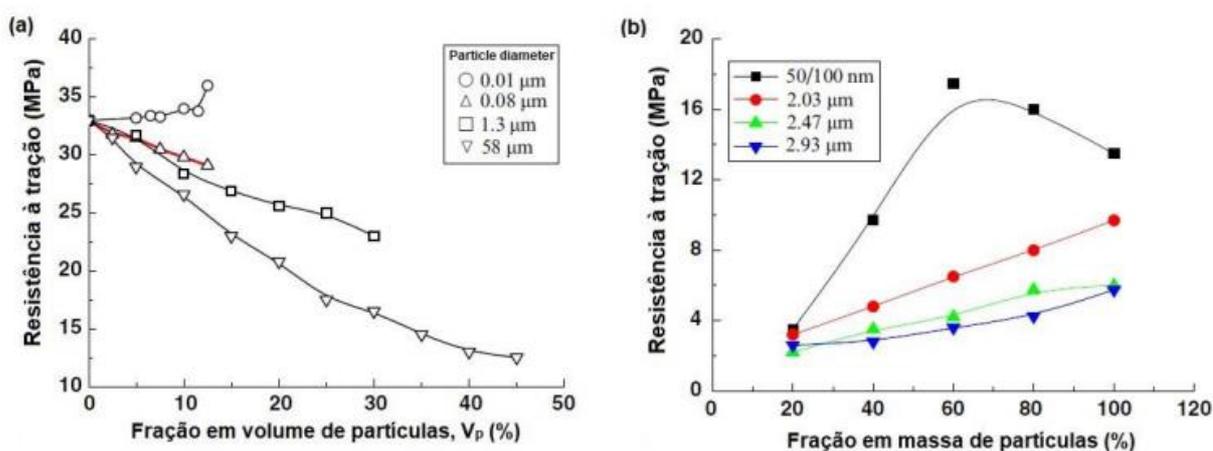
Outros fatores também podem interferir na adesão interfacial, além dessas forças de ligação, como por exemplo a adsorção, intertravamento mecânico, interdifusão ou interação eletrostática. Em geral, a adsorção acontece com mais frequência nos polímeros carregados com material particulado (FU *et al.*, 2008).

É de extrema relevância ter uma boa adesão interfacial no compósito, pois ela está diretamente relacionada com as melhorias nas suas propriedades mecânicas. É exatamente essa adesão que levará uma correta transferência de tensão entre o particulado e a matriz do polímero, otimizando a resistência do material (FU *et al.*, 2008; RENNER *et al.*, 2008).

Outra propriedade muito afetada pela adesão interface matriz/reforço é a tenacidade. Ela também está relacionada com o tamanho da partícula e da fração de partículas do material de reforço. Nas matrizes termoplásticas de compósitos poliméricos, há uma grande adesão interfacial, logo a tenacidade à fratura tende a ser maior, quando comparada às matrizes termofixas (FU *et al.*, 2008).

No estudo de Fu *et al.* (2008), é possível comprovar a variação na resistência mecânica à tração do compósito conforme elevação do volume de partículas, demonstrando a importância da adesão interfacial em um micro-compósito (Figuras 4a e 4b).

Figura 4 - Efeito da fração de partículas na resistência mecânica a tração de compósitos com diferentes tamanhos de partículas



Fonte: Adaptado de Pukanszky e Voros (1993) *apud* Fu *et al.* (2008) e Zhang *et al.* (2004).

Legenda: a) PP/CaCO<sub>3</sub>;

b) Compósitos Mg(OH)<sub>2</sub>/EPDM.

Fu *et al.* (2008) explicam em seu trabalho que na Figura 4 (a) houve uma redução na resistência à tração do material conforme aumenta a fração volumétrica de partículas, e ainda afirma que quanto maior o tamanho de partículas, mais acentuada é a queda da resistência à tração. Já na Figura 4 (b) é possível observar o contrário, pois a resistência do compósito aumenta enquanto a fração em massa de partículas também aumenta, e quanto menor o tamanho das partículas, maior é a resistência à tração.

Com esse exemplo, observa-se que para as partículas fracamente ligadas à matriz, não há uma transferência de tensão significativa na partícula/matriz, o que ocasiona um desligamento dos componentes devido a falta de adesão com o polímero, levando a formação de vazios que podem gerar trincas e falha prematura do material. No caso dos compósitos com forte adesão interfacial acontece o inverso, podendo-se observar uma efetiva transferência de tensão da matriz para as partículas, resultando em uma melhoria na resistência mecânica do compósito (FU *et al.*, 2008; RENNEN *et al.*, 2008).

Observa-se então que o tamanho e fração de partículas presentes no compósito influenciam na sua resistência mas a interação interfacial partícula/matriz também afetará significativamente as propriedades mecânicas do compósito (FU *et al.*, 2008).

Diversos materiais compósitos poliméricos reforçados com cargas inorgânicas estão sendo estudados atualmente, porém eles geralmente apresentam pobre adesão interfacial, devido à imiscibilidade com a matriz polimérica, visto que a matriz apresenta caráter hidrofóbico enquanto as cargas inorgânicas possuem caráter hidrofílico. Por isso, a busca pela modificação da adesão matriz/reforço está em alta, com intuito de obter uma melhor compatibilidade entre os componentes (CARRERO *et al.*, 2012).

Devido à essa grande relevância da adesão matriz/reforço, diversas técnicas de modificação da superfície das partículas têm sido estudadas por vários autores, com a finalidade de se desenvolver uma melhor adesão interfacial, levando ao compósito uma ótima performance mecânica (RENNEN *et al.*, 2008).

#### 4.4. RETARDÂNCIA DE CHAMA

A combustão polimérica é um processo químico complexo, no qual estão associadas a transferência de calor e massa, degradação química e dinâmica dos

fluidos (DASARI *et al.*, 2013; LAOUTID *et al.*, 2009).

Toda queima em combustíveis sólidos, incluindo os polímeros é precedida por um processo chamado pirólise, no qual ocorre a quebra das ligações químicas nas cadeias orgânicas pelo calor. Já a combustão é uma reação química na qual o combustível é oxidado e há uma grande liberação de energia (CAPONERO, 2002).

Na pirólise, gases combustíveis são liberados nesse processo e quando entram em contato com o oxigênio, ocorre a ignição (seja pela presença de uma fonte externa de calor ou por autoignição). Assim, os radicais livres liberados na pirólise promovem a ocorrência de reações de combustão, seguidas pela propagação da chama pela superfície do polímero. A extinção da chama acontece quando há redução da quantidade de material combustível e/ou oxigênio, levando à insuficiência das reações que mantêm o processo ocorrendo (DASARI *et al.*, 2013; GALLO; AGNELLI, 1998). O curso da chama é mostrado na Figura 5.

Figura 5 - Processo de queima



Fonte: Gallo (1996, p.24).

Segundo Mouritz e Gibson (2006), os retardantes de chama são aditivos ou compostos reativos que podem ser adicionados à uma matriz polimérica com intuito de minimizar a tendência de queima do material. Eles possuem três principais funções:

- a) modificar o processo de degradação térmica, diminuindo as fases inflamáveis;
- b) reduzir a temperatura do material, diminuindo a permeabilidade gasosa ou geração de reações endotérmicas, através da modificação da condução de calor.
- c) gerar espécies de decomposição que por meio de reações com os radicais combustíveis, extingam a chama.

De acordo com Gallo e Agnelli (1998), há diversas formas de se promover o mecanismo antichama nos polímeros, como o uso de agentes retardantes de chama reativos (que causam uma modificação química nas macromoléculas durante a síntese dos polímeros), o uso de agentes retardantes de chama aditivos, que consiste na modificação da propriedade a partir da incorporação física, durante o processamento do polímero, a aplicação de revestimentos antichamas (que não é tão eficiente) ou até mesmo a combinação de vários métodos.

Segundo Fêlix (2010), o ciclo de combustão do polímero é caracterizado por duas fases: uma fase condensada e uma fase gasosa. Ele diz ainda que a grande limitação dos agentes retardantes está na fase condensada. Para isso são utilizadas partículas de argilas minerais lamelares, por exemplo, pois elas atuam como barreira de gases, reduzindo a temperatura do compósito e dissipando o calor.

De acordo com Gallo e Agnelli (1998, p. 25), “Um retardante de chama deve inibir ou suprimir o processo de combustão”. O autor ainda diz que de acordo com sua natureza, esse retardante pode atuar de forma física ou química, interferindo no processo de queima:

a) ação física:

- por resfriamento: no qual o substrato é resfriado a temperaturas abaixo daquela necessária para a pirólise, através de um processo endotérmico ocasionado pelo agente retardante de chama;
- por formação de camada protetora: que separa a fase condensada da fase gasosa do substrato combustível, seja por uma camada sólida ou gasosa. Assim, a fase condensada é resfriada, inibindo a pirólise. Além disso, essa camada protetora inibe as reações de combustão pois cessa ou reduz a transferência de gases combustíveis, impedindo-os de chegarem na região de queima gasosa;
- por diluição: através da incorporação de aditivos que diluem os combustíveis nas fases sólida e gasosa, por meio da liberação de gases inertes quando inicia-se sua decomposição e do aumento do ponto de fulgor do material.

b) ação química:

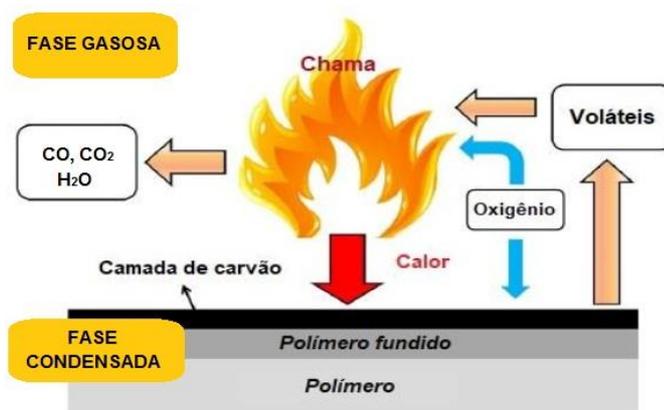
- reação de fase gasosa: na qual o agente retardante de chama impede que fenômenos exotérmicos aconteçam com a ação de radicais livres no

processo de combustão, diminuindo a temperatura do sistema e evitando a evolução de gases inflamáveis, até que sejam extintos;

- reação de fase sólida (ou condensada): que pode ocorrer de duas formas. Primeiro, o agente retardante pode acelerar a fragmentação do polímero, na qual os fragmentos são levados para fora da região de influência da chama, que se reduz ou extingue pela falta de combustível. Uma segunda alternativa é por meio da formação de uma fase carbono sobre a superfície do polímero, que atuará como uma camada protetora entre as fases gasosas e condensadas.

Na Figura 6 está representado o mecanismo de ação química para retardância de chama, que atua nas fases condensada e gasosa.

Figura 6 - Esquema de ação química no processo de retardância de chama



Fonte: Adaptado de Wang *et al.* (2017, p. 25).

#### 4.4.1 Agentes Retardantes de Chama

Os polímeros são utilizados para diversas aplicações e sabendo que acidentes relacionados a incêndios em indústrias, residências e locais públicos acontecem frequentemente, as normas de segurança têm se tornado cada vez mais rígidas quanto ao desempenho dos materiais poliméricos em contato com o fogo. Daí a necessidade de que esses materiais sejam mais resistentes à chama, de forma que preservem vidas, edificações e que também reduzam a emissão de gases poluentes, caso algum processo de queima aconteça (GALLO; AGNELLI, 1998; LAOUTID *et al.*, 2009; MARTINS, 2013).

Atualmente, existem diversos tipos de aditivos retardantes de chama para polímeros. Félix (2010, p. 25) afirma que “além dos retardantes de chama orgânicos, são utilizados também alguns compostos inorgânicos como argilas minerais tratadas ou não tratadas organicamente, hidróxidos e óxidos metálicos”.

A Tabela 3 mostra um comparativo entre os diversos tipos de retardantes de chama encontrados na literatura, que atuam de diversas formas no processo de retardância de chama.

Tabela 3 - Exemplos de retardantes de chama

<b>Retardante de chama</b>	<b>Ação</b>	<b>Exemplos</b>
Halogenados	Ação química por reação de fase gasosa	Tetrabromobisfenol; Éter difinílico polibromado; Hexabromociclodecano; Anidrido tetrabromoftálico.
A base de fósforo	Alteração da pirólise promovendo redução de gases combustíveis	Fósforo elementar; Fosfinas; Fosfonatos; Fosfitos; Fosfatos; Fosfinatos.
Hidróxidos metálicos	Resfriamento da zona de pirólise; Certo efeito diluidor; Formação de camada protetora	Tri-hidróxido de alumínio; Di-hidróxido de magnésio
A base de boro	Ação química reação de fase condensada; Formação de uma camada carbonizada	Borato de zinco; Ácido bórico.
A base de nitrogênio	Redução da temperatura de queima; Diluição de oxigênio e gases combustíveis; Formação de camada protetora	Compostos à base de: Melamina; Triazina; Guanidina
Particulados Nanométricos	Formação de uma camada protetora na superfície do material; Volatilização de produtos combustíveis e difusão de oxigênio para o material em queima	Nanoargila Montmorillonita; Sepiolita; Nanotubos de carbono.

Fonte: Bretler *et al.* (2014); Dasari *et al.* (2013); Gallo; Agnelli (1998).

Os compostos halogenados são os mais eficazes no combate a chama porém liberam diversos produtos tóxicos e corrosivos ao longo de sua queima, que podem ser prejudiciais à saúde humana e animal quando à eles expostos. Por isso, há uma grande preocupação com relação a seu uso e torna-se cada vez mais relevante a obtenção de novos materiais retardantes de chama que são sejam eficazes na sua aplicação mas que também prezem pela sustentabilidade (DASARI *et al.*, 2013; LAOUTID *et al.*, 2009; MARTINS, 2013).

#### 4.5. COMPÓSITOS ABS/CARGAS CERÂMICAS

“Os mecanismos que levam a formação de agregados polímero/argila têm sido pouco explorados” (Fêlix, 2010, p. 41). Recentemente, Rabelo (2020) propôs um mecanismo de adesão PLA/AR (Poli-ácido lático e argila refratária) e ele serviu de base para o estudo e obtenção do compósito ABS/AR apresentado no presente projeto.

A argila montmorilonita (MMT) é a cerâmica mais utilizada na obtenção de nanocompósitos poliméricos pois apresenta diversas características relevantes como a elevada capacidade de troca de cátions (CTC), capacidade de inchamento em água, alta área superficial e propriedades de adsorção (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

De acordo com Galvan (2012), a concentração de argila MMT é de até 10% em massa no compósito polimérico e quanto maior essa concentração, maior é o módulo de elasticidade dos nanocompósitos formados a partir dela. Em seu estudo para a obtenção de um nanocompósito polimérico ABS/MMT, o autor constatou que houve uma melhora na propriedade de inflamabilidade do ABS, porém ocorreu uma grande redução na sua resistência ao impacto e na estabilidade térmica da matriz.

Segundo Fêlix (2010), dentro das cerâmicas, a montmorilonita (classe dos filossilicatos) é a mais amplamente utilizada em diversas matrizes poliméricas mas devido ao seu caráter hidrofílico, característico dessas argilas, ela possui pouca ou nenhuma interação com as cadeias orgânicas que são encontradas nas matrizes poliméricas. Por isso, muitas vezes precisa ser tratada com uma molécula de surfactante entre as camadas.

Rabelo (2020) propôs em sua pesquisa a formação de um compósito em matriz polimérica de PLA com argila refratária. Em suas análises, a autora concluiu que: a AR não influenciou na estabilidade térmica do material; houve uma redução nas

tensões de ruptura e deformação mas que não são significativas, uma vez que foram utilizados altos teores de AR nesses compósitos; a AR estava bem dispersa na matriz favorecendo a interação matriz/reforço; os materiais processados por extrusão apresentaram um aumento no módulo de elasticidade; e a adição de argila foi capaz de promover a autoextinção de chama no material de forma mais rápida que em outros compósitos poliméricos encontrados na literatura, como aqueles obtidos a partir da argila montmorilonita.

Portanto, Rabelo (2020) explica a melhora de resultados obtidos no compósito PLA/AR a partir da baixa plasticidade e refratariedade da AR, visto que foi possível ter uma maior compatibilidade polímero/cerâmica sem a retenção de água, como acontece na estrutura da montmorilonita. Assim, a refratariedade dessa argila é muito mais eficiente na redução da propagação de chama do que a água estrutural retida nas camadas argilosas da MMT, como proposto em outros estudos apresentados na bibliografia.

Logo, essa pesquisa abordou a hipótese de que a argila refratária fosse a cerâmica ideal para a formação de um compósito em matriz polimérica, pois a AR não possui água na camada interlamelar e possui baixa plasticidade, como já citado anteriormente.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 MATERIAIS

O polímero Acrilonitrila-Butadieno-Estireno (Cycolac™ Resin MG47, Sabic, Arábia Saudita) estudado no presente trabalho apresenta densidade específica de 1,04 g/cm<sup>3</sup> e temperatura de processamento típica entre 220 e 260°C. Várias informações sobre o produto são apresentadas no *datasheet* pelo fabricante, disposto no Anexo A. O material é uma resina com extensa aplicação na indústria automotiva, possui coloração preta e apresenta um excelente balanço entre as propriedades de engenharia e processabilidade.

A argila refratária citada nessa pesquisa é proveniente da região de Sacramento (MG) e foi fornecida pela empresa Togni S/A Materiais Refratários. Sua denominação industrial não será utilizada e a argila foi referenciada nesta pesquisa como AR.

#### 5.1.1 Caracterização prévia da AR

Nessa pesquisa foi utilizada uma argila refratária (AR) que já foi previamente caracterizada por meio de análise química, difração de raios X, picnometria a Hélio, determinação da área superficial específica pela técnica de Fisissorção de Nitrogênio (B.E.T.), distribuição de tamanho de partículas, determinação do índice de plasticidade e análise granulométrica por peneiramento da amostra (conforme disposto na Tabela 4).

Com relação à análise química realizada por Maestrelli *et al.* (2013), apresentada na Tabela 4, pode-se observar que a argila apresenta uma fração elevada de alumina (cerca de 52%) e baixa proporção de álcalis, fato que indica uma alta refratariedade. A amostra em questão também apresenta quantidade considerável de sílica, o que reflete em uma menor plasticidade da argila e conseqüentemente no aumento de sua refratariedade associada à presença de alumina, característica de grande relevância para a aplicação desta no polímero para aumento da resistência anti-chama.

Tabela 4 - Análise química da argila AR

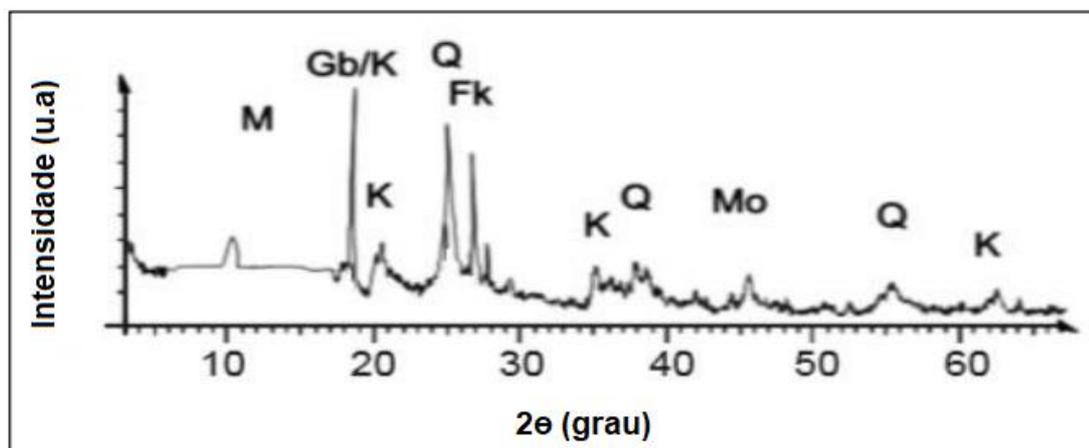
Componentes	AQ (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51,78
SiO <sub>2</sub>	14,80
TiO <sub>2</sub>	5,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,41
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12
Na <sub>2</sub> O	0,06
MgO	0,05
CaO	0,05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02
K <sub>2</sub> O	NE
Perda ao fogo	26,56

Fonte: Adaptado de Maestrelli *et al.* (2013).

Nota: NE: material não encontrado.

Os resultados obtidos na difração de Raios X (Figura 7) corroboram os resultados provenientes da análise química. É possível observar que argila caracterizada é composta por materiais refratários (caulinita e gibbsita) e contém teores pouco expressivos de outras fases, como quartzo e muscovita.

Figura 7 - Difratoograma de Raios X da argila refratária. As siglas correspondem à mineralogia encontrada na amostra: Mo (montmorilonita); M (muscovita); K (caulinita); Gb (gibbsita); Q (quartzo); Fk (feldspato potássico)



Fonte: Adaptado de Maestrelli *et al.* (2013, p. 245).

Por meio da análise granulométrica mostrada na Tabela 5, pode-se notar que essa argila se apresenta sob forma bastante fina com diâmetro médio absoluto predominantemente inferior a 44  $\mu\text{m}$ . É de suma importância se ter baixo diâmetro médio absoluto e um menor tamanho médio de partículas para promover uma melhor interação matriz/agregado.

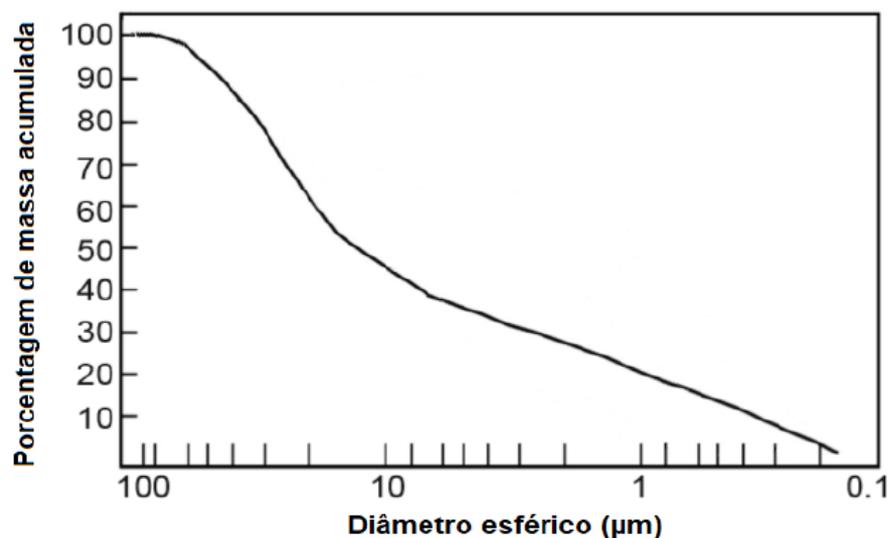
Tabela 5 - Análise granulométrica da AR

<b>Abertura (mm)</b>	<b>Porcentagem retida absoluta (%)</b>
4,76	0,00
3,36	0,02
2,38	0,19
1,4	0,68
0,59	0,67
0,21	1,78
0,15	1,03
0,074	1,68
0,044	0,76
<0,044	93,13

Fonte: Adaptado de Maestrelli *et al.* (2013).

O ensaio de distribuição do tamanho de partículas (DTP) indica que a curva obtida se apresenta na forma monomodal (Figura 8), com um tamanho médio de partículas aproximado de 10  $\mu\text{m}$ , valor comumente encontrado em argilas.

Figura 8 - Porcentagem de massa acumulada x versus diâmetro esférico equivalente (Distribuição do tamanho de partículas)



Fonte: Adaptado de Maestrelli *et al.* (2013, p. 246).

Por meio do ensaio via B.E.T, a AR apresentou uma área superficial de 37,32 m<sup>2</sup>/g que está diretamente relacionada com a distribuição granulométrica e forma das partículas, além da reatividade do material. Isso pois quanto maior a área superficial, menor o tamanho da partícula e mais reativo será o material, promovendo a sua adesão na interface.

Com o ensaio de densidade real foi obtido um valor de 2,22 g/cm<sup>3</sup> que pode ser explicado pela maior presença de alumina e ferro na forma de óxidos e hidróxidos.

Ainda nessa pesquisa, a AR apresentou um índice de plasticidade (IP) equivalente a 5,6 o que indica que esta argila é um material fracamente plástico (1 < IP >7) conforme discutido por Gomes (1986) *apud* Maestrelli *et al.* (2013). Essa baixa plasticidade é muito interessante nesse caso pois ela dificulta a absorção de água pela argila e evita problemas antes e durante o processamento do compósito, como por exemplo a degradação hidrolítica do polímero (KIM *et al.*, 2016).

## 5.2 METODOLOGIA

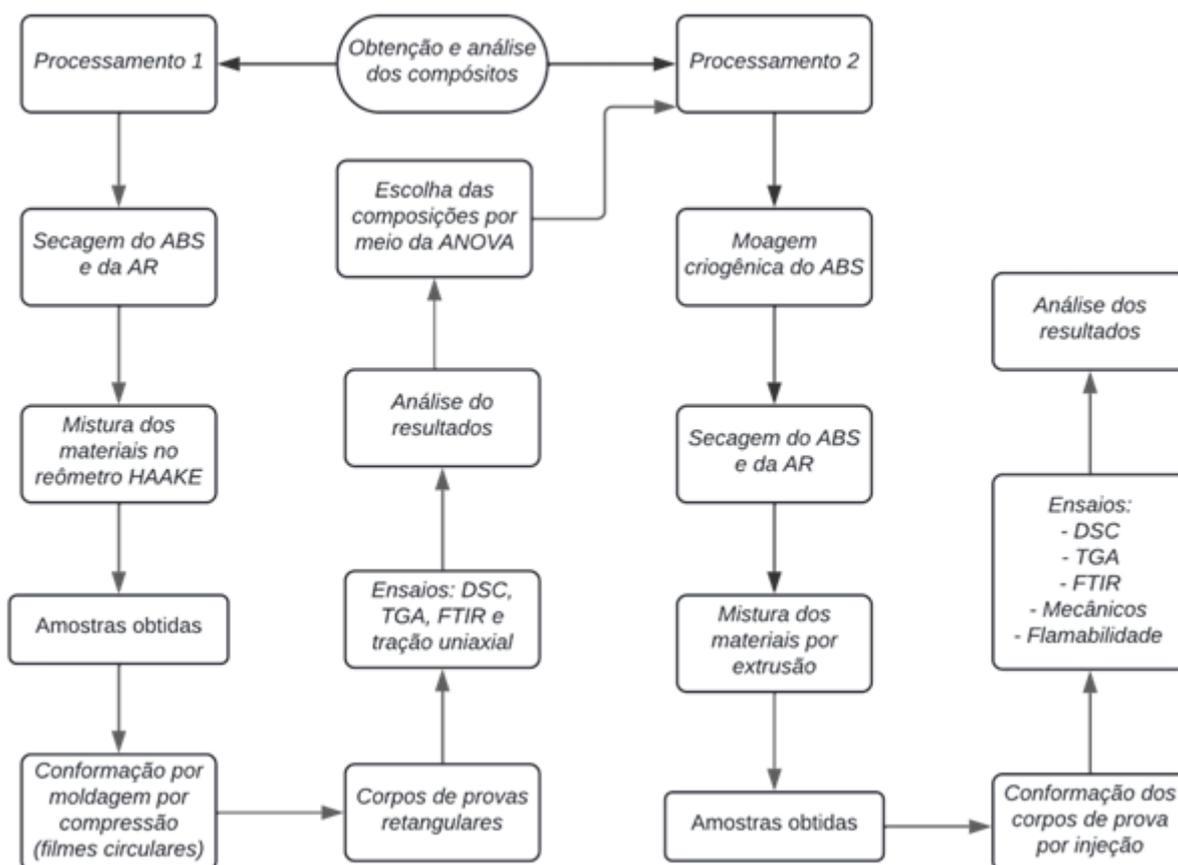
Esse trabalho adotou a metodologia quali-quantitativa para atingir os objetivos propostos. As pesquisas qualitativas são adequadas quando há a investigação do ponto vista subjetivo dos indivíduos e suas formas de interpretação (DENZIN;

LINCOLN, 2005 *apud* KIRSCHBAUM, 2013). Já nas pesquisas quantitativas o material coletado é mensurado e condensado em variáveis, de forma que permita ao pesquisador o estabelecimento de leis gerais sobre o seu comportamento (KIRSCHBAUM, 2013). Assim, nesse projeto faz-se relevante a utilização dos dois métodos em conjunto.

A pesquisa realizada foi laboratorial, sendo utilizada como estratégia para coleta de dados a caracterização quantitativa do material: térmica (através de ensaios de DSC e TGA), química (por ensaios de espectroscopia no infravermelho - FTIR) e mecânica. Também foi feita uma coleta de dados de forma qualitativa, por meio da qualidade do teste de chama, de acordo com a norma UL 94. Para análise de dados foram utilizadas tabelas, gráficos, estudos comparativos com a literatura e análises estatísticas (ANOVA e Tukey) utilizando softwares.

A figura 9 ilustra a metodologia adotada nessa pesquisa; a descrição detalhada das etapas envolvidas encontra-se nos itens 5.3, 5.4 e 5.5.

Figura 9 - Fluxograma da metodologia adotada na pesquisa



Fonte: Próprio autor.

### 5.3 PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS ANTES DA ETAPA DE INJEÇÃO

Para início dos procedimentos, ABS e AR foram secos por toda a noite a 80°C em estufa TECNAL TE-394/2 a fim de eliminar toda umidade dos materiais, visto que esta poderia comprometer a obtenção do compósito.

Os compósitos de matriz polimérica de ABS foram obtidos através da mistura dos materiais em um misturador interno (reômetro de torque), variando-se o teor em massa de AR em 0; 2,5; 5; 7,5; 10; 15 e 20%, com intuito de verificar a interação entre as matérias-primas. A Tabela 6 indica os códigos utilizados na identificação de cada composição investigada.

Tabela 6 - Códigos utilizados na identificação de cada composição investigada

Amostra	ABS (% mássica)	AR (% em mássica)
ABS	100	0
ABS-2,5AR	97,5	2,5
ABS-5AR	95,0	5,0
ABS-7,5AR	92,5	7,5
ABS-10AR	90,0	10,0
ABS-15AR	85,0	15,0
ABS-20AR	80,0	20,0

Fonte: Próprio autor.

Esses novos materiais compósitos foram obtidos por meio de mistura no estado fundido, utilizando-se um reômetro de torque (misturador interno) HAAKE, modelo Rheomix 600p, rotores do tipo roller, na temperatura de 230°C, rotação de 100 rpm e tempo de mistura de 5 min. O ABS puro também foi processado nas mesmas condições e no mesmo com intuito de servir como parâmetro de comparação (referência) das propriedades obtidas nos compósitos em estudo.

Após produção dos compósitos, os materiais foram conformados na forma de filmes circulares (diâmetro de 20cm) através da moldagem por compressão. Assim, foram obtidos os corpos de provas a serem utilizados nos ensaios mecânicos, seguindo a norma ASTM D882. Para isso foi utilizada uma prensa hidráulica Marconi Equipamentos para Laboratórios, modelo MA098/A, a 230°C e pressão constante. A prensagem (compressão) foi realizada conforme as seguintes etapas:

- a) Pré-aquecimento por 3 min;
- b) Ciclo de prensagem/alívio por 1 min com pressão de 735,50 kPa;
- c) Prensagem por 1 min com aplicação de pressão de 1225,83 kPa;
- d) Resfriamento em temperatura ambiente.

Para minimizar os custos e poupar o material fornecido, fez-se necessário estudar a viabilidade de produção entre as diferentes composições dos compósitos a fim de selecionar, a partir dos resultados das análises (térmica e mecânica), aqueles que mostraram melhor estabilidade térmica e mecânica. A escolha das composições foi feita a partir análise estatística ANOVA (análise de variância), no qual foi verificado se houve alguma variação das propriedades mecânicas entre os compósitos produzidos com diferentes teores de AR. Assim, foi adotada a análise estatística ANOVA de fator único, com nível de significância correspondente a 5%.

Confirmada a variação entre as propriedades do materiais, foi realizado o teste Tukey a fim de determinar quais materiais eram realmente distintos em termos de propriedades. A partir desta análise e da escolha das composições, foi então realizado o “Procedimento 2”, conforme seção 5.5, para produção final dos compósitos.

#### 5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS E DOS COMPÓSITOS ANTES DA ETAPA DE INJEÇÃO

Para analisar termicamente o ABS, AR e os compósitos ABS/AR, foi utilizada a análise termogravimétrica (TGA) que é usada para medir a massa da amostra em função da temperatura (durante aquecimento em taxas e atmosferas controladas). Quando aplicada a polímeros, essa técnica fornece o comportamento degradativo do material (oxidação térmica ou pirólise), determina o teor de voláteis e/ou cinzas, estuda a higroscopicidade e a cinética das reações (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001). Essa etapa foi realizada no Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, utilizando-se um equipamento da TA Instruments, modelo Q50, sob aquecimento a uma taxa de 20°C/min, a partir de 30°C até 800°C, em atmosfera de  $N_2$ .

Também foi utilizada a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), com intuito de determinar a influência da AR na temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) dos compósitos ABS/AR. Essa etapa foi realizada no Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, utilizando-se um equipamento da TA Instruments, modelo

Q2000, com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo constante de 50 ml/min. A seguinte programação experimental foi utilizada:

- a) aquecimento a 10°C/min, de 30°C até 230°C;
- b) isoterma de 3 min, a 230°C, para eliminação do histórico térmico das amostras;
- c) resfriamento a 10°C/min, de 230°C a 30°C;
- d) aquecimento a 10°C/min, de 30°C até 230°C.

Os filmes produzidos na moldagem por compressão também foram caracterizados mecanicamente por meio de ensaios de tração realizados a temperatura ambiente, no equipamento Instron (modelo 5569) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar. Nestes ensaios foram averiguadas propriedades dos materiais como nos pontos de escoamento, ruptura e também o módulo de elasticidade a uma taxa de deformação aplicada de 12,5 mm/min, conforme norma ASTM D882.

A análise química realizada foi a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) que baseia-se na interação entre a matéria e a radiação eletromagnética no comprimento de onda na região do infravermelho. Há uma variação no movimento vibracional e rotacional das moléculas distintas da estrutura química observada, quando a radiação eletromagnética no infravermelho é absorvida. Dessa forma, cada grupo químico na cadeia polimérica tem uma diferente absorção na região do infravermelho, sendo correlacionada com a estrutura molecular (NARANJO *et al.*, 2008). Os grupos orgânicos presentes tanto no ABS quanto nos compósitos produzidos foram então determinados pela técnica FTIR utilizando-se o equipamento Agilent Technologies modelo Cary 630 da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG), campus Poços de Caldas (MG), com medida de transmitância entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  e 600  $\text{cm}^{-1}$ .

## 5.5 PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS INJETADOS

Como já citado anteriormente, o polímero ABS estudado nesse projeto é classificado como um termoplástico e melhor processado por extrusão e injeção. Portanto, no presente projeto optou-se por escolher essas técnicas para processamento do compósito ABS/AR. A partir da escolha das melhores composições

em termos dos resultados mecânicos de tração foi então iniciada a produção final dos compósitos ABS/AR. O processamento teve início com a pulverização da resina de ABS em moinho criogênico modelo Mikro-Bantam (Micron Powder Systems), no Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar. A moagem foi feita com intuito de auxiliar na posterior extrusão dos materiais, visto que o ABS e AR apresentavam uma significativa diferença de granulometria e este fato poderia afetar a posterior homogeneização do material durante o processamento.

A extrusão é um processo contínuo, no qual acontece a plastificação do polímero através de aquecimento e cisalhamento, e posterior conformação do material por uma matriz a uma dada vazão e temperatura. A máquina extrusora em geral é dividida em três zonas: alimentação, na qual o material sólido é transportado rapidamente; plastificação, na qual ocorre fusão do polímero; e a dosagem, que homogeneiza e comprime o material na matriz (RAUWENDAAL, 2001). O ABS moído e AR passaram por secagem em uma estufa TECNAL TE-394/2 a 60°C por cerca de 18h para eliminação da umidade dos materiais antes da etapa de extrusão. Os compósitos de ABS/AR, com teores de AR de 10, 15 e 20% em massa, assim como ABS puro foram obtidos em uma extrusora de rosca dupla MP19, da B&P Process Equipment Systems. As condições operacionais utilizadas foram as mesmas para todas as composições, adotando-se uma rotação da rosca (N) de 100 rpm, vazão de alimentação de aproximadamente 1 kg/h, em um perfil de temperatura de 170/175/185/190/190°C. A rosca possui razão entre comprimento e diâmetro ( $L/D = 25$ ), sendo D equivalente a 19mm. No final dessa etapa, todos os materiais obtidos foram peletizados.

Na injeção o polímero é passado de forma forçada através de uma cavidade na qual o seu formato é reproduzido. A máquina de moldagem por injeção consiste na injetora e o molde. A injeção é em geral uma série de eventos sequenciais e interdependentes, em um processo intermitente (TADMOR; GOGOS, 2001; MANRICH, 2005). Nesse trabalho, os materiais foram conformados utilizando uma injetora Arburg 270V, que apresenta força de fechamento máxima de 300 kN e rosca com diâmetro de 25 mm acoplado a uma unidade de resfriamento e aquecimento de molde da HB THERM, modelo HBW140. A cavidade de injeção utilizada foi escolhida no formato corpos de prova para ensaios de tração e flexão, seguindo as normas ASTM D638 e D790, respectivamente. Ao longo da rosca o perfil de temperatura adotado foi de 175/178/180/180/185 °C e as seguintes condições operacionais foram

seguidas:

- a) pressão de injeção: entre 940 e 1050 bar (variação ajustada durante o processo para cada composição a fim de se obter um melhor preenchimento do molde);
- b) pressão de empacotamento: equivalente a 70% da pressão de injeção;
- c) vazão de injeção: 20 cm<sup>3</sup>/s;
- d) temperatura do molde: 30°C;
- e) tempo de resfriamento: 45s.

Após o processo de conformação, os corpos de prova seguiram para os ensaios de caracterização e análises conforme descrito no tópico a seguir.

## 5.6 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS INJETADOS

As amostras foram processadas pelo métodos supracitados, nas composições escolhidas após as análises estatística ANOVA e Tukey, e posteriormente foram caracterizadas termicamente por TGA e DSC, termo-mecanicamente por HDT, mecanicamente por ensaios de tração, flexão e impacto, bem como em relação ao comportamento de flamabilidade.

O ensaio de deflexão térmica foi realizado com intuito de registrar o comportamento da amostra à deformação sob flexão quando submetida ao aquecimento a uma taxa constante. A capacidade de suportar uma carga constante que está sendo aplicada é reduzida quando há o amolecimento do material sob ação do calor. Por isso, sua deformação sob tensão torna-se mais acentuada à medida que a temperatura é aumentada (FERREIRA; PESSAN; JUNIOR, 1997). Para análise HDT foi utilizado o equipamento da Ceast, modelo HDT-Vicat Series, com 6 estações de teste, seguindo a norma ASTM D648, Método B, com tensão aplicada de 1,82 MPa, spam de 10 mm, taxa de aquecimento de 120°C/h e óleo de silicone como meio de imersão. Esse ensaio foi realizado nos laboratórios da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Dentre os ensaios mecânicos, o ensaio de tração foi realizado seguindo a norma ASTM D638 para corpos de prova do tipo I, no qual foram obtidas propriedades nos pontos de escoamento, ruptura e módulo de elasticidade (RABELO, 2020). O ensaio para tensão-deformação é muito realizado para monitorar as forças desenvolvidas na

amostra analisada, no momento em que ela sofre uma deformação a taxa constante (MARK, 2003). Além disso, também foi realizado o ensaio de flexão que visa obter propriedades como a tensão de ruptura em flexão e módulo de elasticidade em flexão, através da aplicação de carga *versus* deformação máxima (GAMA, 2017). O ensaio de flexão foi realizado conforme a norma ASTM D790. Essas etapas foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), assim como todas as demais análises mecânicas.

A resistência ao impacto tem como objetivo medir a capacidade do material de absorver uma carga dinâmica até o momento de falha. No equipamento, um pêndulo é projetado na direção do corpo de prova e a energia absorvida por ele durante sua fratura é registrada na escala de leitura e dividida pela espessura da amostra (MANRICH, 2005). Dessa forma, foi realizado o ensaio de impacto Izod segundo a norma ASTM D256.

Para os ensaios de tração e flexão utilizou-se o equipamento Instron 5569 do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, sendo ambos realizados na temperatura ambiente. O ensaio de tração seguiu a norma ASTM D638 para corpos de prova do tipo I, no qual foram obtidas as propriedades materiais nos pontos de escoamento e ruptura e também foi obtido o módulo de elasticidade a uma taxa de deformação aplicada a 5 mm/min (foram testados cinco corpos de prova para cada composição estudada). O ensaio de flexão em três pontos foi realizado seguindo a norma ASTM D790 (procedimento A), com span equivalente a 51,2 mm, uma taxa de movimentação de 1,37 mm/min, sendo testados cinco corpos de prova para cada uma das composições em estudo. O ensaio de impacto Izod foi realizado no equipamento tipo pêndulo da Ceast, modelo RESIL 25, conforme a norma ASTM D256 para determinação da resistência ao impacto (Equação 1) das composições em estudo. Para esse ensaio utilizou-se um martelo de 1 J, descontando-se o valor da energia referente ao vento e atrito do pêndulo como o ar (0,016 J) do valor da energia de ruptura de cada amostra para que então pudesse ser calculada a resistência ao impacto das amostras. Neste ensaio foram testados 10 corpos de prova para cada composição:

$$R = E/w \quad (1)$$

Em que R corresponde à resistência ao impacto (J/m), E ao valor líquido de energia (J) e w é a largura do corpo de prova (m).

Quanto aos ensaios de flamabilidade, foram feitos dois ensaios distintos: teste

de queima horizontal (norma UL 94 HB) e teste de queima vertical (norma UL 94V). Os corpos de prova utilizados apresentaram dimensões aproximadas de 126 x 13,0 x 3,0 mm, sendo testadas todas as composições.

Para o primeiro ensaio, UL 94 HB, foi determinada a taxa de queima linear no corpo de prova na posição horizontal. Sendo assim, ele recebeu duas marcações ao longo do material (uma em 25 mm e a outra em 100 mm de extensão) e foi observado o tempo decorrido para a queima nesse intervalo, através da Equação 2:

$$V = 60L/t \quad (2)$$

Sendo  $V$  correspondente à taxa de queima linear (mm/min),  $L$  referente ao comprimento danificado pela queima (mm) e  $t$  corresponde ao tempo de queima (s). O material somente recebeu a classificação HB no caso em que a taxa de queima não foi superior a 40 mm/min (taxa determinada pela norma para amostras de 3 a 13 mm de espessura); foram testados três corpos de prova para cada composição.

Para o segundo ensaio, UL 94 V, foi feita a classificação das amostras (V-0, V-1 ou V-2) de acordo com o tempo de auto extinção da chama para um corpo colocado na vertical, sendo que o V-0 corresponde ao material mais resistente à chama e o V-2 ao menos resistente para este tipo de teste. Foram observados os seguintes comportamentos durante o ensaio:

- a) tempo após chama ( $t_1$  e  $t_2$ ): período de queima do material (s) após a remoção da primeira e segunda aplicação da chama, respectivamente;
- b) tempo pós-incandescência ( $t_3$ ): período de tempo (s) de incandescência do material após a extinção da chama;
- c) se houve queima total do corpo de prova;
- d) se houve gotejamento de partículas inflamáveis que promoveram a ignição do algodão indicador.

Foram testadas três amostras para cada composição e pela observação destes dados foi possível classificar as amostras em uma das três categorias deste ensaio.

Os grupos orgânicos presentes na AR, no ABS e nos compósitos (antes e depois do ensaio de flamabilidade) foram determinados pela técnica FTIR, utilizando-se um espectrômetro Agilent Technologies modelo Cary 630 FTIR da Universidade Federal de Alfenas, com medidas de transmitância que abrangeram uma faixa espectral de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  e  $600 \text{ cm}^{-1}$ .

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 MATÉRIAS PRIMAS E COMPÓSITOS ANTES DA ETAPA DE INJEÇÃO

#### 6.1.1 Obtenção dos compósitos ABS/AR

Na Tabela 7 são apresentadas as composições produzidas em pequena escala dos compósitos ABS/AR, utilizando-se o misturador interno HAAKE. Devido às dificuldades de incorporação da AR no teor de 15% em massa, não foi possível produzir a amostra com 20% inicialmente prevista.

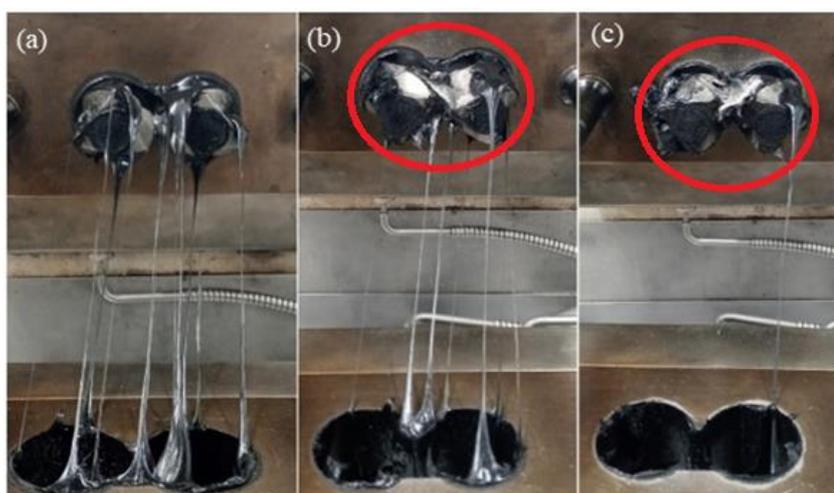
Tabela 7 - Valores medidos e adotados para a produção dos compósitos e da amostra utilizada para referência

<b>Amostra</b>	<b>Massa<sub>ABS</sub> (g)</b>	<b>Massa<sub>AR</sub> (g)</b>
ABS	50,0	0
ABS-2,5AR	48,75	1,25
ABS-5AR	47,5	2,5
ABS-7,5AR	46,25	3,75
ABS-10AR	45,0	5,0
ABS-15AR	42,5	7,5

Fonte: Próprio autor.

Para os materiais com menor quantidade de AR obteve-se total incorporação da argila na mistura, mas para as amostras com maiores quantidades, pode-se observar argila levemente depositada sobre a superfície do material obtido, conforme Figura 10.

Figura 10 - Material processado no reômetro de torque prestes a ser retirado do equipamento

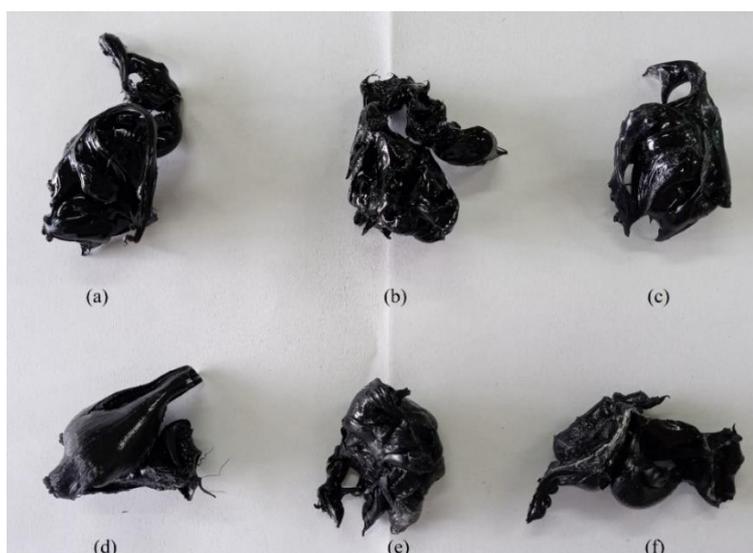


Fonte: Próprio autor.

Legenda: a) ABS-5AR;  
b) ABS-10AR;  
c) ABS-15AR.

O material de referência (ABS) e os compósitos produzidos neste processamento foram resfriados a temperatura ambiente até se solidificarem novamente (Figura 11).

Figura 11 - Material após processamento no reômetro de torque



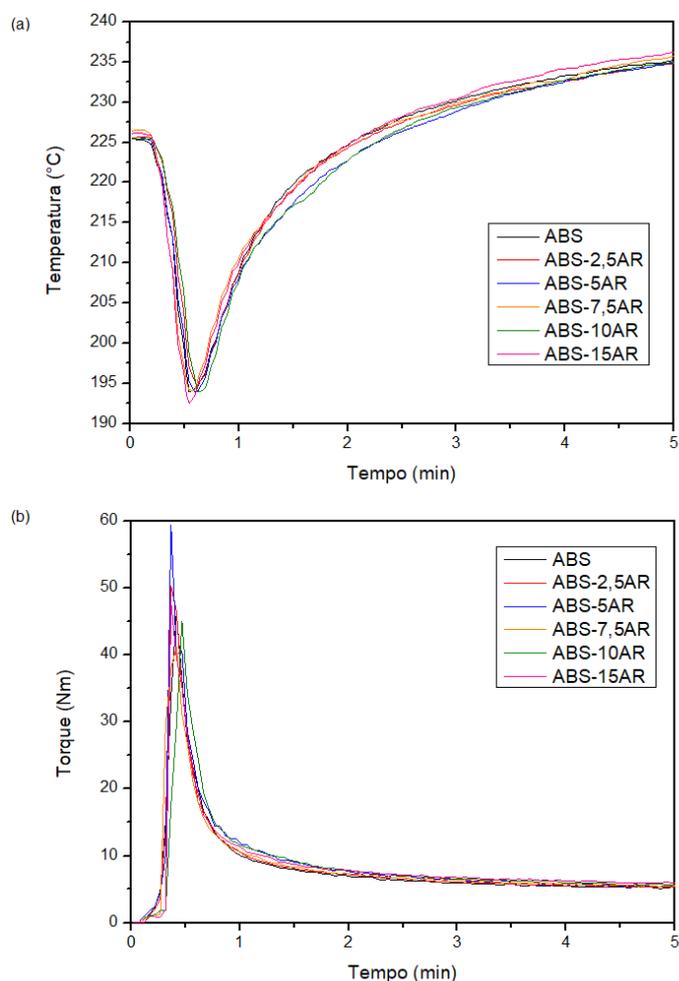
Fonte: Próprio autor.

Legenda: a) ABS;  
b) ABS-2,5AR;  
c) ABS-5AR;  
d) ABS-7,5AR;  
e) ABS-10AR;  
f) ABS-15AR.

Durante o processo de mistura, foram gerados reogramas (Figura 12), para ilustrar a temperatura e torque no equipamento Haake em função do tempo em que o material esteve dentro do reômetro.

De acordo com os gráficos gerados, percebe-se que inicialmente, para todas as composições, houve uma redução na temperatura ocasionada devido à adição do ABS na câmara de mistura, o qual se encontrava em uma temperatura inferior à do equipamento, Figura 12 (a). Ao observar os dados de torque, Figura 12 (b), houve um aumento seguida de uma queda acentuada com o passar do tempo, visto que o polímero se apresentava inicialmente em seu estado sólido, o que exigia um maior “esforço” do equipamento para que o material se fundisse.

Figura 12 - Reogramas das amostras processadas no reômetro Haake (ABS e compósitos ABS/AR)



Fonte: Próprio autor.

Legenda: a) Temperatura x tempo;

b) Torque x tempo.

A argila foi previamente misturada ao ABS para que fossem inseridos no mesmo momento na câmara. Conforme o processo de mistura prosseguiu, o torque diminuiu visto que a viscosidade do material também se reduziu, devido à elevação da temperatura do compósito causada pelo aumento da temperatura do próprio equipamento e devido ao aquecimento viscoso da massa polimérica promovido pelo atrito. A mistura foi se homogeneizando e o torque se reduzindo, até o momento em que se estabilizou próximos a 5 N.m, o que aconteceu com todas as amostras processadas.

Ainda observando a temperatura, notou-se que mesmo com o equipamento programado para realizar o processamento na temperatura de 230°C, ocorreu uma elevação na temperatura para todas as amostras durante a produção dos compósitos (Figura 12 (a)). Pode-se considerar que esse fato está relacionado ao aquecimento viscoso, fenômeno no qual uma parcela da energia fornecida para deformar o material, que é proveniente do atrito entre as próprias cadeias poliméricas, se transforma em calor (RABELO, 2020). Por isso, conforme pode ser observado na Tabela 8, a temperatura final do material foi sempre maior do que a programada para o processamento.

Tabela 8 - Dados de temperatura e torque das amostras aos 5 minutos de processamento

Amostra	Torque	Temperatura
ABS	5,3	235,3
ABS-2,5AR	5,3	234,9
ABS-5,0AR	5,5	235,0
ABS-7,5AR	5,5	235,7
ABS-10AR	5,7	235,1
ABS-15AR	5,9	236,3

Fonte: Próprio autor.

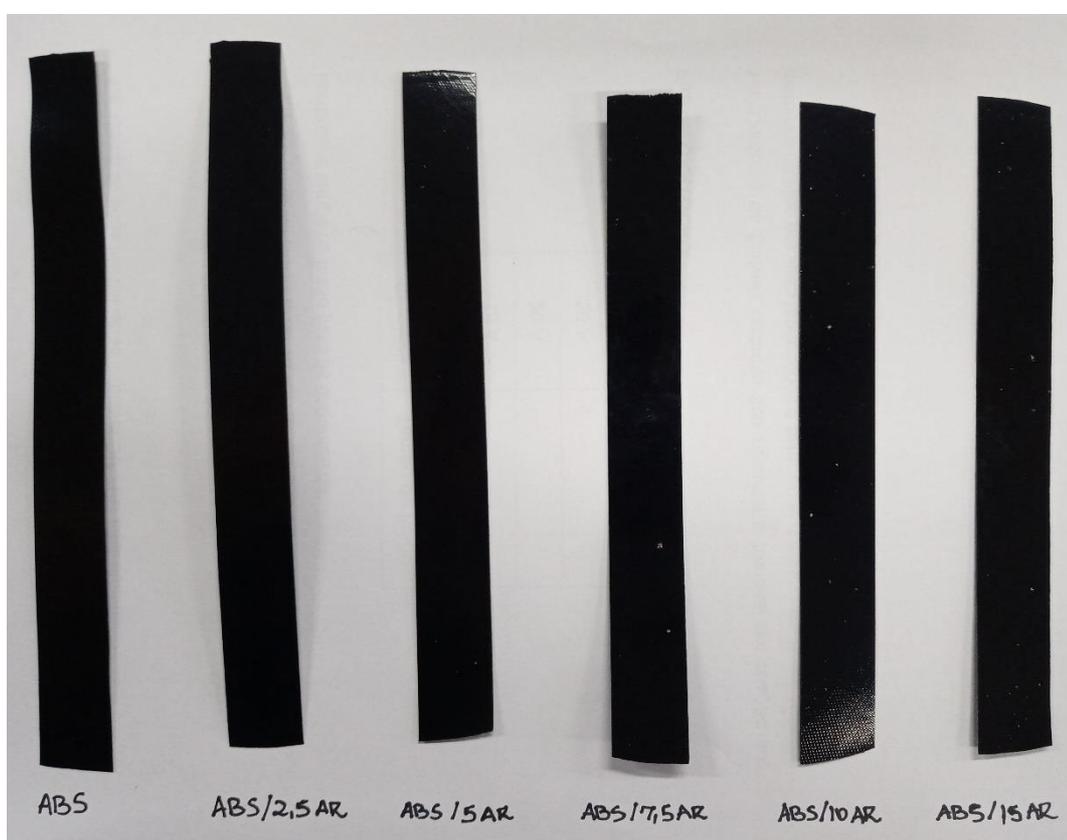
É possível observar também que a adição dos diferentes teores de AR não causou grande influência na viscosidade do polímero ao decorrer do processamento, inferência esta que pode ser justificada pela variação do torque entre as amostras, conforme observado na Tabela 8.

## 6.1.2 Análise Térmica

### 6.1.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A partir dos filmes conformados por prensagem por compressão (Figura 13) foram retiradas amostras para análise DSC. Em alguns filmes é possível observar pequenos “pontos” marrons que correspondem à presença de argila, o que pode indicar pequenas regiões heterogêneas.

Figura 13 - Corpos de prova dos filmes



Fonte: Próprio autor.

Para determinação da  $T_g$  dos materiais, os dados experimentais foram ajustados por meio do software TA Universal Analysis 2000 da TA Instruments e assim, foram obtidas as curvas dos ciclos de aquecimento e resfriamento dos materiais.

Nessa etapa foram realizados dois ciclos de aquecimento, sendo o primeiro realizado com intuito de analisar o comportamento do material conformado por moldagem por compressão (e sequencialmente eliminar todo histórico proveniente do

processamento das amostras e analisar nos ciclos de resfriamento e segundo aquecimento a influência da presença e teor de AR em taxas controladas). Os dados obtidos no primeiro e segundo ciclo de aquecimento estão dispostos na Tabela 9 e Figura 14.

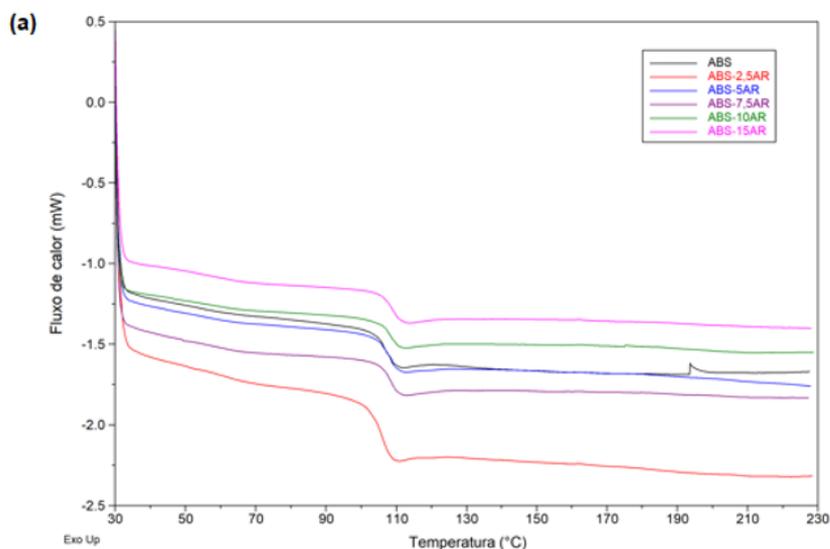
Tabela 9 - Valor de T<sub>g</sub> encontrado para as amostras

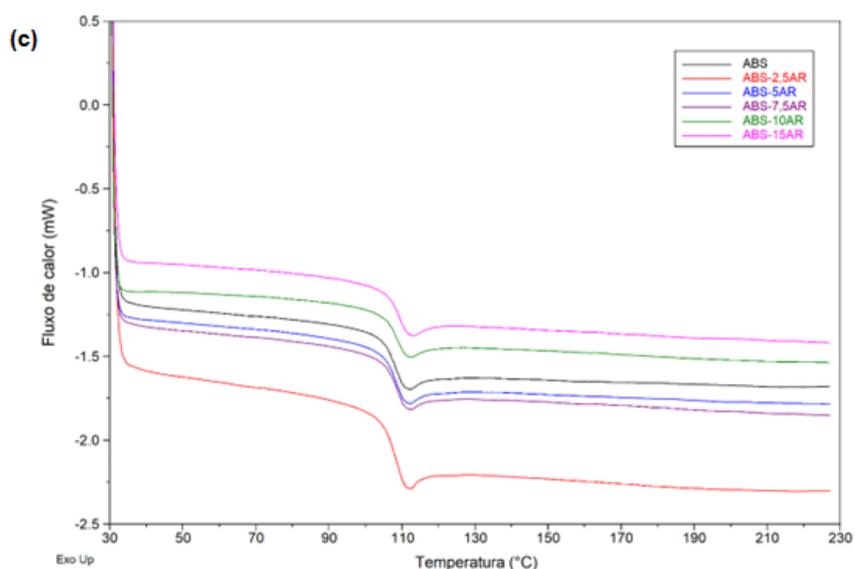
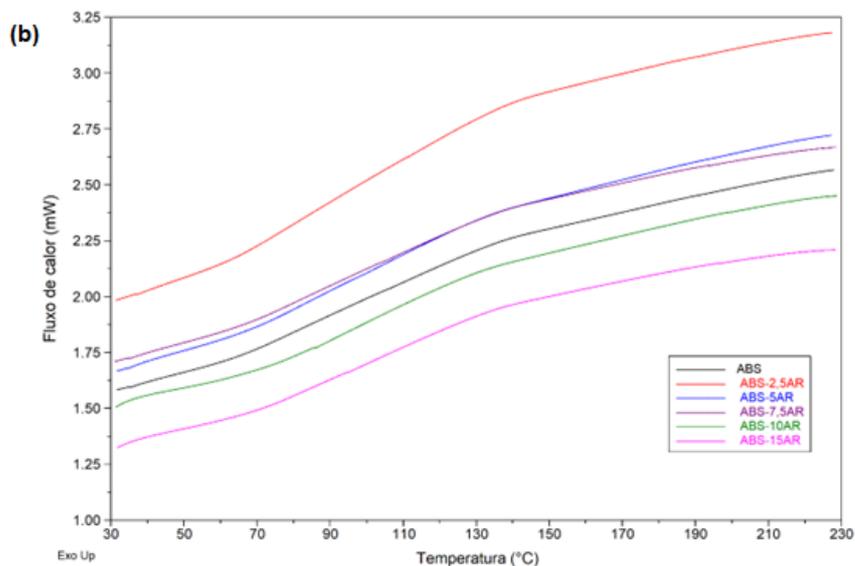
Amostra	T <sub>g</sub> no 1º aquecimento	T <sub>g</sub> no 2º aquecimento
ABS	106,4	108,2
ABS-2,5AR	105,8	109,5
ABS-5AR	108,5	108,5
ABS-7,5AR	108,6	108,4
ABS-10AR	107,5	108,4
ABS-15AR	108,6	109,2

Fonte: Próprio autor.

Conforme Figura 14 (b), observa-se que não existem picos exotérmicos de cristalização para o ciclo de resfriamento das amostras, isto está relacionado ao fato de que ABS e os compósitos ABS/AR não apresentam graus de cristalinidade para a condição de resfriamento em questão. Observa-se uma alteração no fluxo de calor de todas as amostras (abaixo de 110°C) a qual se refere à temperatura de transição vítrea tanto da referência quanto dos compósitos produzidos.

Figura 14 - Curvas DSC para o ABS e os Compósitos ABS/AR





Fonte: Próprio autor.

Legenda: a) Primeiro aquecimento;

b) Ciclo de resfriamento;

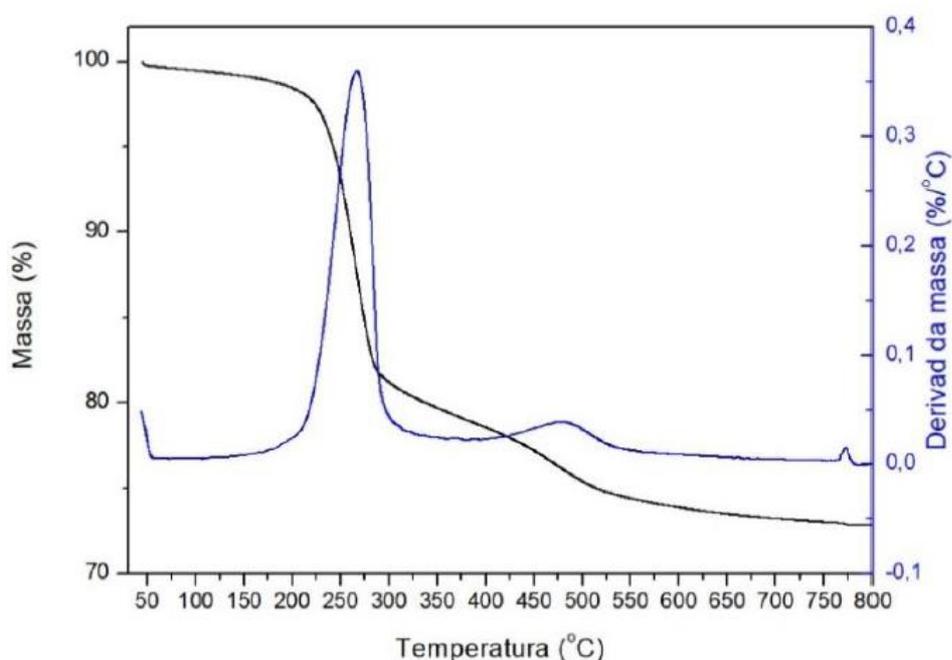
c) Segundo ciclo de aquecimento

Conforme pode ser visto, a adição de AR ao ABS, mesmo em maiores teores, praticamente não interferiu na  $T_g$  dos compósitos quando comparados com a referência (se mantendo em torno de  $110^\circ\text{C}$ ), resultado este que corrobora os dados encontrados em literatura (HIRAYAMA, 2015). As amostras não apresentam uma variação de entalpia (não geram picos) e a pequena alteração na linha base pode ser devido à uma mudança na capacidade calorífica da amostra.

### 6.1.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Visando analisar a estabilidade térmica dos compósitos produzidos quando comparados com AR e ABS, foi realizada a análise termogravimétrica das amostras dos compósitos produzidos. A Figura 15 mostra as curvas TG e DTG (curva termogravimétrica derivada) da argila refratária AR.

Figura 15 - Curvas TG e DTG para a argila refratária



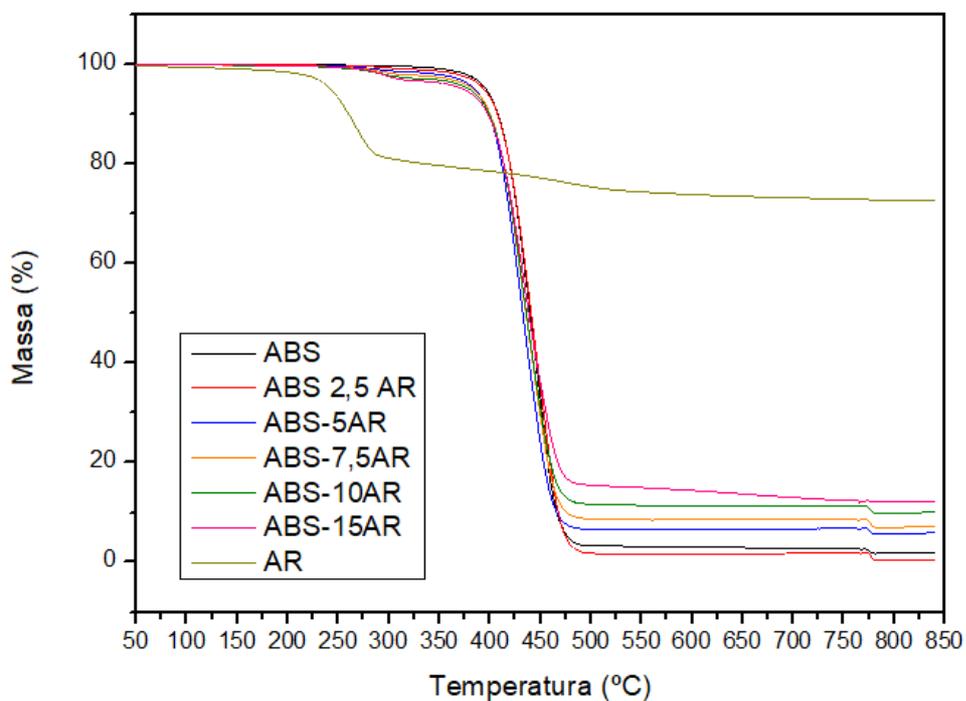
Fonte: RABELO (2020, p.59).

Na Figura 15 são observados três eventos principais na curva termogravimétrica da AR. Em uma faixa de temperatura entre 200 e 300°C, acontece o primeiro evento que corresponde à liberação de água de ligação presente na estrutura da AR, assim como à perda de água da matéria orgânica presente na argila, sendo que a perda de massa relacionada a este evento está em torno de 17%. Na faixa entre 430 e 540°C, é possível analisar o segundo evento que se refere à reação de desidroxilação e apresenta aproximadamente 6,5% de perda em massa. Já o terceiro evento, corresponde à pirólise e combustão da matéria orgânica, entre 765 e 780°C, e apresenta uma perda de massa em torno de 2,45% (SANTOS, 1975). Rabelo (2020) ressalta que após todo o processo de decomposição, a argila refratária ainda está presente, com 72,8% em massa.

Foi realizada a análise termogravimétrica para o ABS e seus compósitos, conforme exposto na Figura 16 (as curvas TG e DTG individuais para ABS puro e os compósitos ABS/AR podem ser consultadas no Apêndice A nas Figuras 35-40).

Ainda conforme Figura 16, todos os compósitos ABS/AR apresentam uma curva de decomposição similar à do ABS, com apenas um estágio de decomposição, no entanto, os compósitos tendem a apresentar um resíduo em massa ao fim do processo característico da presença de AR na composição (Tabela 10) e possivelmente pelo aditivo de cor utilizado no material ABS.

Figura 16 - Curva termogravimétrica para ABS, AR e seus compósitos



Fonte: Próprio autor.

Tabela 10 - Temperatura de início e fim de decomposição (Tonset e Tendset), Temperatura de pico de decomposição (Tpico) e resíduo para ABS e compósitos ABS/AR

<b>Amostra</b>	<b>Resíduo (%<sub>massa</sub>)</b>	<b>T<sub>onset</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>pico</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>endset</sub> (°C)</b>
ABS	2,61	354,90	451,16	502,36
ABS-2,5AR	2,73	353,95	439,98	501,42
ABS-5AR	7,74	352,06	431,12	499,53
ABS-7,5AR	9,33	351,12	433,11	497,64
ABS-10AR	11,42	350,17	461,6	495,75
ABS-15AR	12,51	349,23	434,97	494,80

Fonte: Próprio autor.

Os valores descritos na Tabela 10 para o ABS puro estão de acordo com os valores encontrados na literatura no estudo de Martins *et al.* (2013). Analisando-se a Figura 16, o Apêndice A e a Tabela 10, é possível observar que a adição de AR promoveu uma pequena redução nas temperaturas de decomposição das amostras, variando em quase 6°C. Para as temperaturas de pico a variação é um pouco maior, atingindo 17°C de diferença para ABS-15AR quando comparado com a referência.

Apesar dessa redução dos valores de temperatura de decomposição, as curvas TG dos compósitos ABS/AR mostraram uma redução não muito significativa da estabilidade térmica dos compósitos quando comparados com a referência.

### 6.1.3 Caracterização mecânica do ABS e compósitos ABS/AR

Os filmes do material de referência e dos compósitos ABS/AR (Figura 13) foram caracterizados mecanicamente através do ensaio de tração uniaxial. A partir desse ensaio foram obtidas as curvas de tensão ( $\sigma$ ) *versus* deformação ( $\epsilon$ ) dispostas no Apêndice B (Figuras 45-50) e assim foi possível calcular as propriedades mecânicas médias dos materiais (cinco amostras foram ensaiadas para cada composição com o objetivo de se calcular um valor médio para as propriedades mecânicas) - módulo de elasticidade (E), tensão de escoamento ( $\sigma_y$ ), deformação de escoamento ( $\epsilon_y$ ), tensão de ruptura ( $\sigma_f$ ) e deformação de ruptura ( $\epsilon_f$ ) – conforme apresentado na Tabela 11.

Tabela 11 - Valores médios das propriedades mecânicas de ABS e ABS/AR

Amostra	E (GPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\epsilon_y$ (%)	$\sigma_f$ (MPa)	$\epsilon_f$ (%)
ABS	1,35 ± 0,12	32,44 ± 1,38	4,02 ± 0,41	30,32 ± 1,51	5,37 ± 0,84
ABS-2,5AR	1,29 ± 0,38	30,29 ± 1,35	3,50 ± 0,31	29,68 ± 1,63	3,75 ± 0,52
ABS-5,0AR	1,49 ± 0,07	31,01 ± 0,32	3,27 ± 0,23	30,62 ± 0,44	3,40 ± 0,30
ABS-7,5AR	1,55 ± 0,09	30,96 ± 0,48	3,15 ± 0,19	30,83 ± 0,62	3,17 ± 0,20
ABS-10AR	1,55 ± 0,08	29,47 ± 1,19	2,97 ± 0,24	29,36 ± 1,15	2,09 ± 0,26
ABS-15AR	1,71 ± 0,11	28,02 ± 1,38	2,48 ± 0,31	28,01 ± 1,37	2,48 ± 0,32

Fonte: Próprio autor.

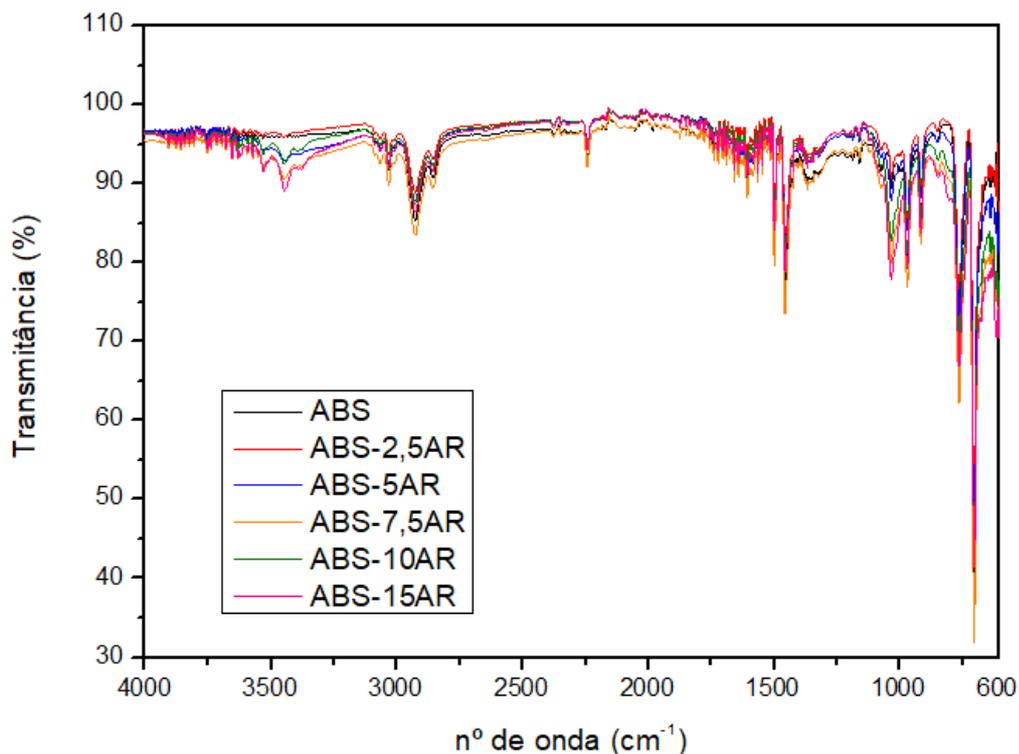
Analisando as curvas apresentadas nos Apêndice B e Tabela 11, pode-se observar que os compósitos apresentaram um aumento no módulo elástico quando comparados aos ABS puro: após a deformação elástica, os compósitos ABS/AR pouco se deformam plasticamente e se rompem. Houve uma redução no módulo de elasticidade para a amostra de 2,5% em massa de AR mas teve-se um aumento para as demais. Com relação às tensões e deformações (de escoamento e de ruptura) houve uma redução para a maioria das amostras.

A partir desses resultados, pode-se considerar que a AR não atuou como agente reforçante. Nesse caso, pode-se dizer que a AR atua como uma carga de enchimento, mantendo boa parte das propriedades do polímero ABS. Contudo, mesmo que esses dados corroborem com a hipótese de que a argila não influencia nas propriedades mecânicas do ABS, ainda há possibilidade de haver um aumento na capacidade de retardância de chama, podendo ser esse o fator crucial para a produção dos compósitos investigados.

#### 6.1.4 Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Por meio da análise FTIR, os grupos orgânicos de ABS e dos compósitos ABS/AR foram determinados a partir dos espectros de absorção característicos de cada material, como mostrado no espectro FTIR apresentado na Figura 17.

Figura 17 - Espectro FTIR para ABS e seus compósitos



Fonte: Próprio autor.

Os espectros de FTIR obtidos por Bokria e Schlick (2002) definem os picos entre 3200 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  como sendo alongamentos C–H dos grupos aromáticos e entre 3000 e 2800  $\text{cm}^{-1}$  como alongamentos C–H dos grupos alifáticos, similares ao encontrado na Figura 17 em 3027  $\text{cm}^{-1}$  e 2850  $\text{cm}^{-1}$ . A respeito das bandas entre 3454 - 3532  $\text{cm}^{-1}$  observadas são possíveis ligações O-H (ligação estrutural) presentes na argila refratária. O mesmo autor cita o pico na banda 2237  $\text{cm}^{-1}$  como um alongamento CN, sendo este relacionado aos grupos nitrilo do ABS; na presente pesquisa também é visto um pico no mesmo local. As bandas espectrais entre 1601 e 1493  $\text{cm}^{-1}$  encontradas por esse são causadas pelas duplas ligações dos blocos de estireno, assim como acontece nesse estudo nas bandas de 1560 e 1496  $\text{cm}^{-1}$ . O pico em 1450  $\text{cm}^{-1}$  é semelhante aos picos 1453  $\text{cm}^{-1}$  e 1454  $\text{cm}^{-1}$  encontrados por Bokria e Schlick (2002) e Yousefi *et al.* (2011), respectivamente, que de acordo com os autores representa as duplas ligações dos blocos de butadieno.

De acordo Hirayama e Saron (2015) uma das maneiras de identificação do ABS é através dos grupos funcionais nitrilas do Poliacrilonitrila (PAN) que se destacam por apresentarem uma absorção de baixa intensidade entre as bandas 2260 e 2240  $\text{cm}^{-1}$ , o que corrobora este estudo que apresentou espectro característico em 2238  $\text{cm}^{-1}$ . O

referido autor observou uma ligação do tipo C=C entre as bandas de 1600 e 1680  $\text{cm}^{-1}$ , similar aos espectros 1636 e 1653  $\text{cm}^{-1}$  encontrados neste estudo. Grupos fenila foram observados pelo mesmo autor na faixa de espectro entre 750 e 690  $\text{cm}^{-1}$ , similar as bandas em 756 e 699  $\text{cm}^{-1}$  encontradas na presente pesquisa.

De acordo com Vadori, Misra e Mohanty (2016) os extensores de cadeias apresentam picos em 907 e 842  $\text{cm}^{-1}$ , os quais representam as vibrações de deformação do anel dos grupos epóxido. Na Figura 17 registram-se picos aproximados aos encontrados pelo autor, com picos em 909 e 846  $\text{cm}^{-1}$ .

Pode-se considerar que após a adição da AR, as bandas referentes aos compósitos se mantiveram em uma mesma faixa de número de onda das bandas da amostra de referência, com diferença apenas com relação aos valores de transmitância, sendo assim um indicativo da maior presença de argila na superfície do compósito, promovendo assim redução na intensidade de bandas características do polímero.

#### 6.1.5 Análise estatística ANOVA para escolha das composições

A análise estatística ANOVA foi utilizada para investigar a influência da fração mássica de AR no compósito produzido com a resistência à tração (Tabela 12). Assim, como mencionado no item 5.3, a ANOVA foi realizada com o intuito de averiguar quais composições apresentaram propriedades estatisticamente diferentes, sendo que a partir desta análise foi possível escolher as composições que realmente seriam processadas por extrusão e injeção e que passariam pelos ensaios de flamabilidade. A quantidade de amostras a ser analisada corresponde ao nível. Como foram analisadas 5 composições diferentes, foi considerado o teste com 5 níveis.

Tabela 12 - Parâmetros da ANOVA para resposta dos compósitos sob tração

Fator	Níveis	Valores
Fração mássica de AR (%)	5	2,5; 5; 7,5; 10; 15

Fonte: Próprio autor.

Por meio da análise ANOVA um ajuste estatístico foi realizado obtendo-se um coeficiente de regressão ( $R^2$ ) equivalente a 0,4929 (49,29%). Tal coeficiente de regressão demonstra que a variação na fração mássica de AR no compósito é

responsável por aproximadamente 49% na variabilidade das propriedades de tração (Tabela 13); os outros 51% de variabilidade dizem respeito a erros e/ou outros fatores tais como homogeneidade durante o processamento, tempo e temperatura; ou seja, apenas por meio do coeficiente de regressão pode-se considerar que as médias entre as populações se mostraram pouco diferentes.

Tabela 13 - Resultados da ANOVA para o teste de tração

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Media dos quadrados	Valor F	Prob-F	Contribuição (%)
Fração mássica de AR	4	25,08	6,27	4,86	0,00667	49,29
Erro/Resíduo	20	25,80	1,29	-	-	50,71
Total	24	50,88	-	-	-	100

Fonte: Próprio autor.

O valor F, apresentado na Tabela 13, é um valor determinado pela Distribuição Estatística F a partir da qual se baseia a ANOVA. Este valor corresponde à variação entre as médias dos grupos (média dos quadrados) dividida pela variação dentro dos grupos (média dos quadrados do resíduo). Vale ressaltar que os grupos são as diferentes frações mássicas de AR empregadas e o resíduo é o número total de observações em todos os grupos. Já o Prob-F é um valor determinado por meio da Distribuição Estatística F em que um valor encontrado sendo inferior a 0,05 (nível de significância admitido) indica que pelo menos dois dos grupos em estudo apresentam médias significativamente distintas. Uma vez confirmada esta diferença entre as composições, foi necessário realizar o Teste Tukey (Tabela 14) a fim de se identificar quais composições são realmente distintas entre si por meio da comparação entre as médias das composições (Figura 18). As tabelas completas (incluindo todos os dados referentes às análises) encontram-se no Apêndice C.

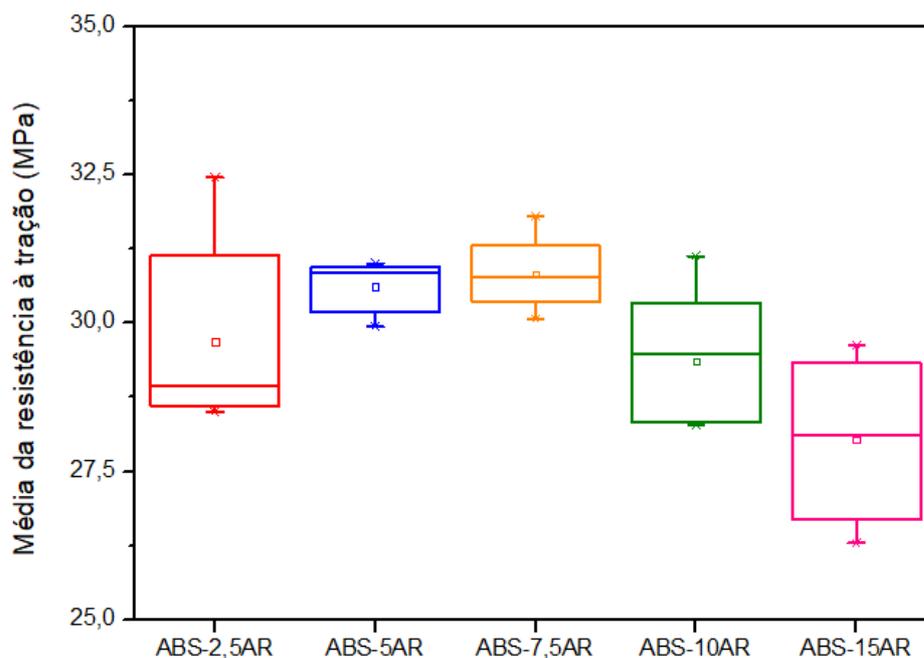
Tabela 14 - Teste Tukey com especificação das composições diferentes entre si

<b>Composições em comparação</b>	<b>Diferença das médias</b>	<b>Prob-F</b>	<b>Sig</b>
ABS-5AR ABS-2,5AR	0,938	0,691	0
ABS-7,5AR ABS-2,5AR	1,146	0,517	0
ABS-7,5AR ABS-5AR	0,208	0,998	0
ABS-10AR ABS-2,5AR	-0,32	0,991	0
ABS-10AR ABS-5AR	-1,258	0,427	0
ABS-10AR ABS-7,5AR	-1,466	0,283	0
ABS-15AR ABS-2,5AR	-1,65	0,187	0
ABS-15AR ABS-5AR	-2,588	0,014	1
ABS-15AR ABS-7,5AR	-2,796	0,007	1
ABS-15AR ABS-10AR	-1,33	0,374	0

Fonte: Próprio autor.

Conforme padrão estabelecido no software, em que o teste Tukey da ANOVA foi realizado, para Sig igual a 1 considera-se que a diferença entre as médias é significativa para o nível de significância adotado (5%); para o caso em que Sig for igual a 0, considera-se que a diferença entre as médias não é significativa. Assim, pela análise da Tabela 14 e da Figura 18, observou-se que a composição com 15% de AR se mostrou estatisticamente distinta de duas outras composições estudadas; sendo assim ABS-15AR foi a primeira composição escolhida para fazer parte da etapa seguinte de produção e caracterização dos compósitos ABS/AR. Por questões econômicas e sustentáveis optou-se por seguir também com a segunda composição com maior teor de AR (ABS-10AR), visto que o intuito também é dar uma finalidade para a argila que é abundante e não utilizada em processos fabris.

Figura 18 - Box plot das médias de resistência à tração dos compósitos ABS/AR



Fonte: Próprio autor.

## 6.2 COMPÓSITOS INJETADOS

### 6.2.1 Obtenção dos compósitos ABS/AR

Conforme indicado na metodologia dessa pesquisa, o ABS passou inicialmente por um processo de moagem criogênica, a fim de se obter uma granulometria semelhante à da AR, com intuito de garantir uma maior homogeneização do material a ser produzido, favorecendo no processo de extrusão.

A partir da análise ANOVA optou-se por seguir com a produção das composições com 10 e 15% de AR. Durante a execução da extrusão observou-se que a amostra ABS-15AR teve uma boa homogeneização e com isso optou-se por seguir também com a extrusão de uma amostra com 20% em teor de AR, nomeada ABS-20AR.

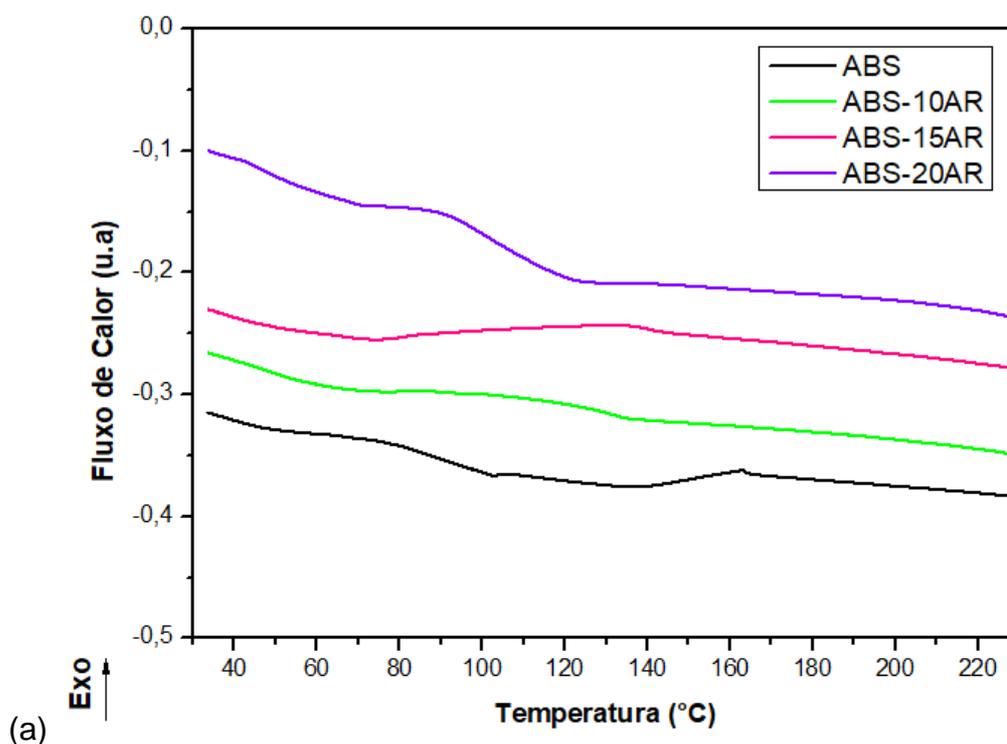
Após a extrusão do ABS e dos compósitos, as amostras foram peletizadas (granuladas) para posterior moldagem por injeção, onde foram obtidos os corpos de prova a serem utilizados nos ensaios de caracterização.

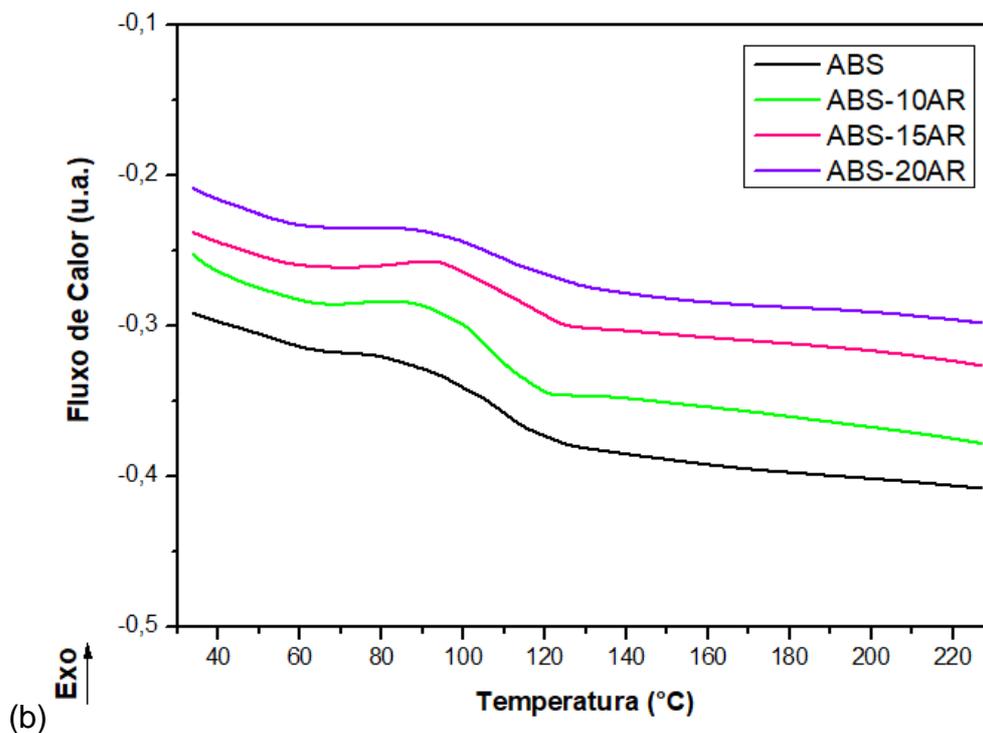
## 6.2.2 Análise Térmica

### 6.2.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) dos compósitos ABS/AR

O polímero ABS e compósitos ABS/AR conformados por injeção passaram por análise via DSC, Figura 19, com intuito de se observar a influência do processo de conformação por injeção e a presença de AR na temperatura de transição vítrea dos materiais. Os dados de  $T_g$  no primeiro aquecimento encontrados no ensaio em questão, estão dispostos na Tabela 15, sendo que foram analisados separadamente os corpos de prova para os ensaios de tração e impacto/flexão.

Figura 19 - Curvas DSC para ABS e compósitos ABS/AR injetados para ensaio de tração e impacto/flexão





Fonte: Próprio autor.

Legenda: a) Tração;

b) Impacto/flexão.

Tabela 15 - Dados obtidos por DSC dos corpos de prova injetados para ensaios de impacto e tração

Amostra	Tração	Impacto / Flexão
	$T_g$ (°C)	$T_g$ (°C)
ABS	104,9	105,7
ABS-10AR	108,6	109,8
ABS-15AR	110,3	109,5
ABS-20AR	107,7	109,8

Fonte: Próprio autor.

Analisando a temperatura de transição vítrea, nota-se que a presença da AR promoveu um ligeiro aumento nos valores encontrados para esta propriedade. Infere-se ainda que as alterações não foram significativas pois os valores encontrados, tanto para os corpos de prova injetados para os ensaios de tração quanto para os corpos dos ensaios de impacto/flexão, se mantiveram próximos ao valor de  $T_g$  encontrado para o polímero na literatura no estudo de Martins *et al.* (2013), de 108°C, e também visto que nesse caso foi realizado apenas um teste para cada composição.

### 6.2.2.2 Análise Termogravimétrie (TGA) dos compósitos ABS/AR

As amostras que foram produzidas pelo processo de extrusão e conformação por injeção apresentaram um comportamento da curva termogravimétrica semelhante ao que já havia sido previamente estudado e discutido para as amostras que foram processadas no misturador Haake e não foram injetadas (conforme seção 6.1.2.2). Dessa forma, ABS e os compósitos ABS/AR apresentaram um único estágio de decomposição com diferença apenas no que diz respeito ao resíduo em massa apresentado pelos compósitos ao fim do processo o qual é característico da presença de AR em sua composição. As temperaturas de início, pico e fim de decomposição estão dispostas na Tabela 16.

Temperatura de início ( $T_{onset}$ ) e fim ( $T_{endset}$ ) de decomposição e temperatura de pico de decomposição ( $T_{pico}$ ) ABS e os compósitos ABS/AR.

Tabela 16 - Temperatura de início ( $T_{onset}$ ) e fim ( $T_{endset}$ ) de decomposição e temperatura de pico de decomposição ( $T_{pico}$ ) ABS e os compósitos ABS/AR

<b>Amostra</b>	<b><math>T_{onset}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{pico}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{endset}</math> (°C)</b>	<b>Resíduo (%<sub>massa</sub>)</b>
ABS	358,27	464,27	512,27	2,85
ABS-10AR	357,23	453,23	511,23	11,25
ABS-15AR	355,24	452,24	510,24	10,91
ABS-20AR	351,81	449,81	506,81	20,31

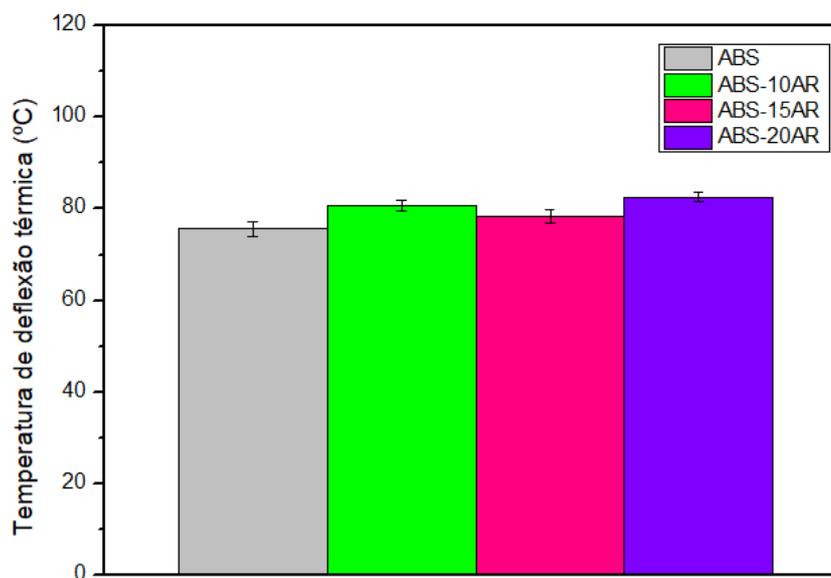
Fonte: Próprio autor.

Além disso, pela análise da Tabela 16, percebe-se uma elevação para as temperaturas de início, pico e fim de decomposição das amostras quando comparadas com os materiais não injetados (seção 6.1.2.2). Para os materiais injetados, conforme se adiciona a AR, observa-se uma redução nas temperaturas de início e fim de decomposição de cerca de 6°C se comparados ao ABS. Para as temperaturas de pico a variação é um pouco maior, atingindo 14,5°C de diferença para ABS-20AR quando comparado com a referência. As curvas obtidas estão apresentadas no Apêndice A nas Figuras 41-44.

### 6.2.3 Análise da Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

No ensaio de HDT realizado segundo a norma ASTM D648, foi possível identificar a temperatura de deflexão térmica do ABS e dos compósitos ABS/AR, conforme apresentado na Figura 20, a fim de analisar a influência da adição de na estabilidade térmica-mecânica do ABS.

Figura 20 - Temperatura de deflexão térmica para ABS e compósitos ABS/AR

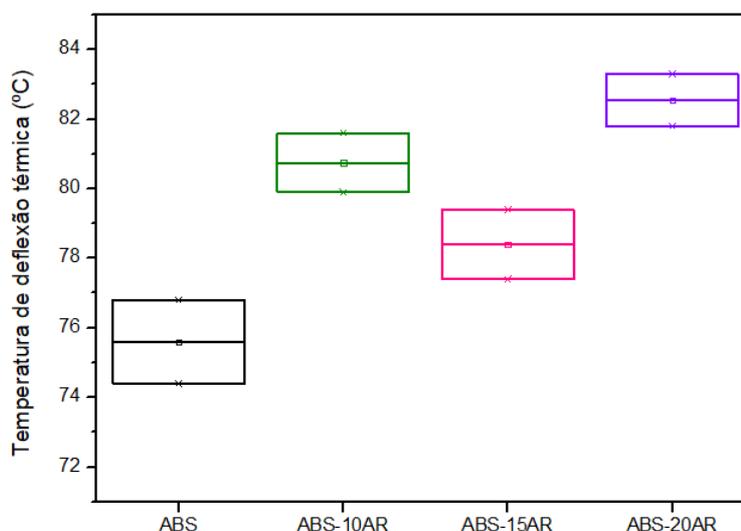


Fonte: Proprio autor

Para o ABS puro, o valor encontrado foi de 75,6°C, sendo um valor próximo ao encontrado na literatura por Lustosa *et al.* (2020) de 69°C, seguindo a mesma norma para realização do ensaio.

A análise estatística ANOVA mostrou que a argila foi responsável por 88% da variabilidade de temperatura encontrada e que apenas as composições ABS-20AR / ABS são estatisticamente distintas, conforme apresentado na Figura 21.

Figura 21 - Blox plot dos valores médios de temperatura de deflexão térmica



Fonte: Proprio autor.

#### 6.2.4 Caracterização mecânica dos compósitos ABS/AR

A partir do ensaio de tração foi possível obter curvas de tensão ( $\sigma$ ) versus deformação ( $\epsilon$ ) para as diferentes composições (apresentadas nas Figuras 51-54 do Apêndice B), e os valores de: módulo de elasticidade (E), tensão de escoamento ( $\sigma_y$ ), deformação de escoamento ( $\epsilon_y$ ), tensão de ruptura ( $\sigma_f$ ) e deformação de ruptura ( $\epsilon_f$ ) indicados na Tabela 17.

Tabela 17 - Valores médios das propriedades mecânicas de tração de ABS e ABS/AR

Amostra	E (GPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\epsilon_y$ (%)	$\sigma_f$ (MPa)	$\epsilon_f$ (%)
ABS	$2,65 \pm 0,08$	$43,68 \pm 0,28$	$2,54 \pm 0,09$	$33,35 \pm 0,67$	$11,78 \pm 4,0$
ABS-10AR	$2,94 \pm 0,05$	$40,32 \pm 0,27$	$2,07 \pm 0,03$	$37,21 \pm 0,73$	$2,69 \pm 0,23$
ABS-15AR	$3,28 \pm 0,11$	$39,74 \pm 0,55$	$1,89 \pm 0,03$	$37,60 \pm 0,77$	$2,30 \pm 0,14$
ABS-20AR	$3,52 \pm 0,17$	$39,30 \pm 0,37$	$1,72 \pm 0,04$	$38,43 \pm 0,23$	$1,92 \pm 0,04$

Fonte: Próprio autor.

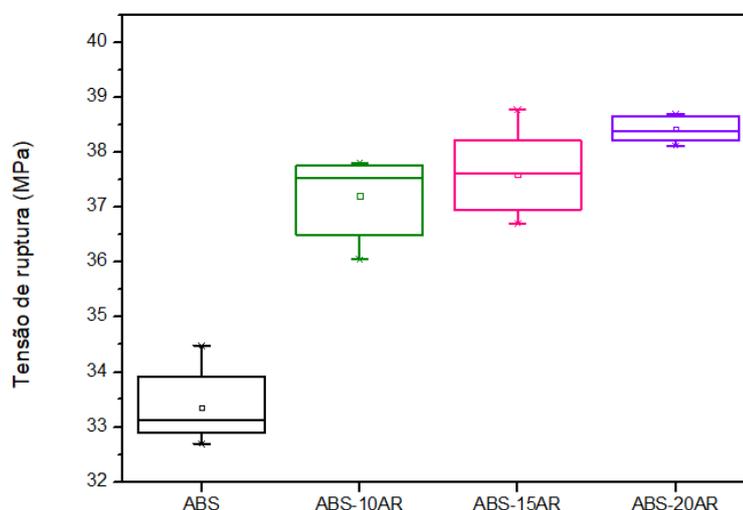
A partir dos resultados dispostos na Tabela 17 é possível observar que todos os compósitos apresentaram módulo de elasticidade maior que o material de referência, e esse módulo aumentava também conforme o aumento da fração de argila no compósito. No caso do compósito com o maior teor de argila refratária houve uma

elavação do módulo de aproximadamente 33% em relação ao ABS puro. Esse fato está diretamente relacionado à maior presença do material cerâmico que contribui para o aumento da rigidez.

As tensões de ruptura também apresentaram um pequeno aumento conforme aumentava a porcentagem de AR no compósito, de forma contrária ao que havia sido observado nos compósitos não injetados discutidos na seção 6.1.3. Essa fato pode estar relacionado com a forma de processamento, visto que uma melhor homogeneização entre AR e polímero pode ter sido promovida durante o processo de extrusão, levando a redução na presença de aglomerados e possivelmente uma melhor aderência e interação entre os materiais para a formação do compósito.

Através da análise ANOVA foi possível observar qual seria a magnitude em que a variação da fração mássica de AR no compósito seria responsável por alterações nas propriedades de tração. Assim, por meio do coeficiente  $R^2$ , essa análise mostrou que a alteração da porcentagem de AR no compósito seria responsável por cerca de 92%, 84% e 91% na variabilidade das tensões de ruptura, deformação na ruptura e no módulo de elasticidade, respectivamente. Com a realização do Teste de Tukey e por meio da análise dos box plots para as médias destas propriedades (Figura 22), foi possível observar que com relação à tensão de ruptura, apenas as composições ABS-15AR / ABS-10R e ABS-20AR / ABS-15AR, apresentaram valores médios de tensão estatisticamente iguais, mas ainda inferiores em relação ao material de referência.

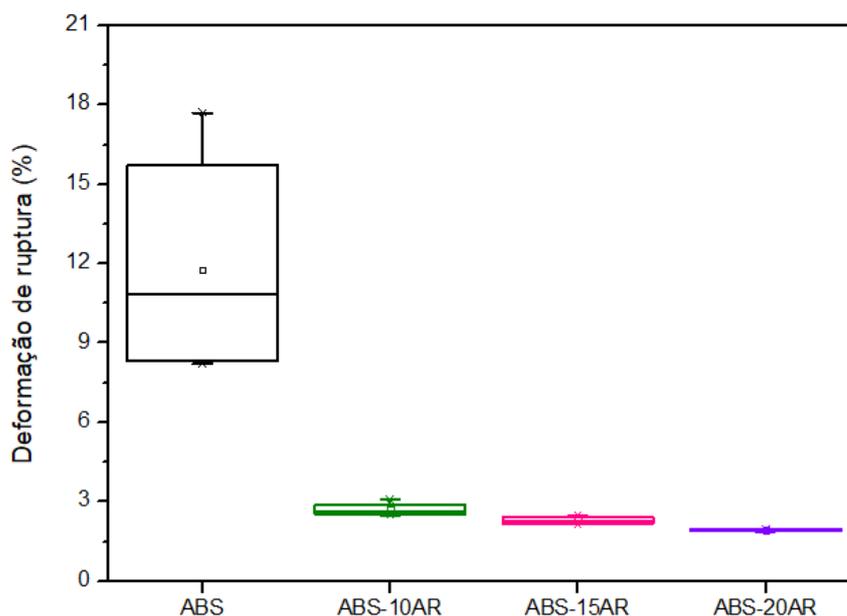
Figura 22 - Box plots dos valores médios de tensão de ruptura para ABS e os compósitos ABS/AR



Fonte: Próprio autor.

Já com relação à deformação dos materiais na ruptura, percebeu-se que as composições ABS-15AR / ABS-10R, ABS-20AR / ABS-15AR e ABS-20AR / ABS-10AR apresentaram valores médios estatisticamente iguais, conforme podemos observar na Figura 23.

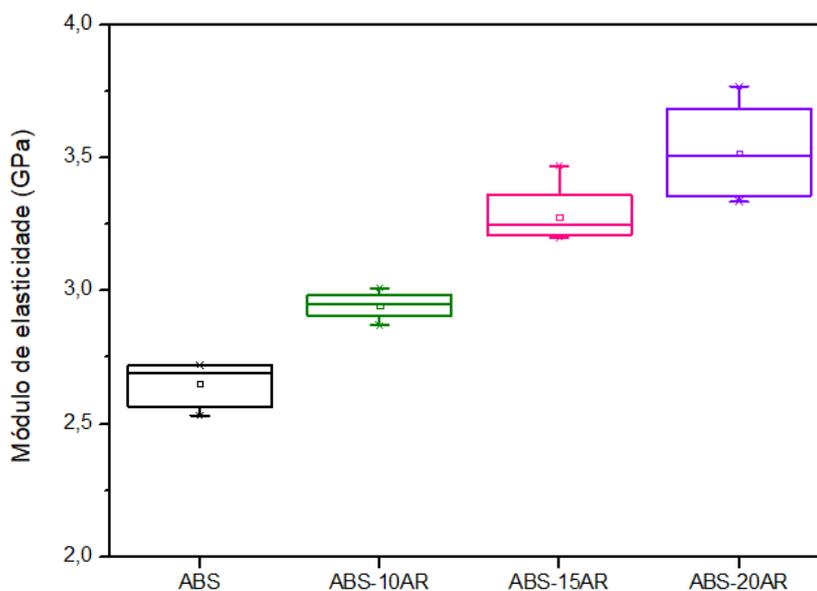
Figura 23 - Box plots dos valores médios de deformação de ruptura para ABS e os compósitos ABS/AR



Fonte: Próprio autor.

Por fim, ao analisar o módulo de elasticidade, o Teste Tukey mostrou que seus valores médios se mostraram estatisticamente distintos entre todas as composições comparadas, visto que para todos os compósitos o módulo de elasticidade adquiriu uma melhoria se comparado ao material de referência (Figura 24).

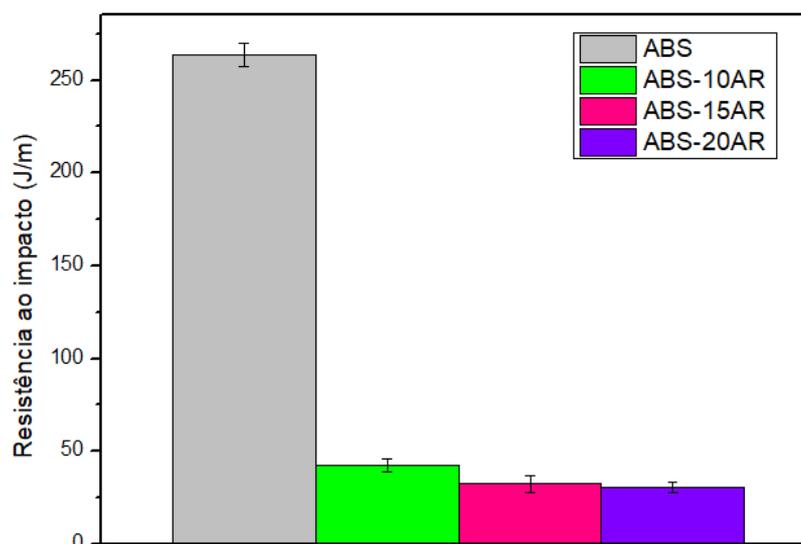
Figura 24 - Box plots dos valores médios de módulo de elasticidade para ABS e os compósitos ABS/AR



Fonte: Próprio autor.

Para o ensaio mecânico de resistência ao impacto Izod, foi calculada a resistência ao impacto para cada corpo de prova testado, conforme Equação 1, e então foi possível determinar o valor médio de resistência ao impacto para cada composição em estudo, conforme indicado na Figura 25.

Figura 25 - Resistência ao impacto para ABS e compósitos ABS/AR



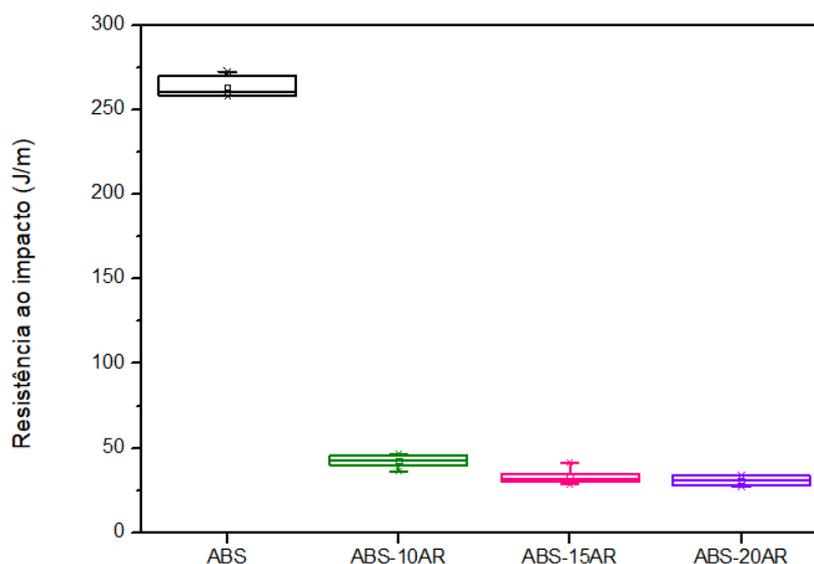
Fonte: Próprio autor.

Como já citado anteriormente, na literatura são encontrados valores de

resistência ao impacto para o ABS entre 144 e 566 J/m (HIRAYAMA, 2015), o que corrobora o valor encontrado nessa pesquisa de aproximadamente 264 J/m .

Observou-se por meio da Figura 25 que os compósitos ABS/AR sofreram uma grande diminuição na resistência ao impacto se comparados com o material de referência, com valores médios equivalentes a 263,8 J/m para ABS, 42,5 J/m para ABS-10AR, 32,7 J/m para ABS-15AR e 30,7 J/m para ABS-20AR. Ainda pela análise da Figura 25 e dos box plots da resistência ao impacto média dos materiais (Figura 26), e com o suporte da análise estatística ANOVA ficou evidente que as três composições ABS/AR apresentaram diferenças significativas entre suas médias, sendo bastantes distintas principalmente do material de referência, o que justifica um alto valor para  $R^2$  (0,9982). Apenas as composições ABS-20AR e ABS-15AR apresentaram igualdades. Tendo em vista que a adição de AR promoveu uma grande redução na resistência ao impacto dos compósitos, pode-se inferir que AR não promoveu melhorias nesta propriedade conforme esperado, para todas as frações mássicas investigadas.

Figura 26 - Box plot da resistência ao impacto média para ABS e compósitos ABS/AR



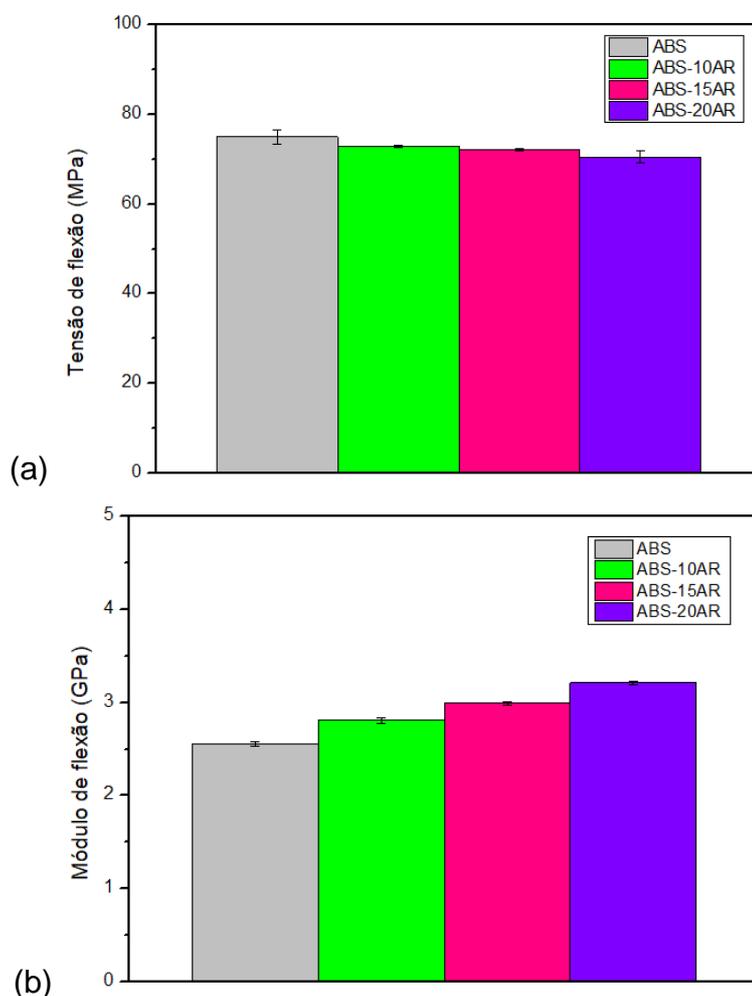
Fonte: Próprio autor.

Na literatura são encontrados valores de módulo de flexão para o ABS entre 1,65 a 3,11 GPa, conforme dispostos na Tabela 1, o que corrobora o valor encontrado nessa pesquisa de aproximadamente 2,5 GPa. No estudo de LANDI (2003) foi

encontrada uma tensão de flexão de 72 MPa para o ABS, o que também corrobora o valor encontrado nessa pesquisa de aproximadamente 75 MPa.

Nos ensaios de flexão realizados, observou-se que a aumento da quantidade de argila refratária para a formação dos compósitos foi responsável por uma pequena redução na resistência à flexão dos materiais produzidos, conforme mostrado na Figura 27 (a), ao mesmo tempo em que o módulo de elasticidade aumentou conforme a adição de AR na matriz polimérica aumentava, Figura 27 (b).

Figura 27 - Propriedades de flexão para ABS e compósitos ABS/AR para resistência à flexão e módulo de flexão



Fonte: Próprio autor.

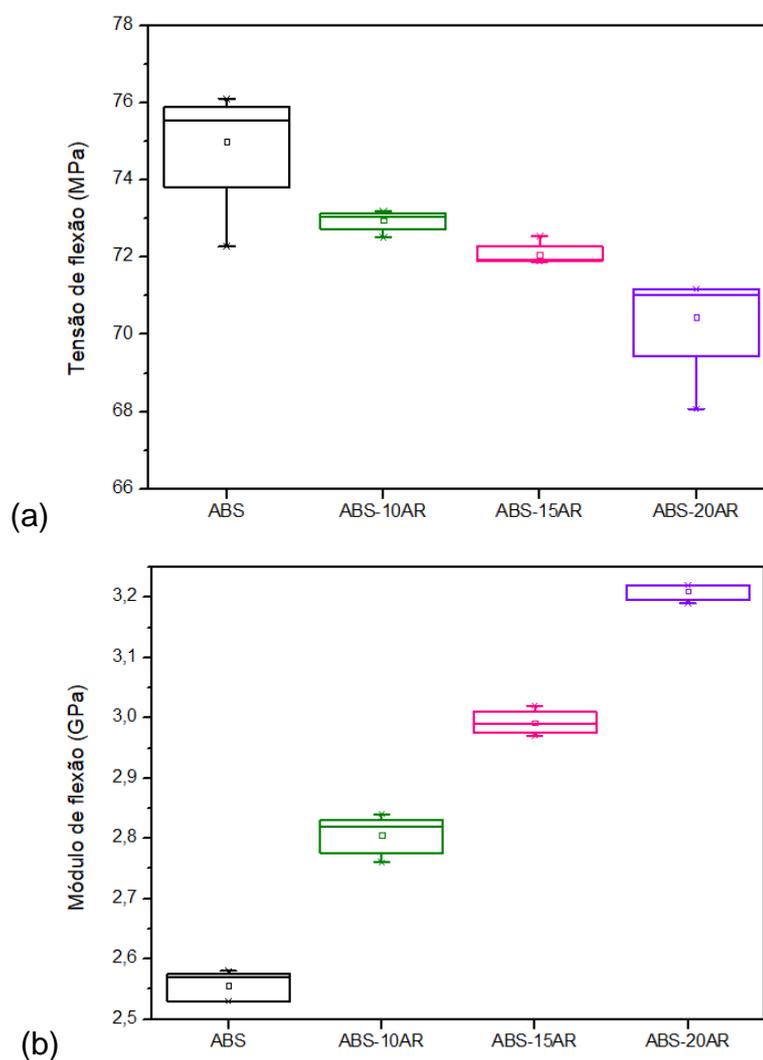
Legenda: a) Resistência à flexão;

b) Módulo de flexão.

A diferença entre os valores médios de tensão de flexão e módulo de flexão estão dispostos na Figura 28. A partir da análise estatística ANOVA realizada é

possível observar que a incorporação de AR na matriz polimérica foi responsável por aproximadamente 76% na variabilidade das tensões de flexão e através da realização do teste Tukey, sendo nítido que a diferença entre as médias de tensão não foi significativa apenas para as composições ABS-20AR / ABS-15AR e ABS-15AR / ABS-10AR (Figura 28 (a)). Com relação ao módulo de flexão, a análise estatística evidenciou que a variação do teor de AR foi responsável por cerca de 99,3% da variabilidade dos resultados obtidos para esta propriedade, visto que todas as composições apresentaram diferença significativa nos seus valores médios de módulo de flexão, conforme mostrado na Figura 28 (b).

Figura 28 - Box plots dos valores médios de flexão para ABS e compósitos ABS/AR para resistência à flexão e módulo de flexão



Fonte: Próprio autor.

Legenda: a) Resistência à flexão;

b) Módulo de flexão.

### 6.2.5 Compilação dos resultados dos ensaios mecânicos

A fim de facilitar a visualização dos resultados obtidos nos ensaios mecânicos, os valores encontrados para as propriedades foram dispostos na Tabela 18 e o resultado do teste Tukey apresentado na Tabela 19 mostrando a combinação de amostras que foram consideradas ou não estatisticamente iguais.

Tabela 18 - Compilação dos resultados dos ensaios mecânicos para o ABS e compósitos ABS/AR injetados

<b>Tipo de ensaio</b>	<b>ABS</b>	<b>ABS-10AR</b>	<b>ABS-15AR</b>	<b>ABS-20AR</b>
Tensão de ruptura (MPa)	33,35 ± 0,67	37,21 ± 0,73	37,60 ± 0,77	38,43 ± 0,23
Deformação de ruptura (%)	11,78 ± 4,0	2,69 ± 0,23	2,30 ± 0,14	1,92 ± 0,04
Módulo de elasticidade (GPa)	2,65 ± 0,08	2,94 ± 0,05	3,28 ± 0,11	3,52 ± 0,17
Resistência ao impacto (J/m)	263,8 ± 6,29	42,5 ± 3,65	32,7 ± 4,51	30,7 ± 2,78
Resistência a flexão (MPa)	75,00 ± 1,54	72,96 ± 0,26	72,07 ± 0,28	70,45 ± 1,34
Módulo de flexão (GPa)	2,56 ± 0,02	2,81 ± 0,03	2,99 ± 0,02	3,21 ± 0,01

Fonte: Próprio autor.

A partir da Tabela 18 é possível concluir que com o aumento da composição de AR no compósito houve: um pequeno aumento na tensão de ruptura; uma redução na deformação de ruptura; um pequeno aumento no módulo de elasticidade; uma grande redução na resistência ao impacto; uma pequena redução na resistência a flexão; e um pequeno aumento no módulo de flexão. Entretanto, a partir do teste Tukey a interpretação desses dados fornece o seguinte resultado (Tabela 19):

Tabela 19 - Compilação dos resultados dos ensaios mecânicos que apresentaram valores estatisticamente iguais ou distintos no teste Tukey

<b>Tipo de ensaio</b>	<b>Amostras estatisticamente iguais</b>
Tensão de ruptura	ABS-15AR / ABS-10R ABS-20AR / ABS-15AR
Deformação de ruptura	ABS-15AR / ABS-10R ABS-20AR / ABS-15AR ABS-20AR / ABS-10
Módulo de elasticidade	Todas estatisticamente distintas
Resistência ao impacto	ABS-20AR / ABS-15AR ABS-20AR / ABS-15AR
Resistência a flexão	ABS-15AR / ABS-10AR
Módulo de flexão	Todas estatisticamente distintas

Fonte: Próprio autor.

### 6.2.6 Ensaio de flamabilidade para os compósitos ABS/AR

Conforme apresentado na metodologia no item 5.6, o ensaio UL 94V teve como intuito verificar a propriedade de auto extinção de chama dos materiais, no qual, conforme os tempos aferidos para auto extinção de chama, os materiais podem ser classificados como V-0 (referente ao material mais resistente à flamabilidade), V-1 ou V-2 (classificação para o material menos resistente à flamabilidade). Durante a realização do teste de flamabilidade UL94 de queima vertical foi observado que nenhum dos compósitos, bem como o material de referência (ABS), apresentaram auto extinção da chama após a primeira queima com a chama de ignição (exceto para a amostra ABS-20AR). A única amostra que obteve a auto extinção da chama foi a amostra que apresentava a maior quantidade de AR. Não houve gotejamento sob chama em nenhuma das amostras. Para as amostras em que a chama não se extinguiu foi observado que o tempo para queima total do material foi maior conforme

aumentava a quantidade de reforço cerâmico presente nele, quando comparado a amostra de referência. Os resultados observados estão descritos na Tabela 20.

Tabela 20 - Comportamento da queima e classificação conforme normal UL94V

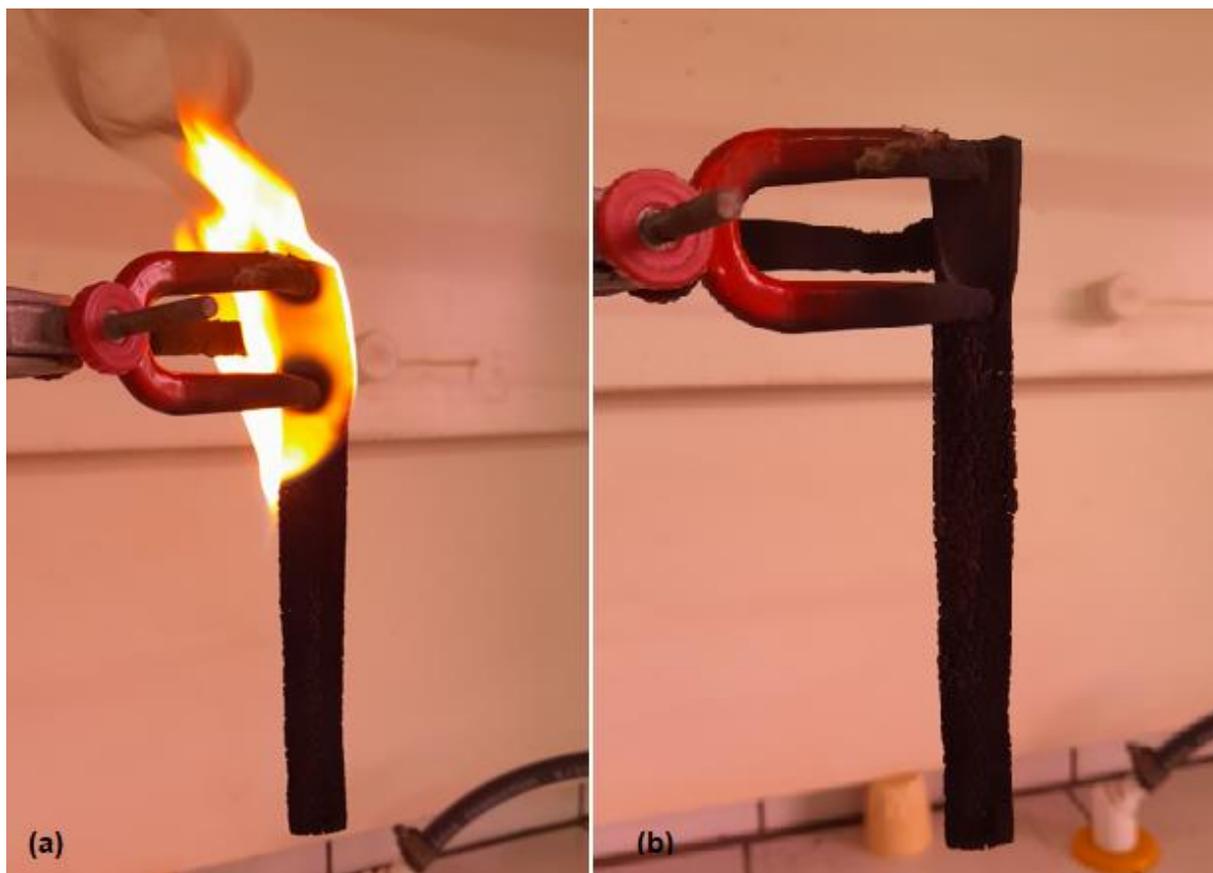
<b>Amostras</b>	<b>Tempo até queima total (s)</b>	<b>Tempo até a auto extinção da chama (s)</b>	<b>Gotejamento sob chama</b>	<b>Classificação</b>
ABS	62	N/A	Não	V-2
ABS-10AR	104	N/A	Não	V-2
ABS-15AR	126	N/A	Não	V-2
ABS-20AR	N/A	260	Não	V-2

Fonte: Próprio autor.

Após analisar esse conjunto de características observadas durante o ensaio de flamabilidade, os materiais foram classificados como V-2, assim como descrito pela norma. Além disso, pode-se inferir que por meio deste ensaio de flamabilidade que a adição de AR ao polímero foi responsável por um aumento no tempo gasto para queima total do material. Na Tabela 20 a abreviação N/A significa “não aplicável” pois não foi possível observar tal característica na amostra analisada.

Para a amostra ABS-20AR, a presença de uma maior quantidade de reforço cerâmico foi capaz de promover a extinção da chama. Durante o ensaio a chama passou sobre o corpo de prova até se extinguir, mas o corpo de prova se manteve inteiro, apresentando rachaduras, conforme mostrado na Figura 29. Para ficar ainda mais nítida a diferença entre o corpo de prova antes e após a queima, é possível observar a Figura 30 que apresenta ambas amostras.

Figura 29 - Compósito ABS-20AR durante e após a queima no ensaio de flamabilidade UL94V



Fonte: Próprio autor.

Legenda: a) Durante a queima;

b) Após a queima

Figura 30 - Compósito ABS-20AR após e antes  
ensaio de flamabilidade UL94V



Fonte: Próprio autor.

Legenda: a) Amostra após ensaio;

b) Amostra antes do ensaio.

No teste de queima horizontal (UL 94HB), conforme já demonstrado na metodologia no item 5.6, é possível calcular a taxa de queima linear dos materiais através da Equação 2. Na realização do ensaio, observou-se que a velocidade de queima do polímero ABS foi de 54 mm/min. Esse valor corrobora o valor encontrado na literatura no estudo de Martins et al. (2013) que identificou uma velocidade de queima de 45 mm/min para o ABS. Ao comparar esse valor com a taxa de queima linear dos compósitos é possível notar que houve uma diminuição no valor da velocidade de queima conforme há o aumento da fração de argila presente no

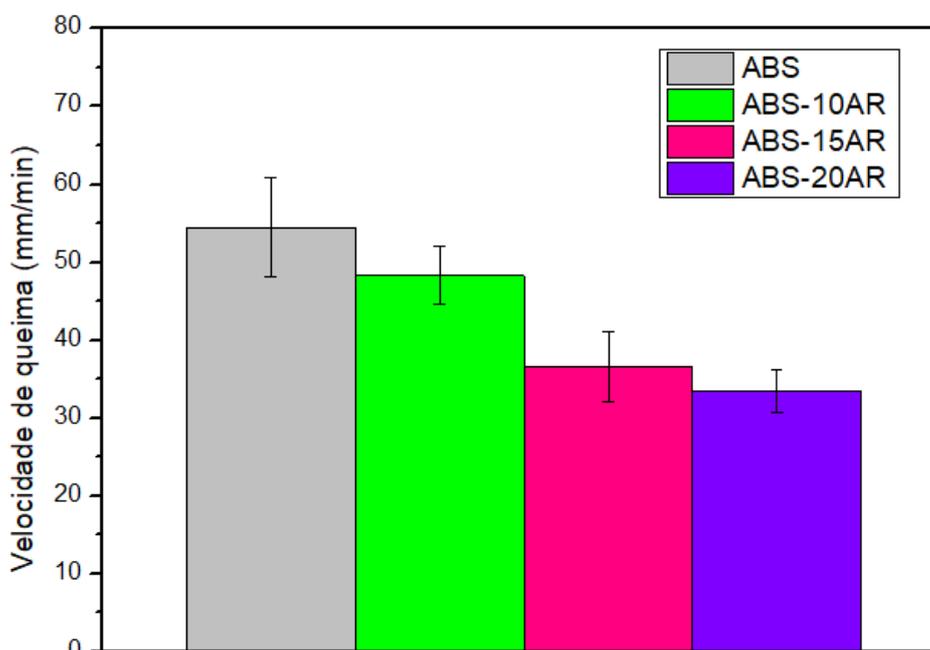
compósito. Os valores encontrados seguem dispostos na Tabela 21 e Figura 31.

Tabela 21 - Tempo e taxa de queima linear do ABS e seus compósitos

Amostra	Tempo médio de queima (s)	Taxa de queima linear (mm/min)
ABS	82,6	54,5
ABS-10AR	93,2	48,3
ABS-15AR	123,0	36,6
ABS-20AR	134,6	33,4

Fonte: Próprio autor.

Figura 31 - Velocidade de queima dos compósitos ABS/AR injetados



Fonte: Próprio autor.

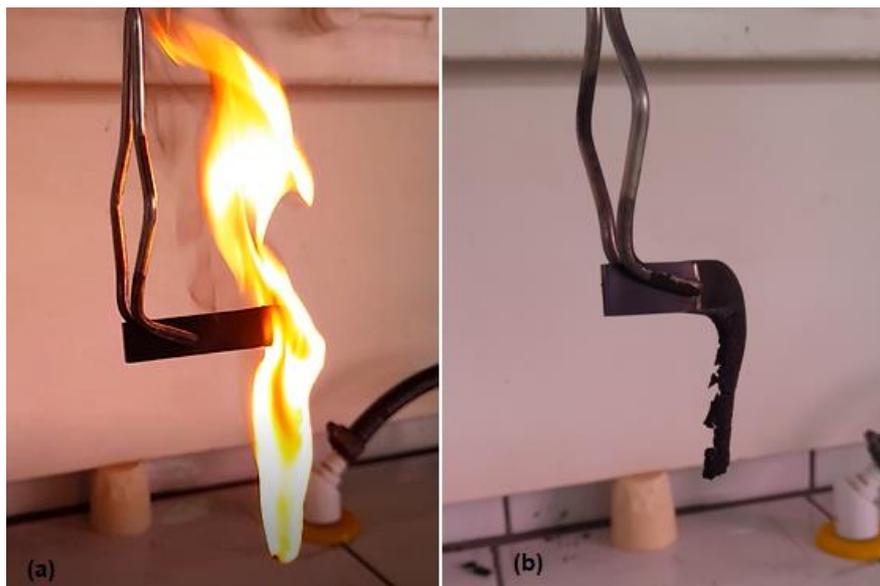
Analisando os dados encontrados, apenas os compósitos com 15% e 20% de AR receberam a classificação HB, em que a taxa de queima não foi superior a 40 mm/min (taxa determinada pela norma para amostras de 3 a 13 mm de espessura).

A redução na taxa de queima observada nos compósitos é de suma importância para o ponto de vista comercial, fazendo com que esse produto seja passível de um maior número de aplicações no ramo industrial.

Na Figura 32 é possível observar o compósito ABS-20AR durante e após o

ensaio de flamabilidade.

Figura 32 - Compósito ABS-20AR durante e após o ensaio de flamabilidade UL94HB



Fonte: Próprio autor.

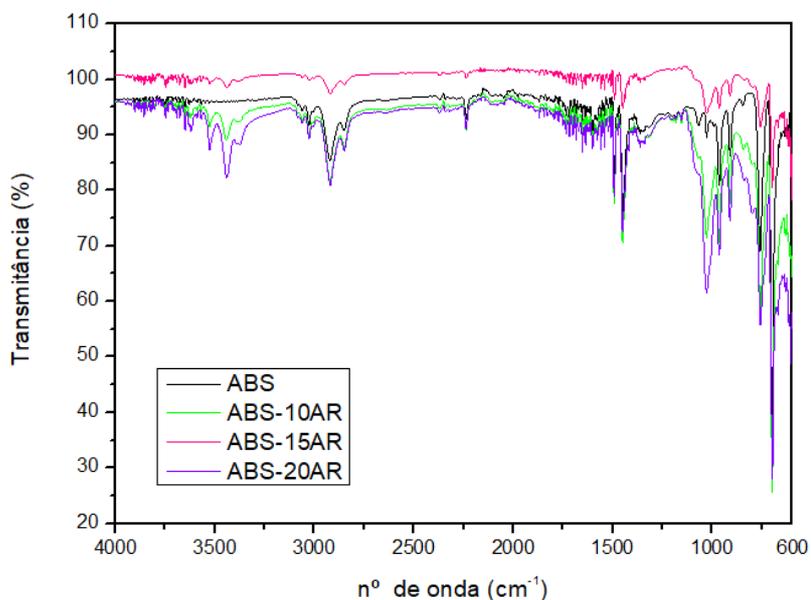
Legenda: a) Durante ensaio;

b) Após o ensaio.

### 6.2.7 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR das amostras injetadas apresentou resultados semelhantes com o ensaio das amostras processadas no Haake, como esperado, apresentando picos nas mesmas faixas de número de ondas. O resultado da análise é mostrado na Figura 33:

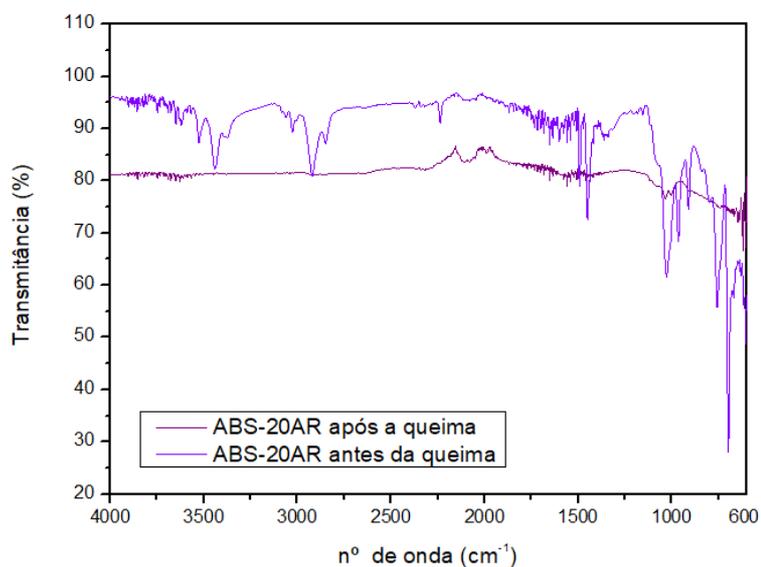
Figura 33 - Espectro FTIR para ABS e compósitos ABS/AR após etapa de injeção



Fonte: Próprio autor.

Não foi possível fazer uma análise de todas as amostras após o ensaio de flamabilidade pois como já mencionado a chama não se extinguiu durante o ensaio, exceto para a amostra com maior teor de argila. Dessa forma, foi realizado um comparativo entre o FTIR de amostras de ABS-20AR antes e após a queima no ensaio de flamabilidade. O resultado segue disposto na Figura 34.

Figura 34 - Análise de FTIR para amostras de ABS-20AR antes e após a queima do ensaio de flamabilidade



Fonte: Próprio autor.

Através do espectro obtido (Figura 34), pode-se observar que as bandas de absorção sofreram uma forte redução em intensidade. Como já observado nos materiais não injetados, esse fato pode ser um indicativo da maior presença de argila na superfície do compósito, promovendo assim redução na intensidade de bandas características do polímero. Com relação à extinção das bandas entre 3454 e 3532  $\text{cm}^{-1}$  é possível que seja decorrente da decomposição de matéria orgânica presente na argila ou até mesmo da eliminação de água de ligação estrutural da argila.

## 7 CONCLUSÕES

Com relação às análises térmicas realizadas, a incorporação de diferentes teores de AR na matriz de ABS não promoveu influência significativa na estabilidade térmica do material, visto que a  $T_g$  dos materiais não injetados e injetados sofreu pequenas variações que não se mostraram influentes. A produção de compósitos com diferentes teores de AR sem comprometimento das propriedades térmicas intrínsecas do polímero, um dos objetivos desta pesquisa, foi atingida. O mesmo pode ser dito para a propriedade termo-mecânica analisada. A temperatura de deflexão térmica não sofreu grandes variações com o adição de argila para a formação dos compósitos.

Com relação aos ensaios mecânicos foi observada uma pequena redução nos valores de tensões e deformações, tanto de escoamento quanto de ruptura. Os compósitos apresentaram uma maior fragilidade quando comparados aos ABS puro, considerando que após a deformação elástica, os compósitos ABS/AR pouco se deformam plasticamente e se rompem. Porém, tais reduções não se mostraram tão significativas visto que altos teores de AR foram utilizados para a produção dos compósitos. Apenas a resistência ao impacto teve uma redução significativa, o que era esperado devido à presença da argila no compósito.

Com relação aos métodos de processamento, também pode-se observar uma pequena influência nas propriedades mecânicas das amostras produzidas, sendo possível atingir o objetivo de determinar o melhor o método de produção para os compósitos. Para os materiais processados por extrusão e conformados por injeção observou-se uma redução em propriedade mecânica, inferior, comparando à apresentada pelos materiais processados no reômetro Haake. Tal diferença se deve possivelmente a uma melhor homogeneização entre AR e ABS promovida durante o processo de extrusão, gerando uma melhor dispersão da AR na matriz polimérica (fato que pode vir a ser comprovado através de uma análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura MEV). Ainda foi possível observar que os materiais processados por extrusão manifestaram um aumento no módulo de elasticidade para todos os compósitos quando comparados com o material de referência.

O fato de que a adição da argila refratária, mesmo em maiores teores, não prejudicou as características do polímero é muito positivo, pois ainda que com a AR na forma de particulado micrométrico, apenas sua adição à matriz polimérica foi eficaz para reduzir a velocidade de queima nos compósitos produzidos quando comparado

ao material de referência e ainda em maior quantidade, foi capaz de promover a autoextinção da chama, como aconteceu com o ABS-20AR, sendo uma melhora significativa em termos de flamabilidade. Por isso, infere-se que o objetivo da pesquisa foi atingido de forma satisfatória, visto que foi possível produzir um material de baixo custo agregado e com melhores características de flamabilidade, conforme observado pelos ensaios seguindo a norma UL 94.

O uso da argila refratária (AR) nessa pesquisa trouxe melhores resultados de flamabilidade do que os obtidos com o uso de argila montmorillonita (MMT). Isso pode ser justificado por sua maior refratariedade e baixo índice de plasticidade, fato que possibilitou maior compatibilidade entre cerâmica/polímero sem a retenção de água – ao contrário do que encontra-se na literatura, no qual é apontado que a água retida na estrutura da montmorillonita também pode auxiliar na redução da propagação da chama e aliada à sua capacidade de esfoliação de suas camadas, possibilita uma melhor dispersão na matriz polimérica. Portanto, a partir dos resultados apresentados, infere-se que a refratariedade da argila contribua de forma mais eficiente para a retardância de chama do que a grande quantidade de água estrutural retida nas camadas argilosas, como proposto em outros artigos.

Por fim, outro fato relevante é que como já citado na justificativa dessa pesquisa, a argila refratária utilizada nesse estudo não tem utilização pela indústria, acumulando-se a céu aberto ou em galpões, pois ela é consequência da exploração de outros minérios de interesse comercial. Por isso, os resultados obtidos mostraram-se promissores sob o ponto de vista industrial, favorecendo também a questão do passivo ambiental da indústria que a armazena, visto que esse projeto trouxe uma nova aplicação para tal argila, que é bem mais acessível e barata do que as demais estudadas na maioria dos artigos – como já mencionado, na literatura são encontrados estudos utilizando a argila montmorillonita como material cerâmico para o mesmo objetivo e geralmente essa argila passa por processos de modificação superficial buscando uma melhor interface, o que encarece sua utilização, além de que essa argila está se tornando mais escassa devido à grande utilização em produtos de cerâmica tradicional.

## REFERÊNCIAS

- ALBINANTE, S. R., PACHECO, É. B. A. V., VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Química Nova**, vol. 36, n. 1, p. 114-122. 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D790-03**: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. West Conshohocken, 2003.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D638-14**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. West Conshohocken, 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D256-10**: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. West Conshohocken, 2018.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D648-18**: Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position. West Conshohocken, 2018.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D882-18**: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. West Conshohocken, 2018.
- ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE VEÍCULOS AUTOMOTORES. **ANFAVEA**. Disponível em: <<https://anfavea.com.br/>>. Acesso em: 28 maio 2021.
- BERGAMINI, P. A. **Reciclagem de policarbonato por meio da composição de blendas de ABS/PC**. 2015. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Metalúrgica) - Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2015.
- BOLDIZAR, A.; MÖLLER, K. Degradation of ABS during repeated processing and accelerated ageing. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v. 81, n. 2, p. 359-366, jan. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0141-3910\(03\)00107-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0141-3910(03)00107-1).
- BRANCO, P. M. **Minerais Argilosos**. CPRM Serviço Geológico do Brasil. 2014. Disponível em: <<https://cutt.ly/Qgt1d8z>>. Acesso em: 01 set. 2020.
- BRETHER, U. *et al.* Synthesis and characterization of poly(pentabromostyrene) micrometer-sized particles of narrow size distribution for flame-retardant applications. **Colloid And Polymer Science**, [S.l.], v. 292, n. 5, p. 1181-1189, 4 fev. 2014. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00396-014-3167-2>.
- BUDINSKI, K. G.; BUDINSKI, M. K. **Engineering Materials: Properties and Selection**. 9th ed. New Jersey: Pearson Prentice Hall, 2010. 744 p.

BURST, J. F. The application of clay minerals in ceramics. **Applied Clay Science**, [S.l.], v. 5, n. 5-6, p. 421-443, mar. 1991. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0169-1317\(91\)90016-3](http://dx.doi.org/10.1016/0169-1317(91)90016-3).

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2002. 912 p.

CÂNDIDO, L. H. A. **Estudo do ciclo de reciclagem de materiais em blendas acrilonitrilabutadieno-estireno / policarbonato**. 2011. 129 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Campinas, 2011.

CANEVAROLO JR. S. V. **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2.ed. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

CAPONERO, J. **Reciclagem de pneus**. 2020. 164 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

CARDINALI, D. A. **Análise da influência das condições de processamento na morfologia e nas propriedades de blendas poliméricas PBT/ABS moldadas por injeção**. 2011. 167f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

CARRERO, A. *et al.* Development of a new synthetic method based on in situ strategies for polyethylene/clay composites. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 126, n. 3, p.987-997. 2012.

CAVANI, C.S. **Estudo das Características de Inflamabilidade de Polímeros Utilizados na Construção Civil e Indústria de Transportes**. 2008. 116 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

CHAWLA, K. K. **Composite Materials: Science and Engineering**. 3rd ed. New York: Springer, 2012.

CORDEBELLO, F. S. Polímeros do futuro: tendências e oportunidades. **Polímeros**, [S.l.], v. 13, n. 1, p. e4-e43, jan. 2003. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282003000100003>

CORDOVA, B. A. B. **Otimização do processo de moldagem por injeção do ABS via métodos estatísticos**. 2018. 184 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2018.

DASARI, A. *et al.* Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials. **Progress in Polymer Science**, [S.l.], v. 38, n. 9, p.1357-1387, sept. 2013.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

60 p.

DEER W.A., HOWIE R. A., ZUSSMAN J. **An Introduction to the Rock-Forming Minerals**. 3rd ed, England: Mineralogical Society, 2013. 498 p. ISBN: 9780903056274

FELIX, T. **Produção de compósitos e nanocompósitos de poliestireno de alto impacto com propriedades antichamas**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

FERREIRA, L. A.S; PESSAN, L. A.; JÚNIOR, L. H. Comportamento mecânico e termo-mecânico de blendas poliméricas de PBT/ABS. **Polímeros**, [S.l.], v. 7, n. 1, p.67-72, jan. 1997

FU, S. *et al.* Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, [S.l.], v. 39, n. 6, p.933-961, 2008.

GALLO, J. B. **Uso de Hidróxido de Alumínio tratado superficialmente em fios e cabos elétricos de baixa tensão**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1996.

GALLO, J. B.; AGNELLI., J. A. M. Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio. **Polímeros**, [S.l.], v. 8, n. 1, p.23-38, mar. 1998.

GALVAN, D. **Estudos de híbridos de ABS e mistura binária de argilas montmorilonita organofílicas**. 2012. 216 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

GAMA, D. P. N. **Análise das propriedades de tensão e flexão de compósitos sanduíche**. 2017. 72 p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2017.

HARADA, J.; UEKI, M. M. **Injeção de termoplásticos: produtividade com qualidade**. São Paulo: Artliber, 2012. 269 p.

HARPER, C. A. **Handbook of Plastic Processes**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

HIRAYAMA, D. **Reciclagem do copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno e do poliestireno de alto impacto oriundos de rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos na forma de blendas poliméricas**. 2015. 213 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal de São Paulo, Lorena, 2015.

KIRSCHBAUM, C. Decisões entre pesquisas quali e quanti sob a perspectiva de mecanismos causais. **Revista Brasileira de Ciências Sociais**, [S.l.], v. 28, n. 82, p. 179-193, jun. 2013. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0102-69092013000200011>.

- KLEIN, F. R. **Estudo da degradação termomecânica e fotooxidativa de poli(acrilonitrila-butadienoestireno) para fins de reciclagem primária**. 2009. 56f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.
- LANDI, T. R. L. **Estudo do efeito da radiação ionizante por feixe de elétrons sobre o terpolímero acrilonitrila butadieno estireno – ABS**. 2003. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- LAOUTID, F. *et al.* New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. **Materials Science and Engineering: R**, [S.l.], v.63, n. 3, p.100-125, jan. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2008.09.002>.
- LESAFFRE, N. *et al.* Revealing the impact of ageing on a flame retarded PLA. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v. 127, p. 88-97, may. 2016.
- 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. 366 p.
- LUSTOSA, E. C. B. *et al.* Propriedades térmicas de compósitos de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) e fibras de celulose modificadas com nanopartículas de sílica (SiO<sub>2</sub>). **Matéria**, [S.l.], v. 25, n. 3, 2020.
- MAESTRELLI, S. C. *et al.* Estudo de caracterização de argilas não plásticas da região de Poços de Caldas, MG. **Cerâmica**, [S.l.], v. 59, n. 350, p.242-248, jun. 2013. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132013000200008>.
- MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos**. São Paulo: Artliber, 2005. 485 p.
- MARK, H. F. **Encyclopedia of polymer science and technology**. New York: John Wiley & Sons, v. 1, p. 174-203 e v. 3, p. 336-352, 2003.
- MARTINS, P. A. *et al.* Retardância à chama e estabilidade térmica: no copolímero de ABS com adição de TiO<sub>2</sub> e argila. **68th ABM Internacional Annual Congress**, p. 327-334, 2013.
- MARTINS, P. A. **Uso de aditivos não tóxicos como retardantes de chama em ABS**. 2013. 152 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- MAUL, J. *et al.* Polystyrene and Styrene Copolymers. In: WILKS, E. S. (ED.). **Industrial polymers handbook: products, processes, applications**. Weinheim: Wiley-Vch, 2002. p. 2396.
- MÓCZÓ, J.; PUKÁNSZKY, B. Polymer micro and nanocomposites: Structure, interactions, properties. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S.l.], v.14, n. 5, p.535-563, 2008.

MORALES, G. *et al.* Improved toughness in HIPS obtained from different styrene/butadiene-graded block copolymers through modification of the polydispersity index of the PS block. **Polymer Engineering & Science**, [S.l.], v. 46, n. 10, p. 1333-1341, 21 ago. 2006. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.20591>.

Mouritz, A.P., Gibson, A.G. **Fire Properties of Polymer Composite Materials**. Netherlands: Springer; 2006. p.237-286.

NARANJO, A. *et al.* **Plastics testing and characterization: industrial applications**. 1ª ed., Cincinnati: Hanser, 2008. p. 7-53.

NETO, J. R. A., CARVALHO, L. H., ARAÚJO, E. M. Influência da adição de uma carga nanoparticulada no desempenho de compósitos poliuretano/fibra de juta. **Polímeros**, [S.l.], v. 17, n. 1, p. 10-15, mar. 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282007000100006>.

PAIVA, L. B; MORALES, A. R; DÍAZ, F. R. V. Organoclays: properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, [S.l.], v. 42, n. 1-2, p. 8-24, dez. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2008.02.006>.

PINTO, R. J. F. **Injeção e Caracterização do Comportamento Mecânico de Polímeros Termoplásticos: Influência da Pressão de Injeção**. 2012. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Instituto Politécnico de Coimbra, Coimbra, 2012.

PIRAMIDAL. **Resinas de Engenharia**. Disponível em: <<http://lojapiramidal.com.br/categoria/57-abs-tairilac.aspx>>. Acesso em: 06 set. 2020.

PLATT, D. K. **Engineering and high performance plastics market report: a rapra market report**. Shrewsbury: Rapra Technology Ltd, 2003. 188 p.

RABELO, L. H. **Obtenção e caracterização de compósito PLA/Argila Refratária com propriedades de retardância de chama**. 2020. 109 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2020.

RAUWENDAAL, C. **Polymer Extrusion**. 4a ed., Cincinnati: Hanser, p. 576-631, 2001.

RENNER, K. *et al.* Quantitative determination of interfacial adhesion in composites with strong bonding. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 46, n. 10, p.2000-2004, oct. 2010.

RODA, D. T. **Acrilonitrila-Butadieno-Estireno**, 2014. Disponível em: <<http://www.tudosobreplasticos.com/materiais/abs.asp>>. Acesso em: 06 set. 2020.

SABIC. **CYCOLAC™ RESIN MG47 AMERICAS TECHNICAL DATASHEET**. 2019. Disponível em: <<https://cutt.ly/AgtMKIE>>. Acesso em: 08 out. 2020.

SABIC. **ACRYLONITRILE BUTADIENE STYRENE (ABS)**. Disponível em: <<https://www.sabic.com/en/products/polymers/acrylonitrile-butadiene-styrene-abs>>. Acesso em: 05 out. 2020.

SANTOS, P. S. **Tecnologia de argilas**: aplicada às argilas brasileiras. São Paulo: Edgard Blucher, 1975. 340 p.

SILVA, I. L. A. **Propriedade e estrutura de compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas de juta**. 2014. 95 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2014.

SILVA, A. L. *et al.* Avaliação de novos depósitos de argilas provenientes da região sul do Amapá visando aplicação na indústria cerâmica. **Cerâmica**, [S.l.], v. 64, n. 369, p. 69-78, mar. 2018. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132018643692275>.

TJONG, S.C.; MENG, Y.Z. Effect of reactive compatibilizers on the mechanical properties of polycarbonate/poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) blends. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 36, n. 1, p. 123-129, jan. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0014-3057\(99\)00044-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0014-3057(99)00044-0).

UNDERWRITERS LABORATORIES. **UL 94**: Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances. Northbrook, 2001.

VICENZI, J.; KONZEN, C. R.; BERGMANN, C. P. Avaliação das propriedades de uma argila refratária aditivada com um rejeito industrial à base de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 43., 1999, Florianópolis. **Anais [...]**. Florianópolis, 1999.

VICTORIA, A. M.. **Argilas e minerais refratários**. In: Pedrosa-Soares, A.C; Voll, E; Cunha, E.C.. (Org.). Pedrosa-Soares, A.C; Voll, E; Cunha, E.C. Recursos Minerais de Minas Gerais On Line. (on-line: <http://recursomineralmg.codemge.com.br/>). 1ed.Belo Horizonte: Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais (CODEMGE), 2018, p. 1-60.

WANG, X. *et al.* Carbon-family materials for flame retardant polymeric materials. **Progress in Polymer Science**, [S.l.], v. 69, p.22-46, 2017.

WIEBECK, H; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia**: Tecnologia e Aplicações. São Paulo: Artliber Editora, 2005. 350 p.

## ANEXO A – Informações sobre o polímero ABS

CYCOLAC™ RESIN MG47

REGION AMERICAS



### DESCRIPTION

Multi-purpose, injection molding ABS providing a favorable balance of engineering properties.

### TYPICAL PROPERTY VALUES

Revision 20190925

PROPERTIES	TYPICAL VALUES	UNITS	TEST METHODS
<b>MECHANICAL</b>			
Tensile Stress, yld, Type I, 5 mm/min	44	MPa	ASTM D 638
Tensile Stress, brk, Type I, 5 mm/min	33	MPa	ASTM D 638
Tensile Strain, yld, Type I, 5 mm/min	2	%	ASTM D 638
Tensile Strain, brk, Type I, 5 mm/min	24	%	ASTM D 638
Tensile Modulus, 5 mm/min	2270	MPa	ASTM D 638
Flexural Stress, yld, 1.3 mm/min, 50 mm span	70	MPa	ASTM D 790
Flexural Modulus, 1.3 mm/min, 50 mm span	2300	MPa	ASTM D 790
Hardness, Rockwell R	112	-	ASTM D 785
Tensile Stress, yield, 50 mm/min	47	MPa	ISO 527
Tensile Stress, break, 50 mm/min	35	MPa	ISO 527
Tensile Strain, yield, 50 mm/min	2.5	%	ISO 527
Tensile Strain, break, 50 mm/min	25	%	ISO 527
Tensile Modulus, 1 mm/min	2370	MPa	ISO 527
Flexural Stress, yield, 2 mm/min	70	MPa	ISO 178
Flexural Modulus, 2 mm/min	2200	MPa	ISO 178
<b>IMPACT</b>			
Izod Impact, notched, 23°C	320	J/m	ASTM D 256
Instrumented Impact Total Energy, 23°C	30	J	ASTM D 3763
Izod Impact, notched 80*10*4 +23°C	22	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 180/1A
Izod Impact, notched 80*10*4 -30°C	8	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 180/1A
Charpy 23°C, V-notch Edgew 80*10*4 sp=62mm	26	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179/1eA
Charpy -30°C, V-notch Edgew 80*10*4 sp=62mm	9	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179/1eA
<b>THERMAL</b>			
Vicat Softening Temp, Rate B/50	99	°C	ASTM D 1525
HDT, 0.45 MPa, 3.2 mm, unannealed	94	°C	ASTM D 648
HDT, 1.82 MPa, 3.2mm, unannealed	80	°C	ASTM D 648
CTE, -40°C to 40°C, flow	8.82E-05	1/°C	ASTM E 831
CTE, -40°C to 40°C, xflow	8.82E-05	1/°C	ASTM E 831
Vicat Softening Temp, Rate B/50	98	°C	ISO 306
Vicat Softening Temp, Rate B/120	100	°C	ISO 306
HDT/Af, 1.8 MPa Flatw 80*10*4 sp=64mm	81	°C	ISO 75/JAf
Relative Temp Index, Elec	60	°C	UL 746B
Relative Temp Index, Mech w/impact	60	°C	UL 746B
Relative Temp Index, Mech w/o impact	60	°C	UL 746B



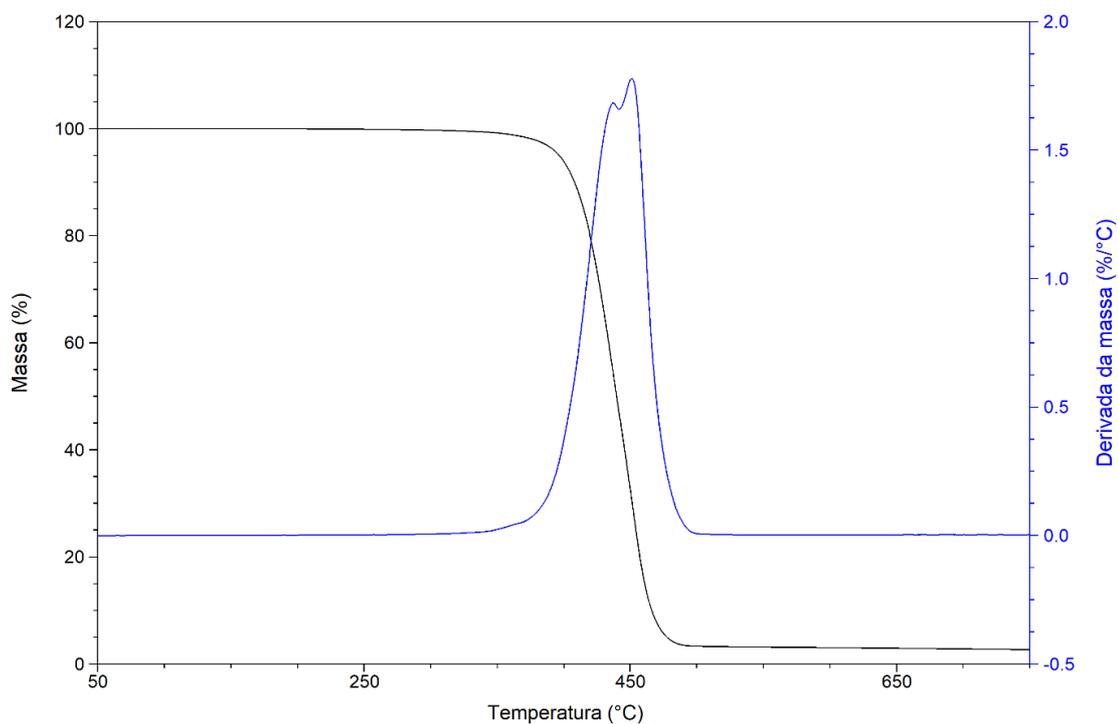
PROPERTIES	TYPICAL VALUES	UNITS	TEST METHODS
<b>PHYSICAL</b>			
Specific Gravity	1.04	-	ASTM D 792
Mold Shrinkage, flow, 3.2 mm	0.5 – 0.8	%	SABIC method
Melt Flow Rate, 230°C/3.8 kg	5.6	g/10 min	ASTM D 1238
Melt Viscosity, 240°C, 1000 sec-1	2250	Poise	ASTM D 3825
Density	1.04	g/cm <sup>3</sup>	ISO 1183
Melt Flow Rate, 220°C/10.0 kg	18	g/10 min	ISO 1133
<b>ELECTRICAL</b>			
Arc Resistance, Tungsten (PLC)	6	PLC Code	ASTM D 495
Hot Wire Ignition (PLC)	3	PLC Code	UL 746A
High Voltage Arc Track Rate (PLC)	3	PLC Code	UL 746A
High Ampere Arc Ign, surface (PLC)	0	PLC Code	UL 746A
Comparative Tracking Index (UL) (PLC)	0	PLC Code	UL 746A
<b>FLAME CHARACTERISTICS</b>			
UL Recognized, 94HB Flame Class Rating	1.5	mm	UL 94
<b>INJECTION MOLDING</b>			
Drying Temperature	80 – 95	°C	
Drying Time	2 – 4	hrs	
Drying Time (Cumulative)	8	hrs	
Maximum Moisture Content	0.1	%	
Melt Temperature	220 – 260	°C	
Nozzle Temperature	220 – 260	°C	
Front - Zone 3 Temperature	215 – 240	°C	
Middle - Zone 2 Temperature	205 – 225	°C	
Rear - Zone 1 Temperature	190 – 210	°C	
Mold Temperature	50 – 70	°C	
Back Pressure	0.3 – 0.7	MPa	
Screw Speed	30 – 60	rpm	
Shot to Cylinder Size	50 – 70	%	
Vent Depth	0.038 – 0.051	mm	

#### DISCLAIMER

Any sale by SABIC, its subsidiaries and affiliates (each a "seller"), is made exclusively under seller's standard conditions of sale (available upon request) unless agreed otherwise in writing and signed on behalf of the seller. While the information contained herein is given in good faith, SELLER MAKES NO WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING MERCHANTABILITY AND NONINFRINGEMENT OF INTELLECTUAL PROPERTY, NOR ASSUMES ANY LIABILITY, DIRECT OR INDIRECT, WITH RESPECT TO THE PERFORMANCE, SUITABILITY OR FITNESS FOR INTENDED USE OR PURPOSE OF THESE PRODUCTS IN ANY APPLICATION. Each customer must determine the suitability of seller materials for the customer's particular use through appropriate testing and analysis. No statement by seller concerning a possible use of any product, service or design is intended, or should be construed, to grant any license under any patent or other intellectual property right.

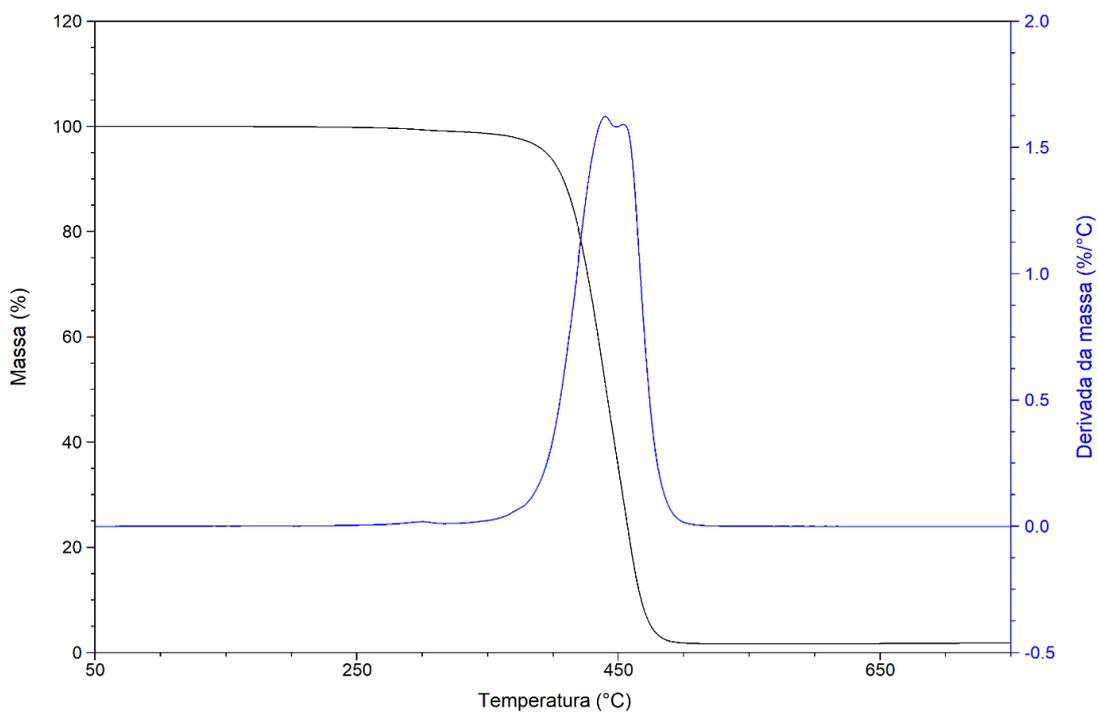
## APÊNDICE A - Curvas Termogravimétricas e Curvas Termogravimétricas Derivadas para ABS e Compósitos ABS/AR

Figura 35 - Curvas TG e DTG para ABS não injetados



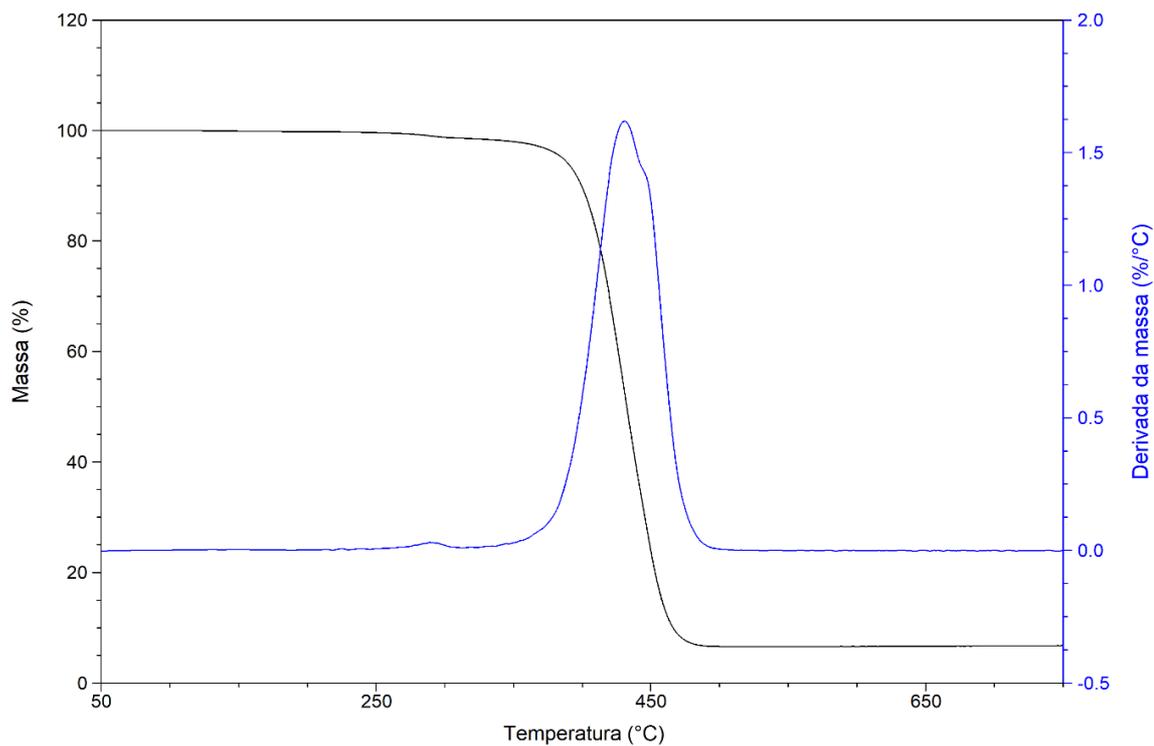
Fonte: Próprio autor.

Figura 36 - Curvas TG e DTG para ABS-2,5AR não injetados



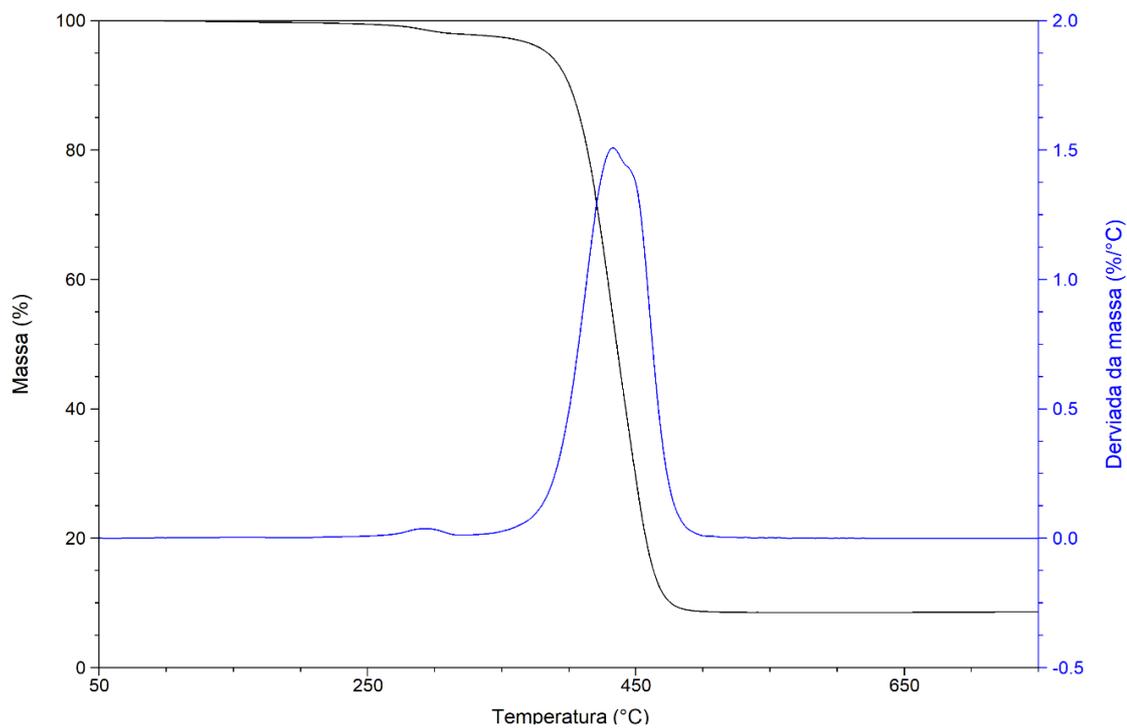
Fonte: Próprio autor.

Figura 37 - Curvas TG e DTG para ABS-5AR não injetados



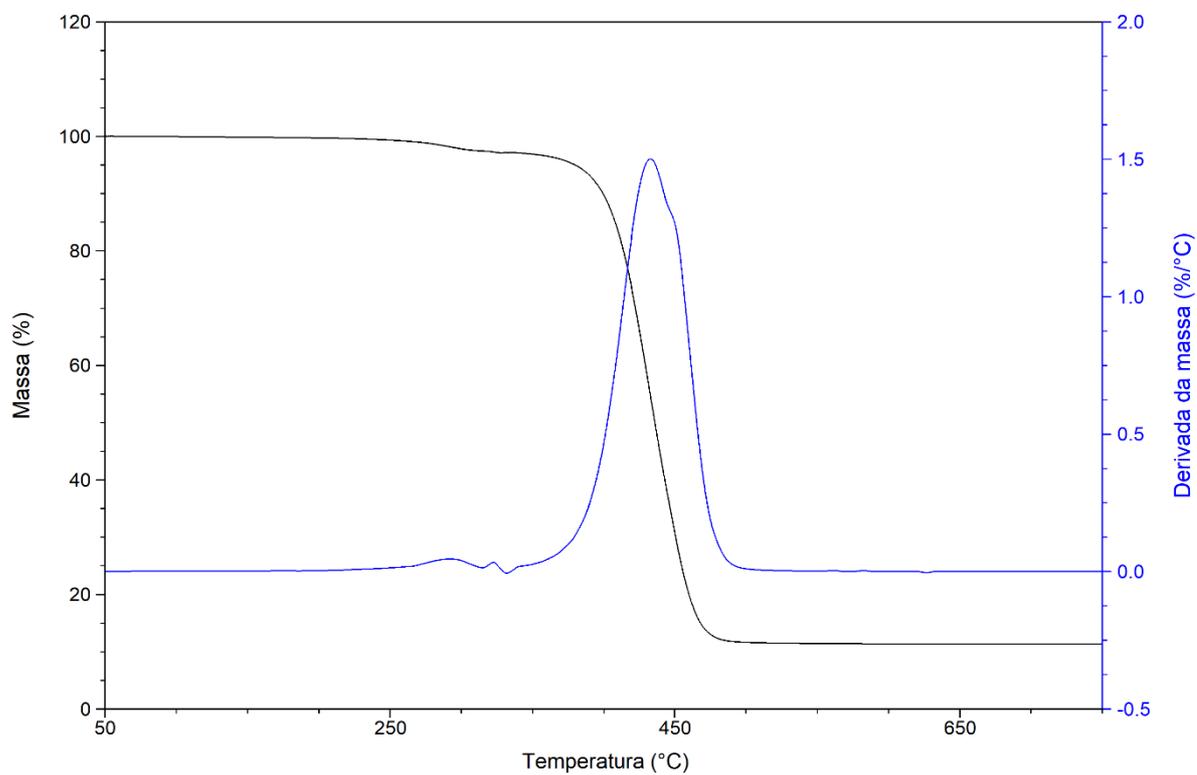
Fonte: Próprio autor.

Figura 38 - Curvas TG e DTG para ABS-7,5AR não injetados



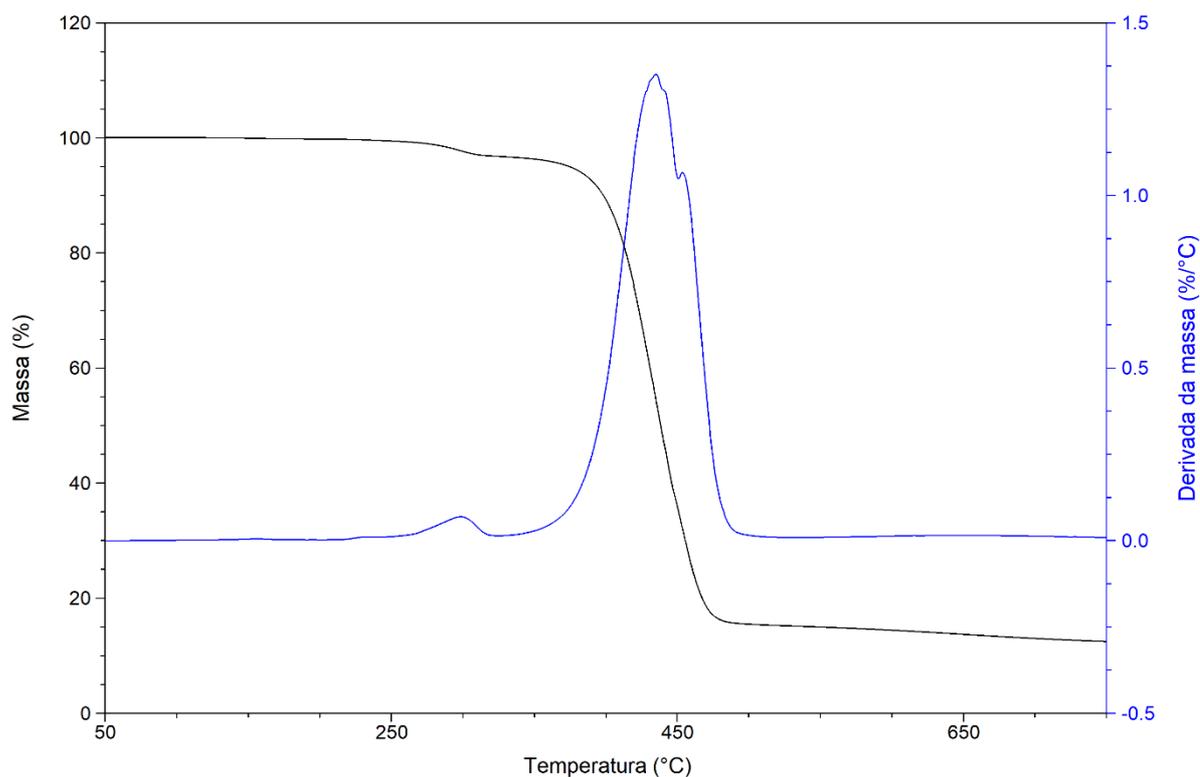
Fonte: Próprio autor.

Figura 39 - Curvas TG e DTG para ABS-10AR não injetados



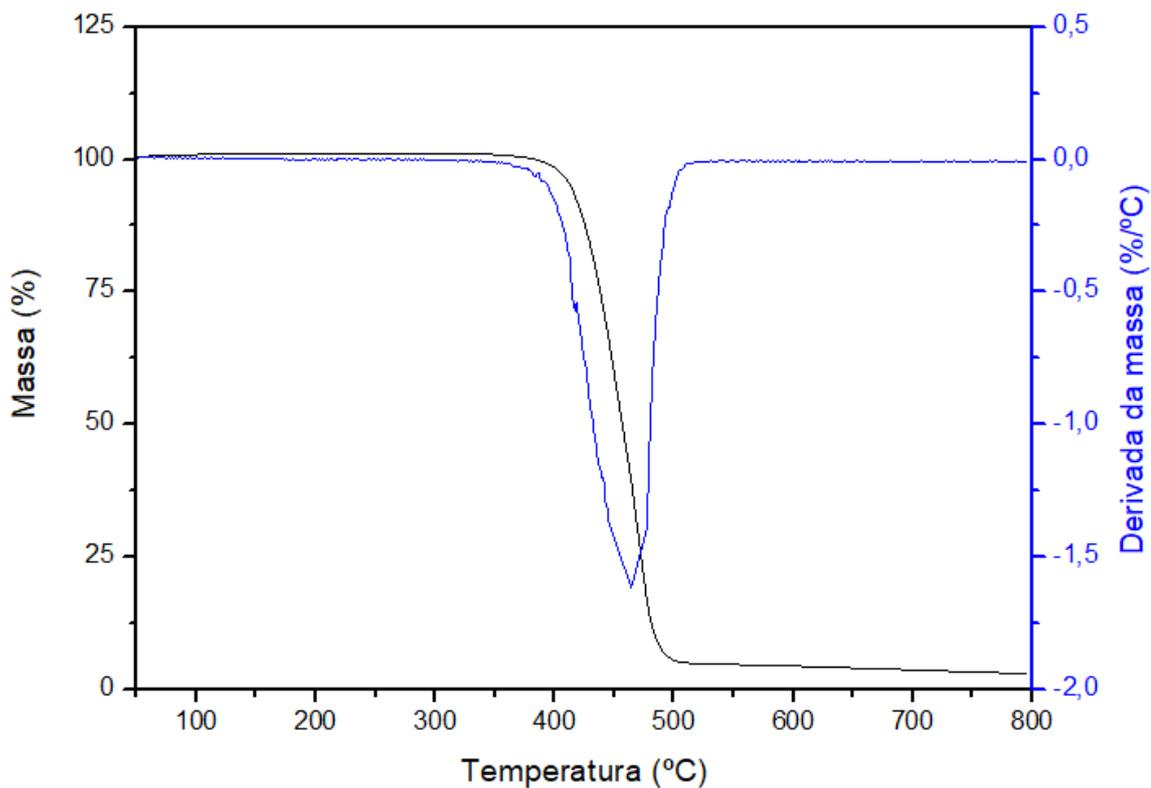
Fonte: Próprio autor.

Figura 40 - Curvas TG e DTG para ABS-15AR não injetados



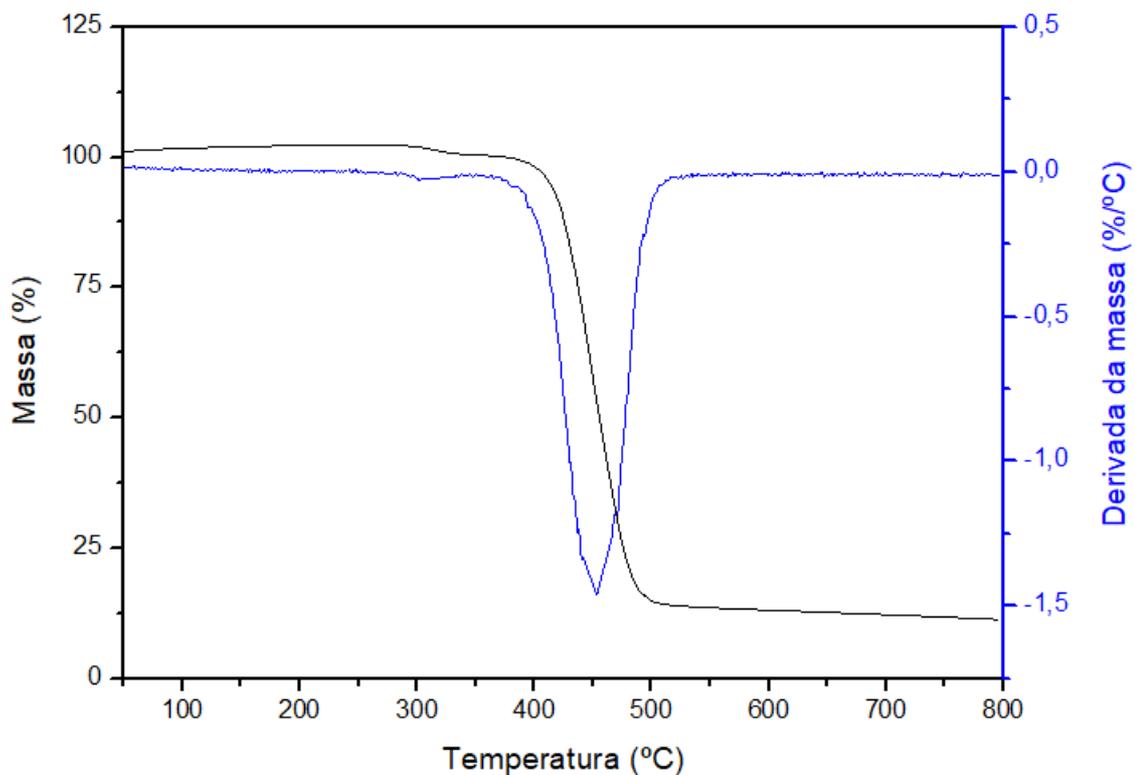
Fonte: Próprio autor.

Figura 41 - Curvas TG e DTG para ABS injetado



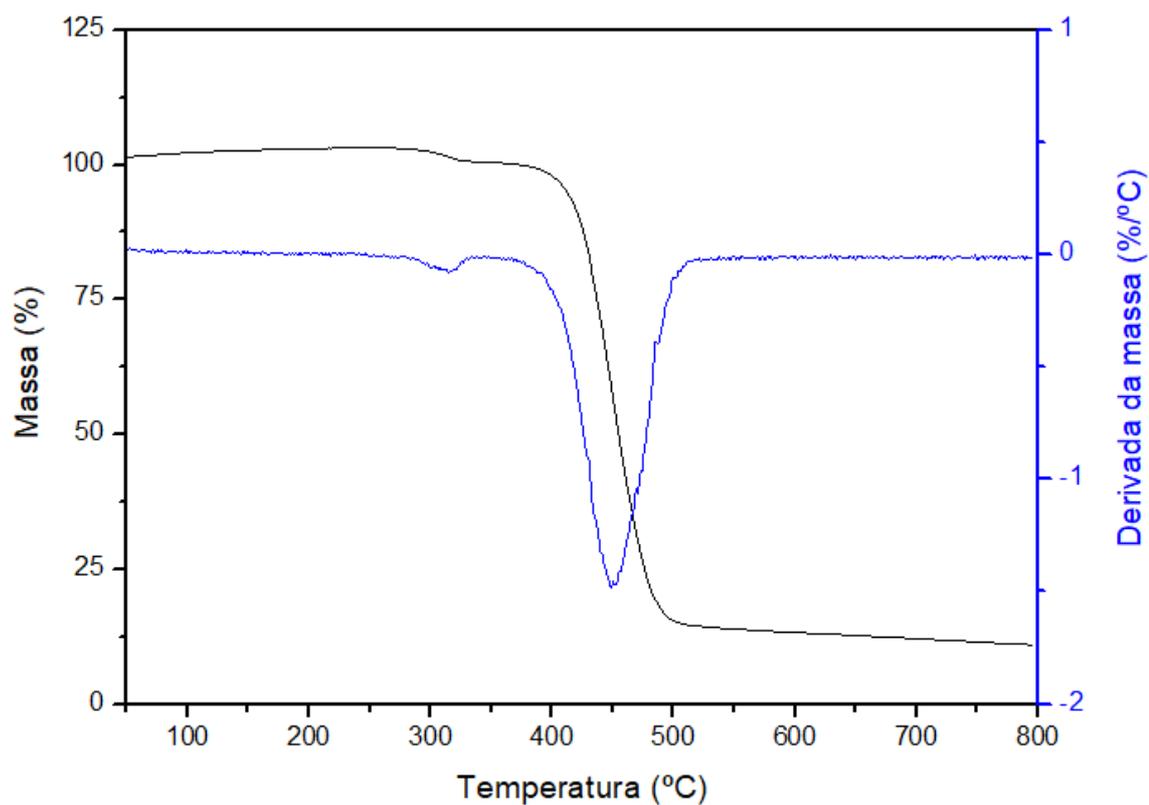
Fonte: Próprio autor.

Figura 42 - Curvas TG e DTG para ABS-10AR injetado



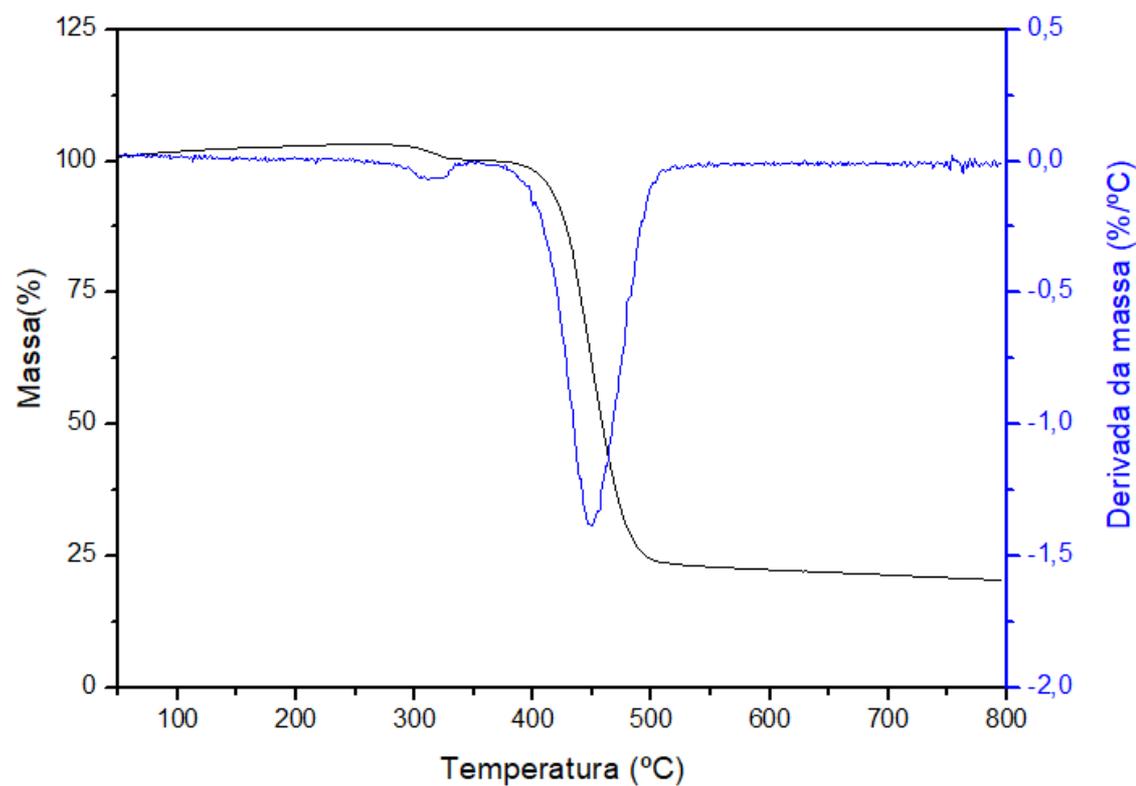
Fonte: Próprio autor.

Figura 43 - Curvas TG e DTG para ABS-15AR injetado

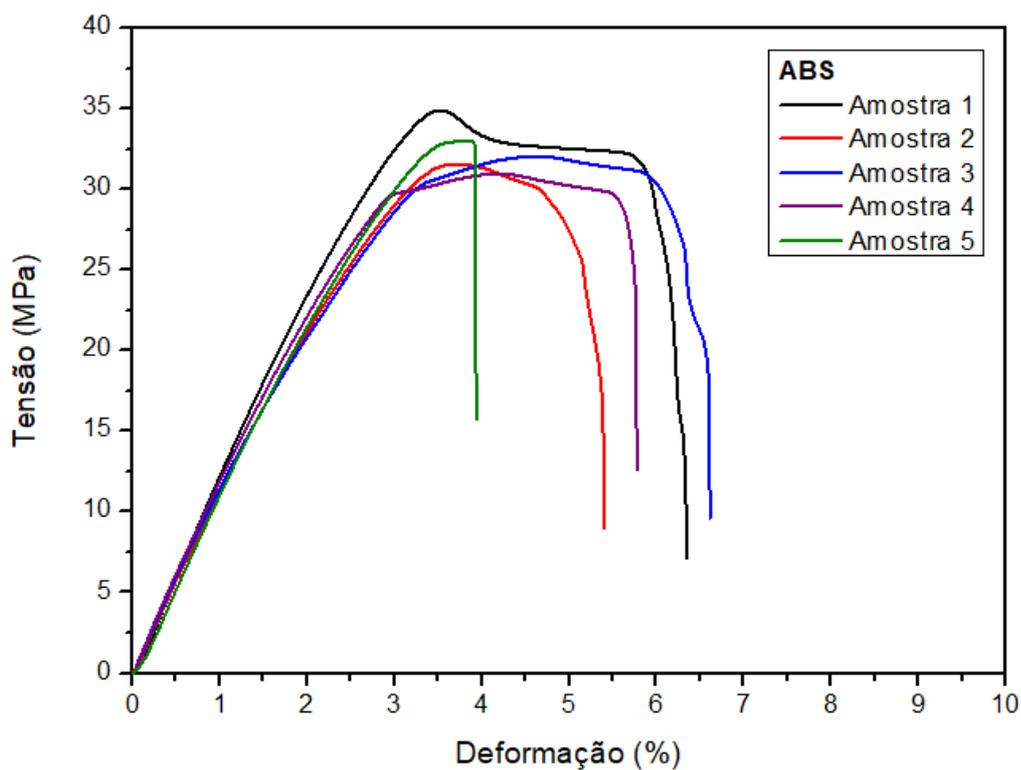


Fonte: Próprio autor.

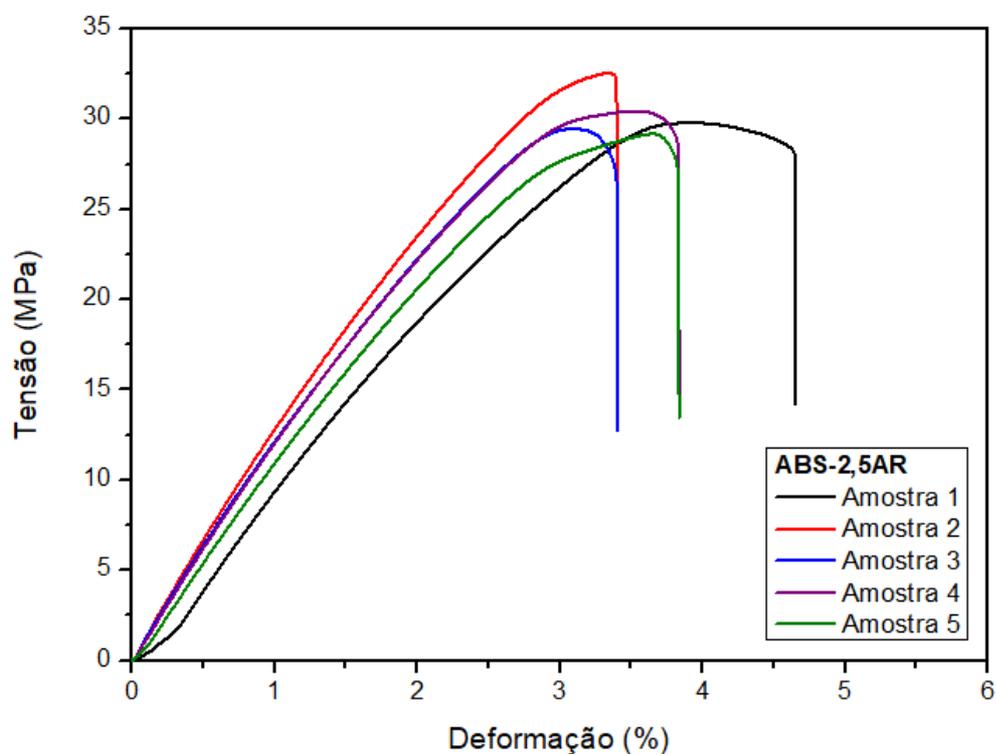
Figura 44 - Curvas TG e DTG para ABS-20AR injetado



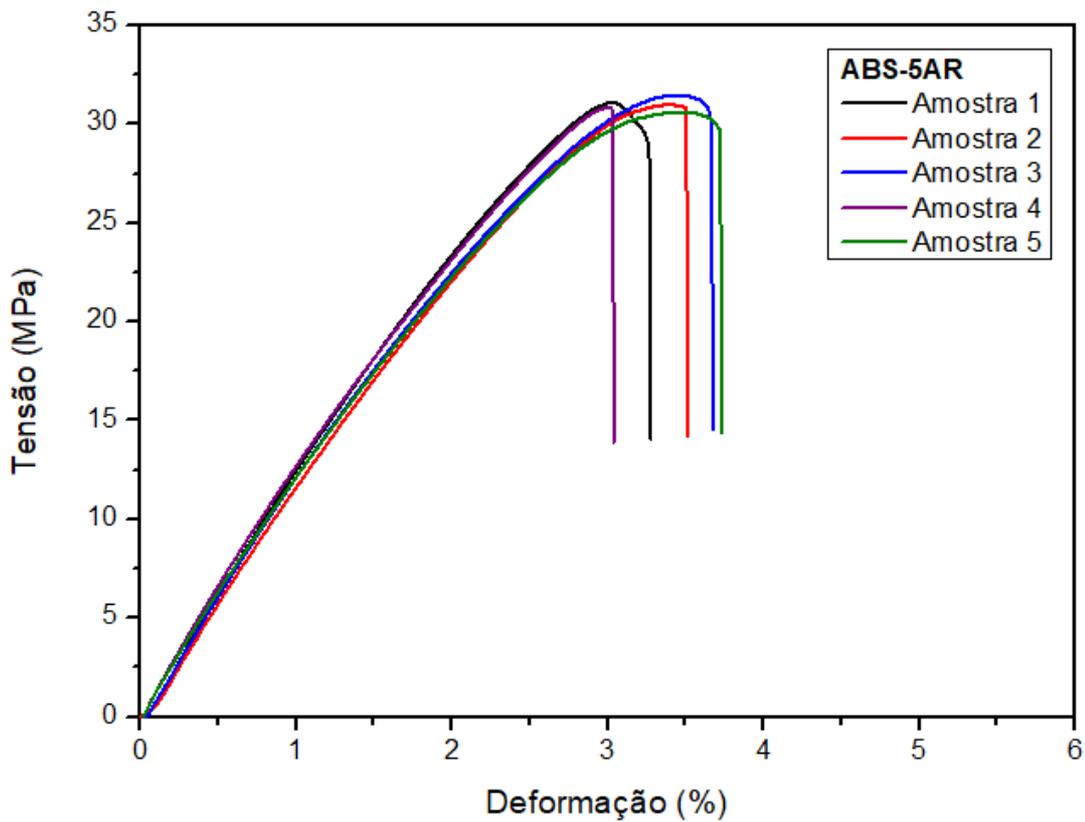
Fonte: Próprio autor.

**APÊNDICE B – Curvas Tensão versus Deformação para ABS e Compósitos**Figura 45 - Curvas  $\sigma \times \epsilon$  para ABS não injetado

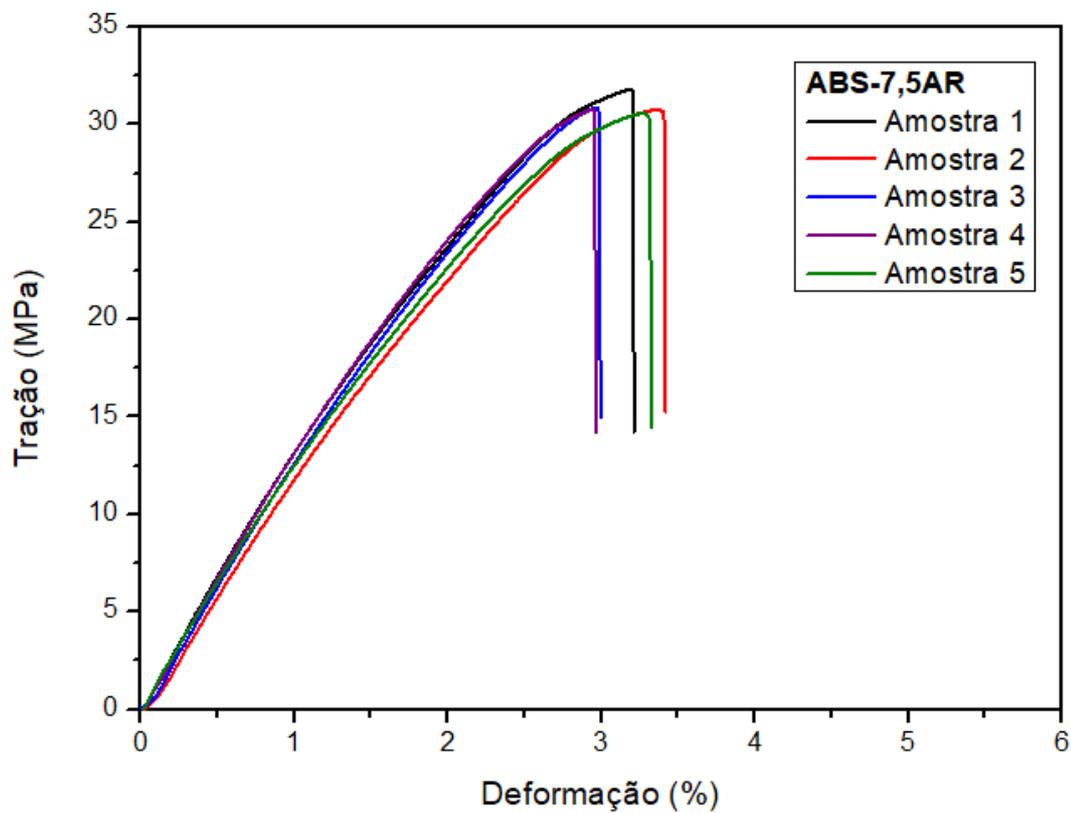
Fonte: Próprio autor.

Figura 46 - Curvas  $\sigma \times \epsilon$  para o compósito ABS-2,5AR não injetado

Fonte: Próprio autor.

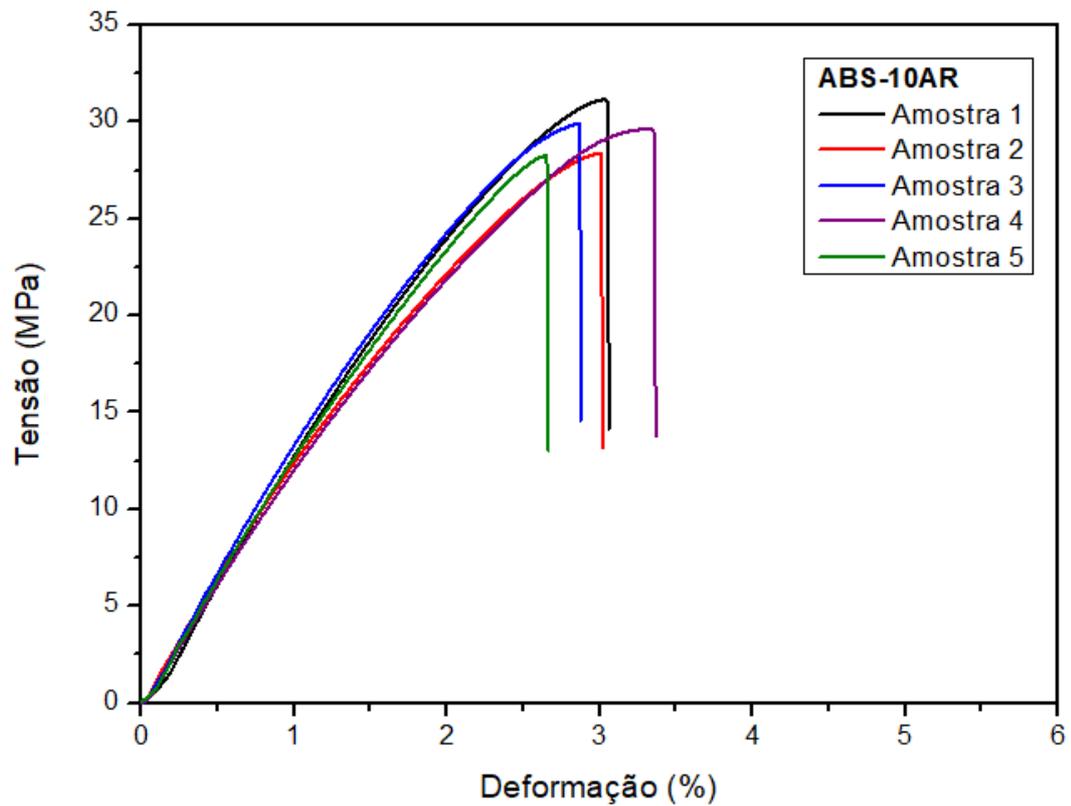
Figura 47 - Curvas  $\sigma\varepsilon$  para o compósito ABS-5AR não injetado

Fonte: Próprio autor.

Figura 48 - Curvas  $\sigma\varepsilon$  para o compósito ABS-7,5AR não injetado

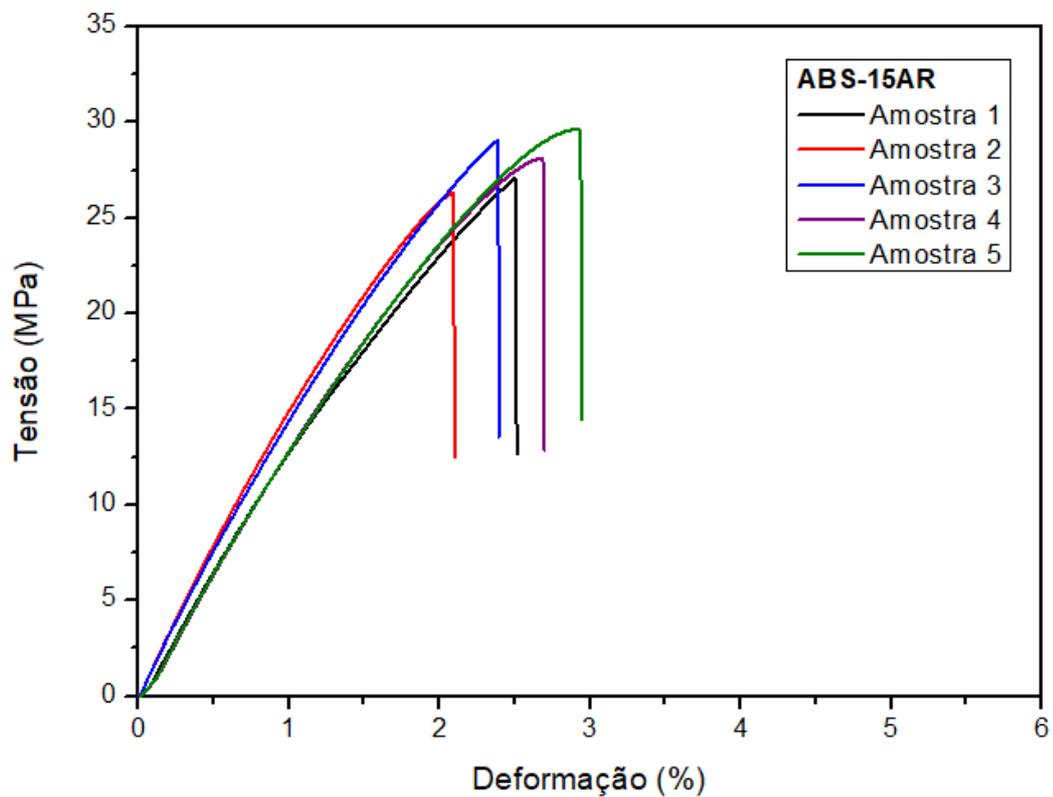
Fonte: Próprio autor.

Figura 49 - Curvas  $\sigma\varepsilon$  para o compósito ABS-10AR não injetado



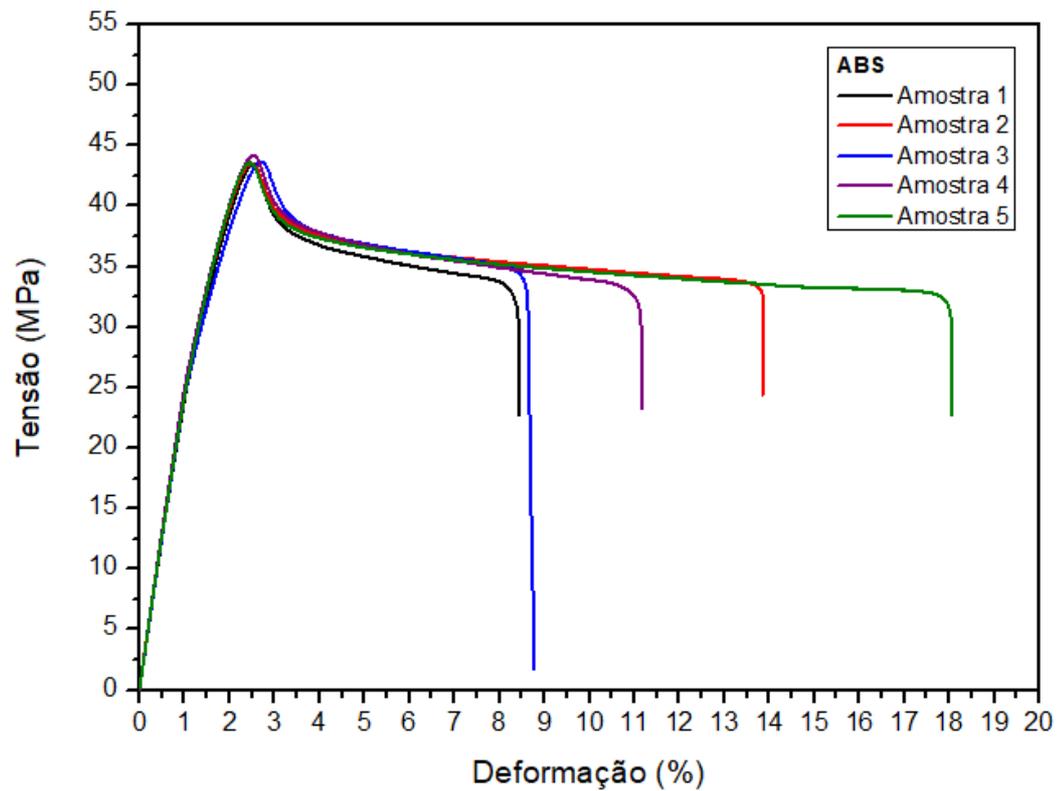
Fonte: Próprio autor.

Figura 50 - Curvas  $\sigma\varepsilon$  para o compósito ABS-15AR não injetado



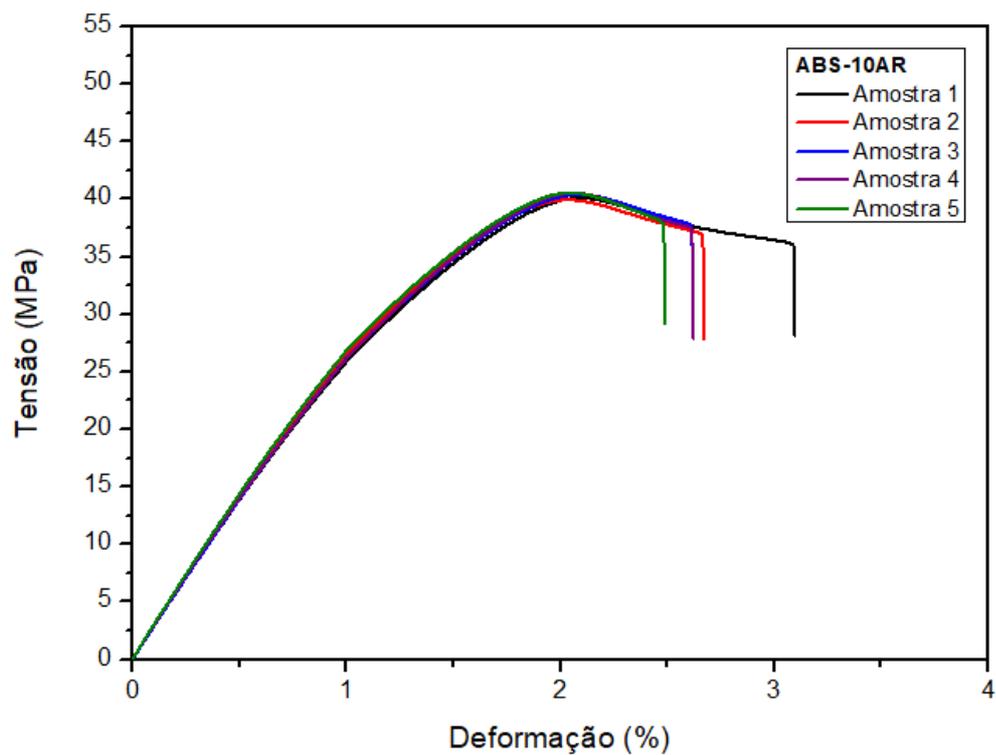
Fonte: Próprio autor.

Figura 51 - Curvas  $\sigma\varepsilon$  para o compósito ABS injetado

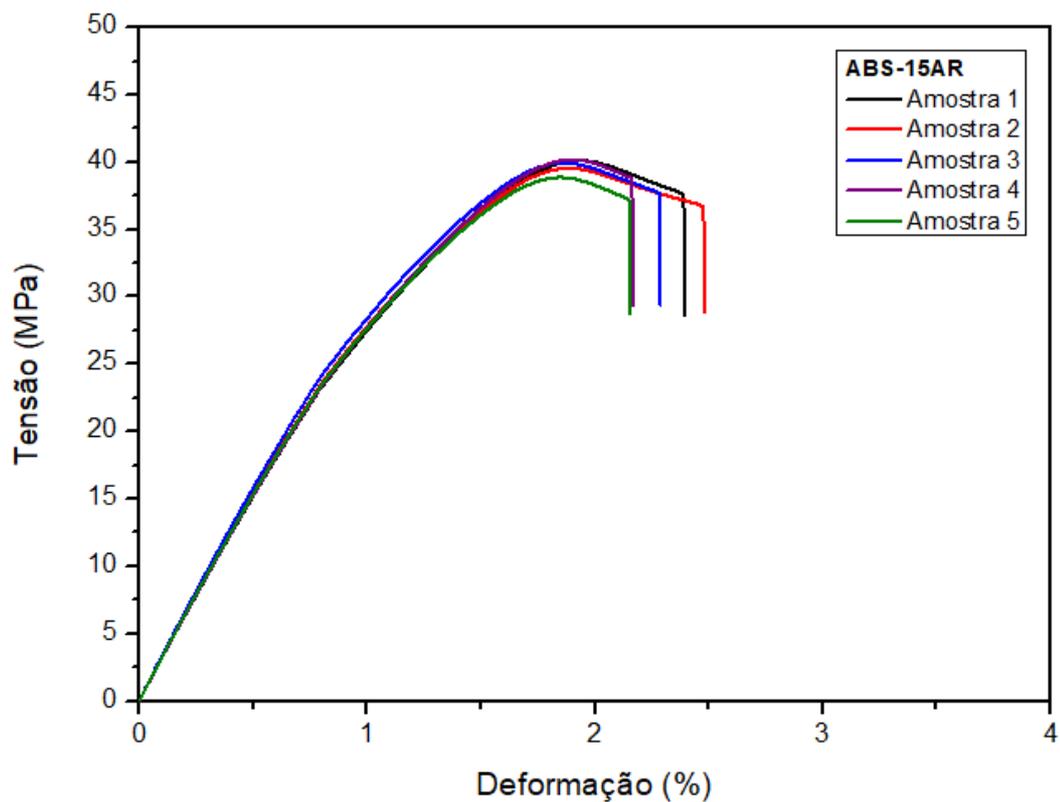


Fonte: Próprio autor.

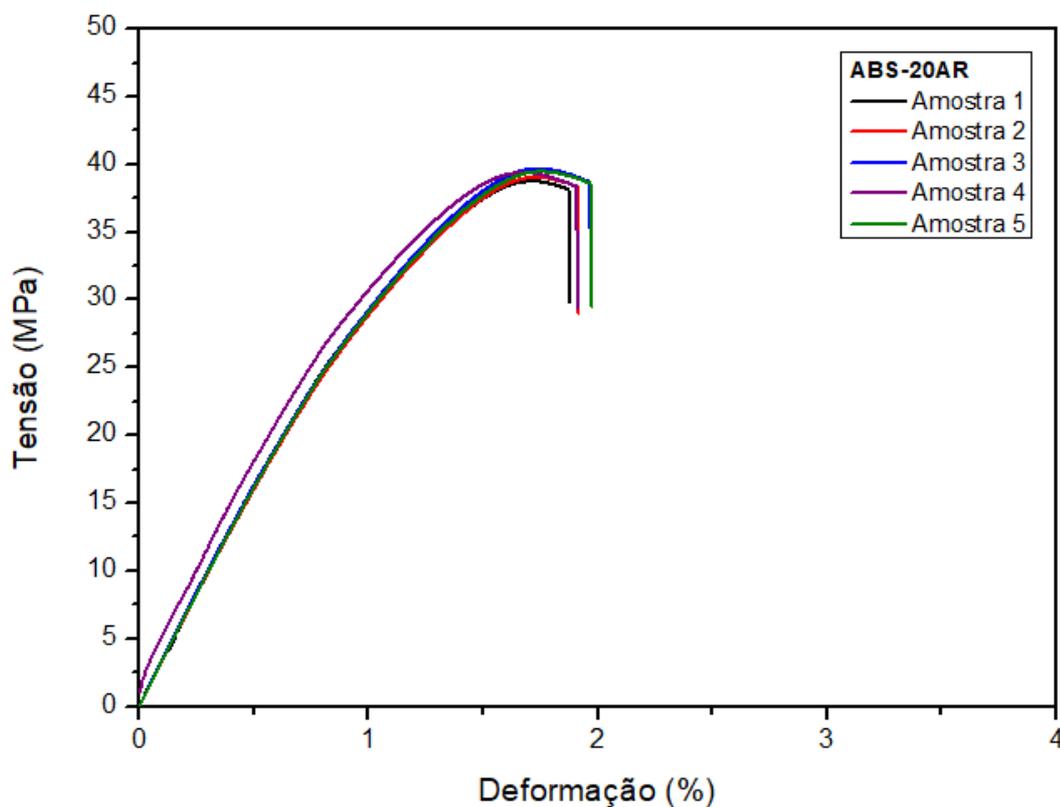
Figura 52 - Curvas  $\sigma\varepsilon$  para o compósito ABS-10AR injetado



Fonte: Próprio autor.

Figura 53 - Curvas  $\sigma\varepsilon$  para o compósito ABS-15AR injetado

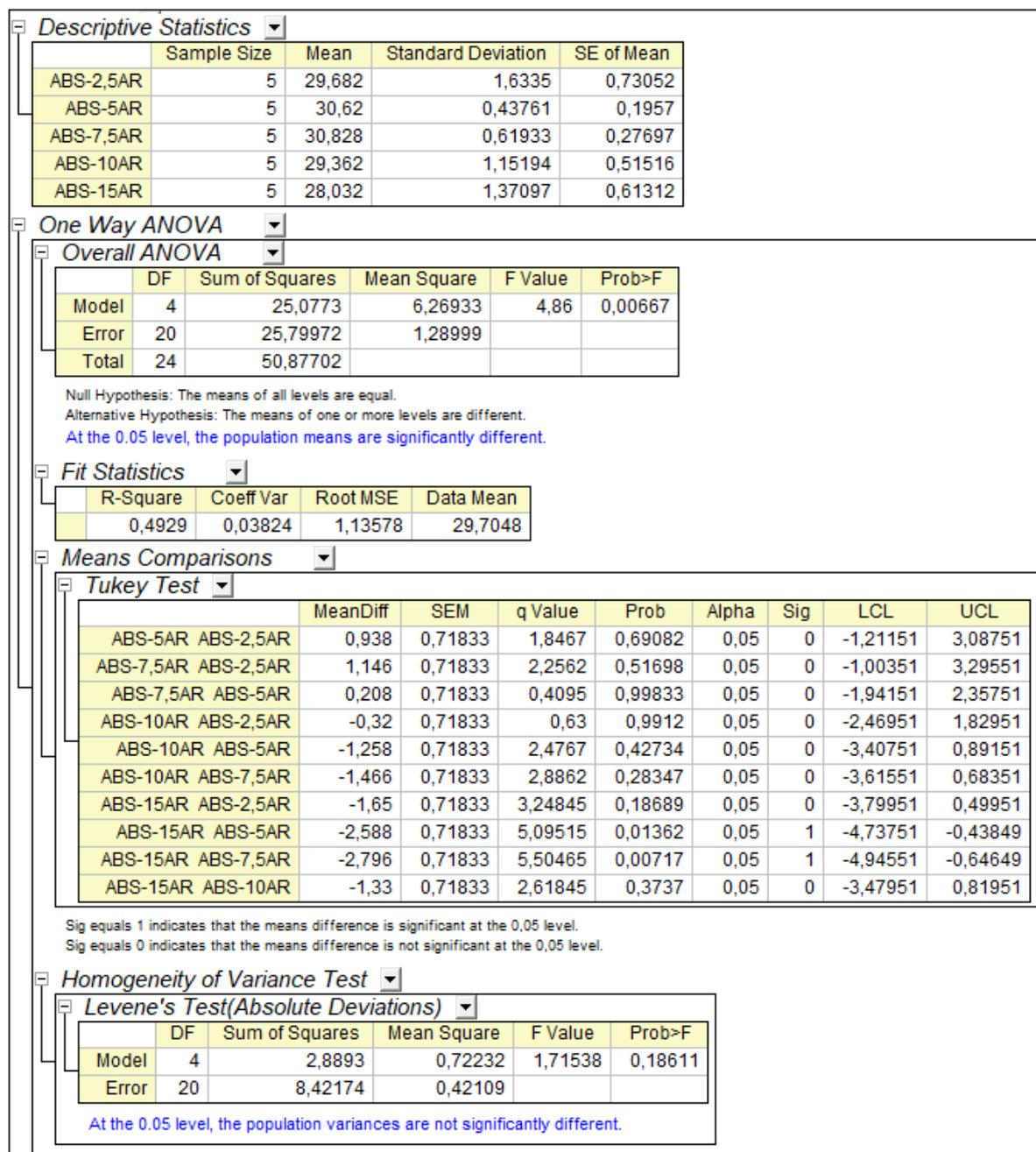
Fonte: Próprio autor.

Figura 54 - Curvas  $\sigma\varepsilon$  para o compósito ABS-20AR injetado

Fonte: Próprio autor.

## APÊNDICE C – Resultados da Análise Estatística ANOVA

Figura 55 - Análise estatística ANOVA e teste Tukey para escolha das composições não injetadas com melhor desempenho mecânico



Fonte: Próprio autor.

Figura 56 - ANOVA para temperatura de deflexão térmica dos materiais injetados

Descriptive Statistics				
	Sample Size	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
ABS	2	75,6	1,69706	1,2
ABS-10AR	2	80,75	1,20208	0,85
ABS-15AR	2	78,4	1,41421	1
ABS-20AR	2	82,55	1,06066	0,75

One Way ANOVA					
Overall ANOVA					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	3	54,325	18,10833	9,7226	0,02615
Error	4	7,45	1,8625		
Total	7	61,775			

Null Hypothesis: The means of all levels are equal.  
Alternative Hypothesis: The means of one or more levels are different.  
At the 0.05 level, the population means are significantly different.

Fit Statistics				
	R-Square	Coeff Var	Root MSE	Data Mean
	0,8794	0,0172	1,36473	79,325

Means Comparisons									
Tukey Test									
		MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
ABS-10AR	ABS	5,15	1,36473	5,33672	0,06353	0,05	0	-0,40567	10,70567
ABS-15AR	ABS	2,8	1,36473	2,90152	0,30628	0,05	0	-2,75567	8,35567
ABS-15AR	ABS-10AR	-2,35	1,36473	2,4352	0,41926	0,05	0	-7,90567	3,20567
ABS-20AR	ABS	6,95	1,36473	7,20198	0,02366	0,05	1	1,39433	12,50567
ABS-20AR	ABS-10AR	1,8	1,36473	1,86526	0,59884	0,05	0	-3,75567	7,35567
ABS-20AR	ABS-15AR	4,15	1,36473	4,30046	0,11989	0,05	0	-1,40567	9,70567

Sig equals 1 indicates that the means difference is significant at the 0,05 level.  
Sig equals 0 indicates that the means difference is not significant at the 0,05 level.

Fonte: Próprio autor.

Figura 57 - ANOVA para resistência à tração dos materiais injetados

Descriptive Statistics				
	Sample Size	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
ABS	5	33,35	0,67702	0,30277
ABS-10AR	5	37,214	0,7318	0,32727
ABS-15AR	5	37,594	0,76784	0,34339
ABS-20AR	5	38,43	0,23324	0,10431

One Way ANOVA					
Overall ANOVA					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	3	76,33798	25,44599	62,14449	4,9026E-9
Error	16	6,55144	0,40947		
Total	19	82,88942			

Null Hypothesis: The means of all levels are equal.  
Alternative Hypothesis: The means of one or more levels are different.  
At the 0.05 level, the population means are significantly different.

Fit Statistics				
	R-Square	Coeff Var	Root MSE	Data Mean
	0,92096	0,01746	0,63989	36,647

Means Comparisons									
Tukey Test									
		MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
ABS-10AR	ABS	3,864	0,4047	13,50249	2,94848E-7	0,05	1	2,70615	5,02185
ABS-15AR	ABS	4,244	0,4047	14,83037	2,95443E-8	0,05	1	3,08615	5,40185
ABS-15AR	ABS-10AR	0,38	0,4047	1,32788	0,78469	0,05	0	-0,77785	1,53785
ABS-20AR	ABS	5,08	0,4047	17,75172	0	0,05	1	3,92215	6,23785
ABS-20AR	ABS-10AR	1,216	0,4047	4,24923	0,03787	0,05	1	0,05815	2,37385
ABS-20AR	ABS-15AR	0,836	0,4047	2,92135	0,20621	0,05	0	-0,32185	1,99385

Sig equals 1 indicates that the means difference is significant at the 0,05 level.  
Sig equals 0 indicates that the means difference is not significant at the 0,05 level.

Fonte: Próprio autor.

Figura 58 - ANOVA para deformação sob tração dos materiais injetados

Descriptive Statistics				
	Sample Size	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
ABS	5	11,784	3,99419	1,78625
ABS-10AR	5	2,69	0,23335	0,10436
ABS-15AR	5	2,294	0,14363	0,06423
ABS-20AR	5	1,924	0,04099	0,01833

One Way ANOVA					
Overall ANOVA					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	3	338,57626	112,85875	28,16138	1,27812E-6
Error	16	64,12116	4,00757		
Total	19	402,69742			

Null Hypothesis: The means of all levels are equal.  
Alternative Hypothesis: The means of one or more levels are different.  
At the 0.05 level, the population means are significantly different.

Fit Statistics				
	R-Square	Coeff Var	Root MSE	Data Mean
	0,84077	0,4284	2,00189	4,673

Means Comparisons									
Tukey Test									
		MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
ABS-10AR	ABS	-9,094	1,26611	10,15779	1,17844E-5	0,05	1	-12,7163	-5,4717
ABS-15AR	ABS	-9,49	1,26611	10,60011	6,89533E-6	0,05	1	-13,1123	-5,8677
ABS-15AR	ABS-10AR	-0,396	1,26611	0,44232	0,98899	0,05	0	-4,0183	3,2263
ABS-20AR	ABS	-9,86	1,26611	11,0134	4,2695E-6	0,05	1	-13,4823	-6,2377
ABS-20AR	ABS-10AR	-0,766	1,26611	0,8556	0,929	0,05	0	-4,3883	2,8563
ABS-20AR	ABS-15AR	-0,37	1,26611	0,41328	0,99097	0,05	0	-3,9923	3,2523

Sig equals 1 indicates that the means difference is significant at the 0,05 level.  
Sig equals 0 indicates that the means difference is not significant at the 0,05 level.

Fonte: Próprio autor.

Figura 59 - ANOVA para módulo de elasticidade dos materiais injetados

Descriptive Statistics				
	Sample Size	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
ABS	5	2,652	0,08408	0,0376
ABS-10AR	5	2,946	0,0503	0,02249
ABS-15AR	5	3,278	0,10941	0,04893
ABS-20AR	5	3,519	0,17523	0,07836

One Way ANOVA					
Overall ANOVA					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	3	2,15829	0,71943	55,04974	1,18701E-8
Error	16	0,2091	0,01307		
Total	19	2,36739			

Null Hypothesis: The means of all levels are equal.  
Alternative Hypothesis: The means of one or more levels are different.  
At the 0.05 level, the population means are significantly different.

Fit Statistics				
	R-Square	Coeff Var	Root MSE	Data Mean
	0,91168	0,03689	0,11432	3,09875

Means Comparisons									
Tukey Test									
		MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
ABS-10AR	ABS	0,294	0,0723	5,75063	0,00448	0,05	1	0,08715	0,50085
ABS-15AR	ABS	0,626	0,0723	12,24454	1,21662E-6	0,05	1	0,41915	0,83285
ABS-15AR	ABS-10AR	0,332	0,0723	6,49391	0,00154	0,05	1	0,12515	0,53885
ABS-20AR	ABS	0,867	0,0723	16,95849	0	0,05	1	0,66015	1,07385
ABS-20AR	ABS-10AR	0,573	0,0723	11,20786	3,40763E-6	0,05	1	0,36615	0,77985
ABS-20AR	ABS-15AR	0,241	0,0723	4,71395	0,01977	0,05	1	0,03415	0,44785

Sig equals 1 indicates that the means difference is significant at the 0,05 level.  
Sig equals 0 indicates that the means difference is not significant at the 0,05 level.

Fonte: Próprio autor.

Figura 60 - ANOVA para resistência ao impacto dos materiais injetados

Descriptive Statistics					
	Sample Size	Mean	Standard Deviation	SE of Mean	
ABS	5	263,78396	6,29323	2,81442	
ABS-10AR	6	42,53351	3,64578	1,48838	
ABS-15AR	6	32,69226	4,51358	1,84266	
ABS-20AR	6	30,74332	2,78423	1,13666	

One Way ANOVA					
Overall ANOVA					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	3	204718,24887	68239,41629	3547,33424	0
Error	19	365,49951	19,23682		
Total	22	205083,74838			

Null Hypothesis: The means of all levels are equal.  
Alternative Hypothesis: The means of one or more levels are different.  
At the 0.05 level, the population means are significantly different.

Fit Statistics				
	R-Square	Coeff Var	Root MSE	Data Mean
	0,99822	0,05161	4,38598	84,98845

Means Comparisons										
Tukey Test										
		MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL	
ABS-10AR	ABS	-221,25044	2,65584	117,81398	0	0,05	1	-228,71826	-213,78262	
ABS-15AR	ABS	-231,0917	2,65584	123,05437	0	0,05	1	-238,55952	-223,62388	
ABS-15AR	ABS-10AR	-9,84125	2,53225	5,49616	0,00503	0,05	1	-16,96154	-2,72097	
ABS-20AR	ABS	-233,04063	2,65584	124,09216	0	0,05	1	-240,50845	-225,57281	
ABS-20AR	ABS-10AR	-11,79019	2,53225	6,58461	9,09818E-4	0,05	1	-18,91048	-4,6699	
ABS-20AR	ABS-15AR	-1,94893	2,53225	1,08844	0,86709	0,05	0	-9,06922	5,17135	

Sig equals 1 indicates that the means difference is significant at the 0,05 level.  
Sig equals 0 indicates that the means difference is not significant at the 0,05 level.

Fonte: Próprio autor.

Figura 61 - ANOVA para resistência à flexão dos materiais injetados

Descriptive Statistics				
	Sample Size	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
ABS	5	74,998	1,54372	0,69037
ABS-10AR	5	72,956	0,26312	0,11767
ABS-15AR	5	72,066	0,27646	0,12364
ABS-20AR	5	70,446	1,33685	0,59786

One Way ANOVA					
Overall ANOVA					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	3	54,00462	18,00154	16,68389	3,50537E-5
Error	16	17,26364	1,07898		
Total	19	71,26826			

Null Hypothesis: The means of all levels are equal.  
Alternative Hypothesis: The means of one or more levels are different.  
At the 0.05 level, the population means are significantly different.

Fit Statistics				
	R-Square	Coeff Var	Root MSE	Data Mean
	0,75777	0,0143	1,03874	72,6165

Means Comparisons									
Tukey Test									
		MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
ABS-10AR	ABS	-2,042	0,65696	4,39577	0,03092	0,05	1	-3,92153	-0,16247
ABS-15AR	ABS	-2,932	0,65696	6,31165	0,002	0,05	1	-4,81153	-1,05247
ABS-15AR	ABS-10AR	-0,89	0,65696	1,91588	0,54363	0,05	0	-2,76953	0,98953
ABS-20AR	ABS	-4,552	0,65696	9,79898	1,83438E-5	0,05	1	-6,43153	-2,67247
ABS-20AR	ABS-10AR	-2,51	0,65696	5,40322	0,00738	0,05	1	-4,38953	-0,63047
ABS-20AR	ABS-15AR	-1,62	0,65696	3,48734	0,10425	0,05	0	-3,49953	0,25953

Sig equals 1 indicates that the means difference is significant at the 0,05 level.  
Sig equals 0 indicates that the means difference is not significant at the 0,05 level.

Fonte: Próprio autor.

Figura 62 - ANOVA para módulo de flexão dos materiais injetados

Descriptive Statistics				
	Sample Size	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
ABS	5	2,556	0,02408	0,01077
ABS-10AR	5	2,806	0,0313	0,014
ABS-15AR	5	2,992	0,01924	0,0086
ABS-20AR	5	3,21	0,01414	0,00632

One Way ANOVA					
Overall ANOVA					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	3	1,15706	0,38569	724,29421	0
Error	16	0,00852	5,325E-4		
Total	19	1,16558			

Null Hypothesis: The means of all levels are equal.  
Alternative Hypothesis: The means of one or more levels are different.  
At the 0.05 level, the population means are significantly different.

Fit Statistics				
	R-Square	Coeff Var	Root MSE	Data Mean
	0,99269	0,00798	0,02308	2,891

Means Comparisons									
Tukey Test									
		MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
ABS-10AR	ABS	0,25	0,01459	24,22508	0	0,05	1	0,20825	0,29175
ABS-15AR	ABS	0,436	0,01459	42,24854	0	0,05	1	0,39425	0,47775
ABS-15AR	ABS-10AR	0,186	0,01459	18,02346	0	0,05	1	0,14425	0,22775
ABS-20AR	ABS	0,654	0,01459	63,37281	0	0,05	1	0,61225	0,69575
ABS-20AR	ABS-10AR	0,404	0,01459	39,14773	0	0,05	1	0,36225	0,44575
ABS-20AR	ABS-15AR	0,218	0,01459	21,12427	0	0,05	1	0,17625	0,25975

Sig equals 1 indicates that the means difference is significant at the 0,05 level.  
Sig equals 0 indicates that the means difference is not significant at the 0,05 level.

Fonte: Próprio autor.