

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS POÇOS DE CALDAS

LETÍCIA HELDT RABELO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO PLA/ARGILA REFRAATÁRIA
COM PROPRIEDADES DE RETARDÂNCIA DE CHAMA**

Poços de Caldas/MG

2020

LETÍCIA HELDT RABELO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO PLA/ARGILA REFROTÁRIA
COM PROPRIEDADES DE 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: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais. Orientadora: Prof^a. Dr^a. Sylma Carvalho Maestrelli. Coorientador: Prof. Dr. Juliano Marini

Poços de Caldas/MG

2020

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

Rabelo, Letícia Heldt.
R114o Obtenção e caracterização do compósito PLA/argila refratária com propriedades de retardância de chama / Letícia Heldt Rabelo. -- Poços de Caldas/MG, 2020.
109 f. –

Orientador(a): Sylma Carvalho Maestrelli.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2020.
Bibliografia.

1. Argila. 2. Polímeros. 3. Microscopia. 4. Chama (Combustão). I. Maestrelli, Sylma Carvalho. II. Título.

CDD – 620.11

LETÍCIA HELDT RABELO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO PLA/ARGILA REFRAATÁRIA
COM PROPRIEDADES DE RETARDÂNCIA DE CHAMA**

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas.

Área de Concentração:
Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Aprovada em: 20 de fevereiro de 2020.



Prof(a.) Dr(a). Sylma Carvalho Maestrelli

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Prof(a.) Dr(a). Maria do Socorro Fernandes Melo

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Prof(a.) Dr(a). Eliana Cristina da Silva Rigo

Instituição: Universidade de São Paulo - USP - FZEA

Dedico este trabalho a Deus, ao meu esposo, aos meus pais e amigos pelo apoio no decorrer desta caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha orientadora Sylma Carvalho Maestrelli por todos os ensinamentos transmitidos, pela dedicação, motivação e paciência que sempre apresentou comigo. Sou grata ainda por ter tido um exemplo de profissional a ser seguido, tanto como professora quanto como pesquisadora.

Também sou imensamente grata ao meu coorientador, Juliano Marini, por toda a disponibilidade, paciência e ensinamentos transmitidos durante o auxílio no desenvolvimento da minha pesquisa. Sou grata pelo exemplo de profissional a ser seguido que não mede esforços em estar presente ajudando e orientando seus alunos sempre que possível.

Agradeço à UNIFAL-MG por ter sido a instituição que inicialmente possibilitou a realização desta pesquisa.

Agradeço ao DEMa-UFSCar pela acolhida e por ter possibilitado a execução dos mais diversos experimentos para que esta pesquisa pudesse acontecer.

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

Por fim, sou grata a Deus por tudo.

RESUMO

Biopolímero com boa resistência mecânica, biodegradabilidade e boa reciclabilidade quando comparado aos polímeros comercializados na atualidade, o poli(ácido láctico) (PLA) vem chamando atenção na comunidade acadêmica e no setor industrial devido às suas propriedades promissoras; todavia, apresenta limitações quanto à propriedade de retardância de chama. Nesta pesquisa investigou-se a influência da adição, como reforço e agente retardante de chama, de uma argila refratária (AR) em uma matriz de PLA. A utilização desta argila foi motivada por sua grande abundância na região de Poços de Caldas/MG, contribuindo tanto na melhoria em flamabilidade do PLA, quanto em seu custo final. Compósitos foram produzidos por mistura no estado fundido, variando-se o teor de AR em 2,5; 5; 7,5; 10; 15 e 20% em relação à massa de PLA/AR. PLA puro também foi processado nas mesmas condições para ser utilizado como material de referência. Os compósitos com melhor performance em termos mecânicos (determinados por análise estatística ANOVA) foram selecionados para que em uma segunda etapa fossem processados por extrusão e injeção. Conforme resultados da ANOVA, foram produzidos materiais com 0; 2,5; 10 e 15% de AR em relação à massa de PLA/AR. Análises de TGA, DSC, FTIR, MEV e ensaios de tração, flexão e impacto Izod foram realizados para caracterizar tanto o PLA puro quanto os compósitos. As análises térmicas apontaram que a adição de diferentes teores de AR na matriz polimérica não apresentou influência negativa na estabilidade térmica do material; já os ensaios mecânicos demonstraram resultados de grande relevância, tendo em vista que a AR não passou por uma modificação de superfície para se obter melhor uma melhor adesão com a matriz e mesmo assim as reduções na tensão de ruptura e deformação foram pequenas (cerca de 11%) se comparadas com PLA puro. Houve uma elevada redução em flamabilidade do PLA (conforme UL 94), tendo em vista que os compósitos PLA/AR apresentaram auto extinção de chama mais rápida do que o material de referência (PLA puro). A utilização da AR nesta pesquisa apresentou uma inovação na área de estudo, trazendo resultados superiores àqueles encontrados em literatura, tendo em vista que uma maior incorporação de argila foi possível, mantendo-se boas propriedades mecânicas, estabilidade térmica e baixa flamabilidade do compósito obtido.

Palavras-chave: PLA. Argila refratária. Compósito. Flamabilidade. UL 94.

ABSTRACT

A biopolymer with good mechanical strength, biodegradability and good recyclability when compared to polymers commercialized nowadays, poly (lactic acid) (PLA) has attracted great attention from the academic community and the industrial sector due to its promising properties; however, it still has limitations regarding its flame retardancy properties. In this research, the effect of the incorporation, as reinforcement and flame retardant agent, of a refractory clay (RC) in a PLA matrix was investigated. The use of this clay was motivated due to its great abundance in the region of Poços de Caldas/MG, contributing not only in flammability improvements, but also in the final cost of the material. 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 PLA/AR. Neat PLA 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. According to ANOVA results, composites were produced with RC mass ratio of 0, 2.5, 10 and 15% in the mass of PLA/AR. TGA, DSC, FTIR, MEV, tensile, flexural and Izod impact tests were performed to characterize the polymer itself and the composites. Thermal analysis showed that the addition of different ratios of RC in the polymer matrix did not have a negative influence on the thermal stability of the material. The mechanical tests showed results of great relevance, since the RC did not go through surface modification in order to achieve better adhesion with the polymer matrix, and still the reductions in stress and strain were small (around 11%) when compared to neat PLA. There was a great reduction in the PLA flammability (according to UL 94 tests), since PLA/RC composites had faster self-extinguish properties than the reference material (neat PLA). The use of RC in this research brought an innovation in this field of study, 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.

Key words: PLA. Refractory clay. Composite. Flammability. UL 94.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Estereoisômeros do ácido láctico e do lactide.	19
Figura 2 -	Efeito da fração de partículas na resistência de compósitos com diferentes tamanhos de partículas: (a) PP/CaCO ₃ ; (b) Compósitos Mg(OH) ₂ /EPDM.	26
Figura 3 -	Esquemática do mecanismo de retardância de chama de ação química, envolvendo as fases gasosas e condensadas.....	30
Figura 4 -	Porcentagem de massa acumulada versus diâmetro esférico equivalente – Distribuição do tamanho de partículas.	37
Figura 5 -	Difratograma 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).	38
Figura 6 -	Fluxograma da metodologia adotada no presente estudo.	40
Figura 7 -	PLA-20AR* ao fim do processamento no reômetro de torque, onde é observada a mistura ineficiente devido ao giro em falso.....	49
Figura 8 -	Material processado no reômetro de torque prestes a ser retirado do equipamento: (a) PLA-7,5%AR; (b) PLA-20AR nos rotores; (c) Detalhe PLA-20AR.	50
Figura 9 -	Detalhe da presença de aglomerados de AR no compósito PLA-20AR.	50
Figura 10 -	Material após processamento no reômetro de torque: (a) PLA; (b) PLA-2,5AR; (c) PLA-5AR; (d) PLA-7,5AR; (e) PLA-10AR; (f) PLA-15AR; (g) PLA-20AR.	51
Figura 11 -	Reogramas das amostras processadas no reômetro Haake (PLA e compósitos PLA-AR): (a) Temperatura x tempo; (b) Torque x tempo.	52
Figura 12 -	Curvas DSC para o PLA e os Compósitos PLA-AR: (a) ciclo de resfriamento; (b) segundo ciclo de aquecimento.....	54
Figura 13 -	Corpos de prova dos filmes: (a) PLA; (b) PLA-2,5AR; (c) PLA-5AR; (d) PLA-7,5AR; (e) PLA-10AR; (f) PLA-15AR; (g) PLA-20AR.....	57
Figura 14 -	Curvas DSC para os filmes de PLA e filmes dos compósitos PLA-AR.	57
Figura 15 -	Curvas TG e DTG para a argila refratária.	59
Figura 16 -	Curva termogravimétrica para PLA, AR e seus compósitos.....	60
Figura 17 -	Espectro FTIR para PLA e dois de seus compósitos.	64

Figura 18 - <i>Box plot</i> das as médias de resistência à tração dos compósitos PLA-AR..	67
Figura 19 - Diferentes granulometrias para PLA: (a) grânulos de PLA assim como recebido; (b) PLA após a moagem criogênica.....	68
Figura 20 - Diferenças na regularidade da superfície dos materiais extrudados: (a) PLA/2,5AR e (b) PLA/15AR.....	69
Figura 21 - Material peletizado: (a) PLA; (b) PLA/2,5AR; (c) PLA/10AR e (d) PLA/15AR.....	69
Figura 22 - Curvas DSC para PLA e compósitos PLA/AR injetados para ensaio de: (a) impacto; (b) tração.	70
Figura 23 - <i>Box plots</i> dos valores médios de tensão e deformação de ruptura e módulo de elasticidade para PLA e os compósitos PLA/AR.	76
Figura 24 - Resistência ao impacto para PLA e compósitos PLA/AR.....	77
Figura 25 - <i>Box plot</i> da resistência ao impacto média para PLA e compósitos PLA/AR.	78
Figura 26 - Propriedades de flexão para PLA e compósitos PLA/AR: (a) resistência à flexão; (b) módulo de flexão.	79
Figura 27 - <i>Box plots</i> dos valores médios de flexão para PLA e compósitos PLA/AR: (a) resistência à flexão; (b) módulo de flexão.....	79
Figura 28 - Corpos de prova após ensaio UL 94HB: (a) PLA; (b) PLA/2,5AR; (c) PLA/10AR; (d) PLA/15AR.....	83
Figura 29 - Espectro FTIR para PLA e compósitos PLA/AR.....	85
Figura 30 - Espectro FTIR para PLA e compósitos PLA/AR após realização do ensaio de flamabilidade.	87
Figura 31 - Superfície de fratura criogênica: (a) PLA; (b) PLA/2,5AR; (c) PLA/10AR e (d) PLA/15AR.	88
Figura 32 - Superfície de impacto: (a) PLA; (b) PLA/2,5AR; (c) PLA/10AR e (d) PLA/15AR.....	89
Figura 33 - Curvas TG e DTG para PLA.....	98
Figura 34 - Curvas TG e DTG para PLA-2,5AR.	98
Figura 35 - Curvas TG e DTG para PLA-5AR.	99
Figura 36 - Curvas TG e DTG para PLA-7,5AR.	99
Figura 37 - Curvas TG e DTG para PLA-10AR.	100
Figura 38 - Curvas TG e DTG para PLA-15AR.	100

Figura 39 - Curvas TG e DTG para PLA-20AR.	101
Figura 40 - Curvas $\sigma\varepsilon$ para PLA.	102
Figura 41 - Curva $\sigma\varepsilon$ para PLA-2,5AR.	102
Figura 42 - Curva $\sigma\varepsilon$ para PLA-5AR.	103
Figura 43 - Curva $\sigma\varepsilon$ para PLA-7,5AR.	103
Figura 44 - Curva $\sigma\varepsilon$ para PLA-10AR.	104
Figura 45 - Curva $\sigma\varepsilon$ para PLA-15AR.	104
Figura 46 - Curva $\sigma\varepsilon$ para PLA-20AR.	105
Figura 47 - Análise estatística ANOVA para escolha das composições com melhor desempenho mecânico.	106
Figura 48 - ANOVA para resistência à tração dos materiais injetados.	107
Figura 49 - ANOVA para deformação sob tração dos materiais injetados.	107
Figura 50 - ANOVA para módulo de elasticidade dos materiais injetados.	108
Figura 51 - ANOVA para resistência ao impacto dos materiais injetados.	108
Figura 52 - ANOVA para resistência à flexão dos materiais injetados.	109
Figura 53 - ANOVA para módulo de flexão dos materiais injetados.	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais retardantes de chama utilizados.	32
Tabela 2 - Incorporação de argila em PLA para melhorias em flamabilidade	35
Tabela 3 - Análise granulométrica da AR.	36
Tabela 4 - Análise Química da Argila AR	38
Tabela 5 - Códigos utilizados na identificação de cada composição investigada....	41
Tabela 6 - Códigos utilizados na identificação dos materiais produzidos.....	44
Tabela 7 - Valores medidos e adotados para o processamento dos compósitos e da amostra de referência.	48
Tabela 8 - Dados de temperatura e torque das amostras aos 5 minutos de processamento.....	53
Tabela 9 - Dados obtidos para o segundo ciclo de aquecimento de DSC das amostras processadas no reômetro de torque.	55
Tabela 10 - Dados de T_g , T_m , T_{cc} , entalpias de fusão e cristalização (H_f e H_c) e grau de cristalinidade obtidos pela análise de DSC para os filmes de PLA e seus compósitos.	58
Tabela 11 - Temperatura de início e fim de decomposição (T_{onset} e T_{endset}), Temperatura de pico de decomposição (T_{pico}) e resíduo para PLA e os compósitos PLA-AR	61
Tabela 12 - Valores médios das propriedades mecânicas de PLA e PLA-AR.	62
Tabela 13 - Grupos químicos prováveis presentes nas amostras PLA e PLA-AR. ...	63
Tabela 14 - Parâmetros da ANOVA para resposta dos compósitos sob tração.	64
Tabela 15 - Resultados da ANOVA para o teste de tração	65
Tabela 16 - Teste Tukey com especificação das composições diferentes entre si. ...	66
Tabela 17 - Dados obtidos por DSC dos corpos de prova injetados para ensaios de impacto e tração.....	71
Tabela 18 - Temperatura de início (T_{onset}) e fim (T_{endset}) de decomposição e temperatura de pico de decomposição (T_{pico}) PLA e os compósitos PLA/AR.....	72
Tabela 19 - Valores médios das propriedades mecânicas de tração de PLA e PLA/AR.	72
Tabela 20 - Comportamento de queima e classificação dos compósitos segundo norma UL-94V	81
Tabela 21 - Grupos químicos prováveis presentes nas amostras PLA e PLA/AR. ...	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de variância
AQ	Análise química
AR	Argila refratária
BET	Técnica de fisissorção de Nitrogênio
CLO	Montmorilonita organicamente modificada (Cloisite 30B)
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
DTP	Distribuição de tamanho de partícula
E	Módulo de elasticidade
EG	Grafite expandido
EPDM	Terpolímero de etileno-propileno-dieno
ϵ_f	Deformação de ruptura
ϵ_y	Deformação de escoamento
Fk	Feldspato potássico
FR	Retardante de chama
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
Gb	Gibbsita
H_c	Entalpia de cristalização
H_f	Entalpia de fusão
HNT	Nanotubo de haloisita
IP	Índice de plasticidade
K	Caulinita
M	Muscovita
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mo	Montmorilonita
NE	Material não encontrado
OMMT	Montmorilonita organicamente modificada
OMLS	Silicatos laminados organicamente modificados
PA	Poliamida
PET	Politereftalato de etileno
PLA	Poli(ácido láctico)

PLA-AR	Compósito PLA/argila refratária processado no reômetro Haake
PLA/AR	Compósitos PLA/argila refratária processados por extrusão e injeção
PLA-H	Compósito PLA/haloisita
PLA-H-W	Compósito PLA/haloisita produzido por extrusão assistida por água
PDLA	Poli (D-ácido láctico)
PLLA	Poli (L-ácido láctico)
PMMA	Polimetilmetacrilato
PP	Polipropileno
Q	Quartzo
T_{cc}	Temperatura de cristalização
T_g	Temperatura de transição vítrea
TG	Termogravimetria
TGA	Análise Termogravimétrica
T_m	Temperatura de fusão
UL 94	Norma 94 do <i>Underwrites Laboratories</i>
UL 94 HB	Vertente da norma UL 94 para corpo de prova preso horizontalmente
UL 94 V	Vertente da norma UL 94 para corpo de prova preso verticalmente
X_c	Grau de cristalinidade
σ_f	Tensão de ruptura
σ_y	Tensão de escoamento

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
3	JUSTIFICATIVAS	18
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
4.1	POLI (ÁCIDO LÁTICO) - PLA.....	19
4.2	ARGILA REFRAATÁRIA.....	20
4.3	COMPÓSITOS	21
4.3.1	Compósitos poliméricos.....	23
4.3.2	Adesão matriz/reforço.....	24
4.4	PROCESSO DE COMBUSTÃO EM POLÍMEROS E MECANISMOS DE RETARDÂNCIA DE CHAMA.....	28
4.4.1	Materiais antichama e a importância da propriedade antichama.....	31
4.5	COMPÓSITOS PLA/CARGAS CERÂMICAS PARA RETARDÂNCIA DE CHAMA	33
5	MATERIAIS E MÉTODOS	36
5.1	MATERIAIS	36
5.1.1	Caracterização prévia da AR.....	36
5.2	METODOLOGIA.....	39
5.3	PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS NÃO INJETADOS.....	40
5.4	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS E DOS COMPÓSITOS ANTES DA ETAPA DE INJEÇÃO	42
5.5	PROCESSAMENTOS DOS COMPÓSITOS INJETADOS	43
5.6	ENSAIOS DOS COMPÓSITOS INJETADOS	45
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
6.1	MATÉRIAS PRIMAS E COMPÓSITOS ANTES DA ETAPA DE INJEÇÃO	48
6.1.1	Obtenção dos compósitos PLA-AR	48
6.1.2	Análise térmica	53
6.1.2.1	DSC.....	53
6.1.2.2	Análise termogravimétrica	59
6.1.3	Caracterização mecânica do PLA e compósitos PLA-AR.....	61
6.1.4	Caracterização por FTIR	63

6.1.5	Análise estatística ANOVA para escolha das composições	64
6.2	COMPÓSITOS INJETADOS	67
6.2.1	Obtenção dos compósitos PLA/AR	67
6.2.2	Análise térmica	70
6.2.2.1	DSC dos compósitos PLA/AR	70
6.2.2.2	Análise termogravimétrica dos compósitos PLA/AR.....	71
6.2.3	Caracterização mecânica dos compósitos PLA/AR	72
6.2.4	Ensaio de inflamabilidade para os compósitos PLA/AR	80
6.2.5	FTIR	85
6.2.6	Microscopia eletrônica de varredura	87
7	CONCLUSÕES	90
	REFERÊNCIAS	93
	APÊNDICE A – Curvas Termogravimétricas e Curvas Termogravimétricas Derivadas para PLA e Compósitos PLA-AR	98
	APÊNDICE B – Curvas Tensão versus Deformação para PLA e Compósitos	102
	APÊNDICE C – Resultados da Análise Estatística ANOVA	106

1 INTRODUÇÃO

Desde o desenvolvimento do primeiro polímero sintético, o consumo de materiais poliméricos tem crescido ao redor de todo o mundo. Nas últimas décadas, grandes volumes de resíduos têm sido continuamente gerados pelo descarte de materiais poliméricos provenientes de fontes não renováveis.

Conforme exposto por Dasari et al. (2013) da produção anual total de materiais poliméricos (em torno de 260 milhões de toneladas), cerca de 50% são utilizadas em aplicações com curto tempo de vida útil (embalagens e eletrônicos); além disso, de acordo com Lesaffre et al (2016), estima-se que o consumo de tais materiais venha a crescer para cerca de 1 milhão kt/ano até o ano de 2100.

A busca por materiais poliméricos provenientes de fontes renováveis tem se tornado objeto de estudo em todo o mundo e se mostra crescente dia após dia, tendo em vista que as fontes fósseis são limitadas e que há uma maior consciência ambiental da população mundial no que diz respeito à produção, uso e descarte de materiais poliméricos. Sendo assim, os constantes esforços no desenvolvimento de biopolímeros se mostram de grande importância, já que tais materiais podem ser biodegradáveis e ambientalmente mais corretos do que os polímeros oriundos de fontes não renováveis (FALUDI et al., 2014; LESAFFRE et al., 2016; LIAO et al., 2015).

Dentre os biopolímeros que tem atraído grande atenção do setor acadêmico e industrial nos últimos anos está o poli(ácido lático) - PLA - biopolímero proveniente de fontes renováveis tais como beterraba, amido de milho, fécula de batata entre outras (LIAO et al., 2015), e com propriedades promissoras para o uso em diversos setores da economia tais como os setores de embalagem, fibras e tecidos, agricultura, transporte, eletroeletrônico e construção civil (CHOW; TEOH, 2014), podendo assim atuar como substituinte de polímeros tradicionais, como polietileno tereftalato (PET), polimetilmetacrilato (PMMA), poliamida (PA) e polipropileno (PP) (CHOW; TEOH; KARGER-KOCSIS, 2018).

Apesar do PLA apresentar propriedades de grande interesse, diversos estudos têm mostrado que este polímero ainda apresenta algumas limitações, tais como sensibilidade à umidade, baixa resistência ao impacto, baixa resistência à inflamabilidade, custo relativamente alto dentre outras, que impedem e/ou limitam sua aplicação em alguns setores industriais, como por exemplo o automotivo, de

construção civil e eletrônico (BOCZ et al., 2014; FALUDI et al. 2014). Desse modo tornou-se necessária a busca para superar tais limitações, sendo que uma das formas que tem sido bastante discutida na literatura consiste na produção de compósitos de PLA com o objetivo de obter melhores propriedades para este biopolímero.

Atualmente, uma grande variedade de pesquisas é realizada com relação à produção de compósitos de PLA, sobretudo com a utilização de material nanoparticulado (nanoargilas, nanotubos de carbono, dentre outros) e fibras como material de preenchimento e/ou reforço para o compósito. O grande interesse no uso de tais materiais se dá pelo fato de apresentarem uma grande área superficial e alta razão de proporção entre largura/altura (em nano escala) que seriam responsáveis por lhes conferir melhorias em propriedades mecânicas, reológicas, óticas, resistência ao calor e de retardância de chama com uso de uma menor porcentagem de preenchimento/reforço se comparado com microcompósitos tradicionais (OCK; AHN; LEE, 2016; PAUL et al., 2003).

Mesmo que os nanocompósitos tenham atraído um amplo interesse da academia, ainda hoje uma significativa gama de pesquisas é realizada envolvendo compósitos poliméricos tradicionais preenchidos por particulados. Isto se deve ao fato de que os preenchimentos particulados são importantes não somente na redução do custo geral do material polimérico, mas também apresentam uma relevância importante na melhoria e desenvolvimento das propriedades dos compósitos e em sua produtividade, haja vista que novos preenchimentos/reforços aparecem no mercado continuamente e são passíveis de utilização para produção de novos compósitos. (MÓCZÓ; PUKÁNSZKY, 2008).

2 OBJETIVOS

O presente projeto tem por objetivo realizar a produção e posterior avaliação do compósito polimérico PLA/argila refratária visando obter melhores resultados em termos de flamabilidade, uma vez que se espera que a argila refratária atue não somente como reforço à matriz polimérica, mas também como agente retardante de chama. Para isso, são objetivos específicos:

- a) Determinar método para produção do compósito que traga melhor interação matriz/reforço;
- b) Produzir o compósito com diferentes concentrações de argila (diferentes relações mássicas de PLA e argila) para avaliar qual composição apresenta melhor desempenho sem comprometimento das propriedades do polímero;
- c) Utilizar de técnicas apropriadas de caracterização de materiais de modo a determinar suas propriedades físicas, químicas e mecânicas;
- d) Analisar a interação matriz/reforço;
- e) Avaliar as propriedades de flamabilidade do compósito desenvolvido, comparando os resultados obtidos com as normas vigentes.

3 JUSTIFICATIVAS

Argilas altamente refratárias são encontradas em grandes quantidades na região de Poços de Caldas/MG e acabam se tornando um subproduto da indústria cerâmica presente na região tendo em vista que não são passíveis de utilização em seu processo produtivo devido a sua baixa plasticidade que acaba por limitar sua moldabilidade conforme produtos da empresa em questão; assim, tal argila acaba sendo depositada a céu aberto ou mesmo em galpões na cidade.

Haja vista a limitação de uso do PLA no que diz respeito à inflamabilidade, o presente projeto realizou um estudo sobre as possíveis melhoras em termos de inflamabilidade ao produzir um compósito de matriz polimérica, constituída de PLA, com um reforço cerâmico feito por argilas refratárias que podem funcionar como agentes retardantes de chama no compósito, uma vez que são materiais que resistem a altas temperaturas sem se decompor. Saliencia-se ainda que até o momento, não foram encontrados estudos na literatura que façam uso desse tipo específico de argila como agente retardante de chama e por isso o emprego desta argila se mostra como um marco na utilização de tal material.

Ainda, a escolha pela argila refratária apresenta um apelo tanto ambiental quanto econômico pois a partir da confirmação da hipótese de que esta argila venha a melhorar as propriedades de antichama do PLA, poderá ter-se então uma destinação mais correta deste material aliado à contribuição para redução do custo geral do polímero, uma vez que a argila, como se encontra, não apresenta alto valor agregado.

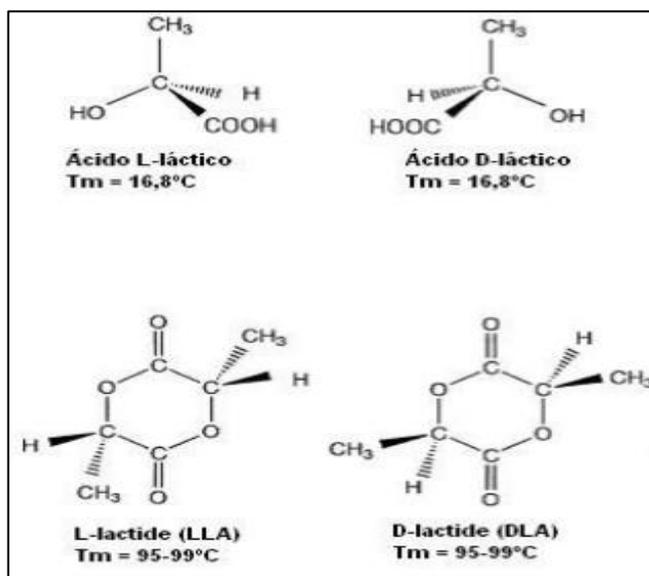
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 POLI (ÁCIDO LÁTICO) - PLA

O poli(ácido láctico) (PLA) trata-se de um poliéster alifático biodegradável proveniente de fontes renováveis e possui como monômero o ácido láctico, o qual é obtido por processos de fermentação. Para que o PLA seja sintetizado, seu monômero passa pelo processo de polimerização o qual pode ocorrer de duas maneiras distintas: pela abertura do anel do dímero cíclico do ácido láctico (*lactide*) ou pela policondensação de forma direta do ácido láctico (JAHNO, 2005; LIU et al., 2012).

Após a polimerização, o PLA pode se apresentar na forma de dois estereoisômeros distintos: o poli (L-ácido láctico) (PLLA) e o poli (D-ácido láctico) (PDLA), os quais são derivados da polimerização dos estereoisômeros do ácido láctico (Figura 1). Além disso, é possível obter também o PDLLA, o qual consiste em uma mistura racêmica entre PLLA e PDLA. (JAHNO, 2005).

Figura 1 - Estereoisômeros do ácido láctico e do *lactide*



Fonte: Adaptado de Jahno (2005).

Grande é a importância da utilização deste polímero derivado de fontes renováveis, tendo em vista que cada vez mais o mundo busca por uma transição entre polímeros provenientes de fontes fósseis para biopolímeros; isto se deve a dois motivos primordiais: a limitação da disponibilidade dos combustíveis fósseis e também ao apelo ambiental agregado aos biopolímeros que muitas vezes se mostram

ambientalmente mais corretos no que diz respeito à sua biodegradabilidade, permitindo assim uma redução dos impactos no meio ambiente (CHOW; TEOH, 2014; LESAFFRE et al., 2016).

Além de sua propriedade de biodegradabilidade, este biopolímero ainda apresenta ótimas propriedades mecânicas, como por exemplo alto módulo de elasticidade (3 a 4 GPa) e alta resistência mecânica quando sob tração (50 a 70 MPa); além disso, PLA também possui biocompatibilidade, alta transparência, facilidade de processamento quando comparado com os termoplásticos comerciais e seu processamento chega a usar de 20 a 50% menos combustíveis fósseis em relação aos polímeros convencionais (CHOW; TEOH; KARGER-KOCSIS, 2018; LESAFFRE et al., 2016; LIAO et al., 2015). Ele ainda apresenta boas vantagens quando se fala no tratamento de resíduos, uma vez que pode passar por digestão anaeróbia, ser compostado ou ainda reciclado quimicamente (CHOW; TEOH; KARGER-KOCSIS, 2018).

Apesar de suas propriedades de destaque, o PLA apresenta algumas limitações, tais como o seu alto custo quando comparado com os polímeros provenientes de combustíveis fósseis e ainda a questão da inflamabilidade (BOCZ et al., 2014; LIAO et al., 2015).

4.2 ARGILA REFRATÁRIA

Argila corresponde à designação dada a materiais de ocorrência natural que apresentam em sua constituição argilominerais (geralmente cristalinos), matéria orgânica, minerais residuais e sais solúveis. Este tipo de material apresenta particulados com dimensões da ordem de micrômetros (no geral inferior a 2 μm), possui uma textura terrosa e quando em contato com água adquire uma certa plasticidade (SANTOS, 1975).

As argilas são formadas por intemperismos (químico, físico e/ou biológico), pela ação hidrotermal ou pela deposição de sedimentos (fluviais, marinhos ou lacustres), e são fundamentalmente compostas por silicatos hidratados de alumínio, e normalmente possuem certas quantidades de ferro, metais alcalinos e alcalinos-terrosos. (BRANCO, 2014; SANTOS, 1975).

Conforme seu modo de ocorrência, composição mineralógica e seu uso tecnológico final, as argilas apresentam diferentes classificações, tais como *ball-clays*,

caulins, argilas refratárias, *flint-clays*, terras fuller e bentonita (BRANCO, 2014; SANTOS, 1975). Além das classificações descritas anteriormente, existe também uma classificação para os argilominerais cristalinos presentes na argila, os quais se subdividem em duas classes:

- a) Silicatos cristalinos de estrutura lamelar, dependendo do número de camadas tetraédricas de SiO_4 e octaédricas de hidróxidos, ainda se subdividem em:
 - difórmicos: caulinita e septeclorita;
 - trifórmicos: montmorilonita, vermiculita e micas hidratadas;
 - tetrafórmicos: cloritas ferro-alumínio-magnesianas
- b) Silicatos cristalinos de estrutura fibrosa: possui somente os argilominerais sepiolita e paligorsquita (SANTOS, 1975).

A argila refratária, como o próprio no diz, trata-se de um material refratário que deve ser capaz de suportar altas temperaturas (acima pelo menos de 1300°C , mas variando muito de acordo com o tipo de aplicação) sem fundir ou sofrer deformação (BRANCO, 2014; SANTOS, 1975; VICENZI; KONZEN; BERGMAN, 1999). Este tipo de argila é altamente aluminosa e normalmente de origem caulinítica ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sendo que a proporção entre sílica e alumina é quem irá determinar a sua refratariedade. No Brasil, essas argilas possuem jazimentos principalmente nos estados de Minas Gerais (Poços de Caldas, Caeté, Montes Claros e Uberaba), São Paulo (Guarulhos, Mogi das Cruzes, Ribeirão Pires e Suzano), Paraná (Figueiras) e Santa Catarina (Criciúma) (SANTOS, 1975 apud MENEZES; BITTENCOURT, 1966).

4.3 COMPÓSITOS

Os compósitos existem desde os primórdios da humanidade e passaram por avanços para o desenvolvimento de compósitos sintéticos até chegar ao que se entende por compósito na atualidade. Ainda no começo da década de 60, a busca por materiais com propriedades otimizadas levou à retomada do conceito de junção de materiais com o intuito de se atingir propriedades superiores, trazendo à tona para a sociedade a classe de materiais denominada “compósitos” (CHAWLA, 2012).

De acordo com Chawla (1987), um material compósito corresponde àquele em que é feita uma associação de materiais em busca de uma performance superior; no

entanto, para que este material seja propriamente denominado compósito, o mesmo deve satisfazer a três condições:

- a) Ser composto de dois ou mais materiais diferentes (física e/ou quimicamente) possuindo uma interface de separação entre ele;
- b) Ser passível de manufatura (com exceção apenas para os compósitos naturais);
- c) Ter características que não são encontradas em seus materiais de origem de forma isolada (CHAWLA, 1987).

Como já mencionado, um material compósito é formado por dois ou mais materiais distintos, sendo que um deles se trata de um componente contínuo, a matriz, que age como um elemento ligante; já o outro material trata-se de um componente descontínuo (quando se analisa o material como um todo), o preenchimento, que pode apresentar diferentes funções, dentre elas o suporte de carga do material. Tendo em vista que a matriz funciona como um ligante, ela auxilia na manutenção da posição dos preenchimentos bem como na transferência de tensão pelo material; ou seja, matriz e preenchimento atuam como um único material na busca das propriedades desejadas (SHESAN et al., 2019).

Neste ponto faz-se necessário ressaltar que em um material compósito existe entre os materiais que o formam uma região conhecida como interface. Conforme Chawla (2012) descreve em seu livro, *Composite Materials: Science and Engineering*, a interface de um compósito corresponde à superfície bidimensional de ligação, com espessura finita, entre uma matriz e seu reforço, sendo que esta região pode apresentar descontinuidades pontuais ou graduais, além de possuir mudanças de propriedades de um material para outro.

Haja vista a existência desta interface entre os materiais presentes em um compósito, é de extrema importância uma correta seleção entre matriz/preenchimento, tendo em vista que materiais compósitos com uma fraca interação interfacial não serão capazes de transmitir uma tensão externa de forma efetiva, o que pode culminar em uma falha do material (JESSON; WATTS, 2012; SHESAN et al., 2019).

Tendo em vista que muitas vezes os reforços são utilizados a fim de melhorar as propriedades mecânicas do material, os diversos tipos de reforços trazem diferentes melhorias nas propriedades: enquanto os reforços contínuos aumentam a resistência mecânica como um todo, os reforços particulados, sob forma de flocos e

descontínuos, geralmente promovem melhorias a curto alcance (BUDINSKI; BUDINSKI, 2010; CHAWLA, 2012).

Ainda no que tange os compósitos, suas características serão dadas por uma relação direta entre o tipo de matriz escolhida, a quantidade de reforço presente na matriz (de 20% a 50% para compósitos convencionais, podendo ser superior a 50% para os compósitos de alta performance) e a forma de produção deste material.

4.3.1 Compósitos poliméricos

No que diz respeito aos compósitos com matrizes poliméricas, de acordo com Budinski e Budinski (2010), comercialmente estes compósitos apresentam matrizes termoplásticas ou termofixas e que possuem como reforço metais, cerâmicas, grafite, aramida, vidro e fibras termoplásticas, sendo que tais reforços podem estar em diferentes escalas de grandeza dispostos de diferentes formas na matriz polimérica.

Tais compósitos despertam grande interesse ao redor de todo o planeta devido ao seu conjunto de vantagens, tais como leveza, rigidez, facilidade de processamento e alta resistência. Assim como para os compósitos de forma geral, para que os compósitos poliméricos apresentem um conjunto de propriedades de destaque bem como um processamento apropriado é de extrema importância que haja uma adequada interação interfacial entre matriz e reforço, a qual pode ocorrer tanto de forma física quanto por interações químicas entre os componentes do compósito (SHESAN et al., 2019).

Com relação ao processamento de compósitos poliméricos o mesmo pode acontecer por meio de tecnologias e técnicas de fabricação já existentes na produção de materiais poliméricos, de forma que este fator se mostra como uma vantagem na produção deste tipo de compósito. Assim, compósitos poliméricos podem ser processados por meio de técnicas de mistura em solução, mistura no estado fundido ou mesmo por polimerização *in situ*. Para o escopo deste projeto, foram levantados artigos da literatura que apresentassem métodos para processamento de compósitos polímero/argila, assim identificou-se que o processamento no estado fundido se destaca dentre as pesquisas encontradas, sendo que o mesmo pode ocorrer por duas técnicas distintas:

- a) Pelo uso de um misturador interno: para este tipo de preparo do compósito, inicialmente polímero e argila devem ser secos (de 50 a 90 °C), na sequência

o polímero e argila são adicionados a um misturador (170 °C, 50 rpm, por 10 min (CHOW; TEOH, 2014), 2900 rpm por 4 min (LIU et al., 2012) e 180 °C, 60 rpm por 5 min (NIEDDU et al., 2009)) e por fim as amostras são moldadas por compressão.

- b) Por extrusão: assim como na preparação anterior, polímero e argila devem secos: 80 °C por 24 h, sob vácuo (AS'HABI et al., 2013) ou à 70 °C por 48 h, sob vácuo (NAJAFI; HEUZEY; CARREAU, 2012). Na sequência, os materiais são alimentados em uma extrusora (150 rpm com perfil de temperatura de 160 a 190 °C (AS'HABI et al., 2013) ou a 150 rpm com uma taxa de L/D equivalente a 40 e perfil de temperatura de 175 a 195 °C (NAJAFI; HEUZEY; CARREAU, 2012)) e finalmente são peletizados.

4.3.2 Adesão matriz/reforço

Propriedades dos componentes, composição do sistema, estrutura química/física e interações interfaciais correspondem aos quatro principais fatores responsáveis por determinar as propriedades dos sistemas poliméricos heterogêneos; tendo em vista que um compósito polimérico (seja micro ou nano-compósito) também se trata de um material de componentes heterogêneos seu conjunto de propriedades também será regido por estes quatro fatores (MÓCZÓ; PUKÁNSZKY, 2008; RENNERT et al, 2008; SHESAN et al., 2019).

Cabe ressaltar que todos estes fatores são de igual importância ao influenciar as propriedades dos compósitos e por isso devem ser ajustados com o objetivo de se atingir uma melhor performance tanto do material quanto econômica. Apesar desta igual importância, é notável que as propriedades dos componentes, composição do sistema e estrutura química/física são passíveis de controle prévio ao processamento, já com relação às interações interfaciais só se é capaz de defini-las após o processamento (MÓCZÓ; PUKÁNSZKY, 2008; SHESAN et al., 2019).

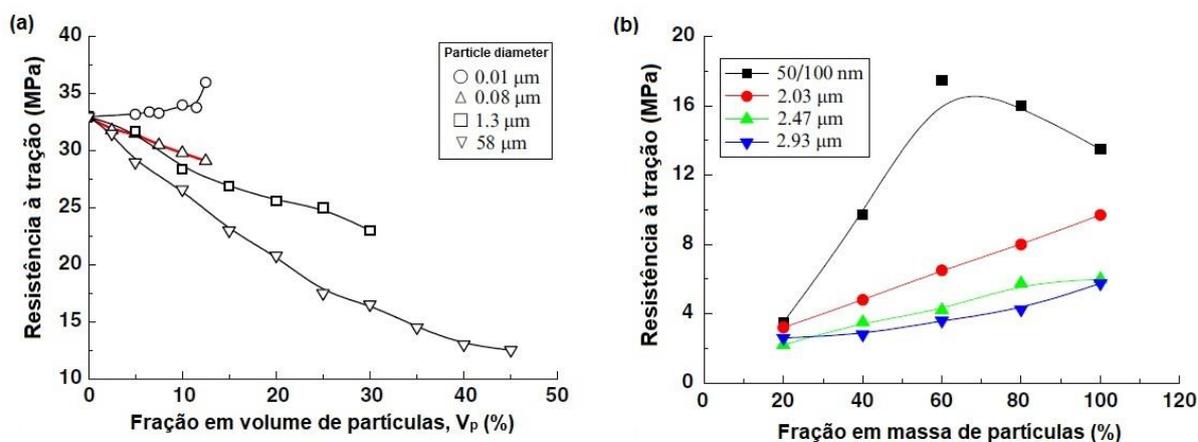
Haja vista a grande diversidade física e química entre as matrizes poliméricas e os preenchimentos/reforços utilizados nos compósitos poliméricos é notável que ocorre uma grande variedade de interações entre estes componentes. Em teoria, estas interações podem se apresentar sob duas maneiras bem distintas, sendo a primeira delas na forma de ligações covalentes entre os componentes do compósito (caso este com ocorrência espontânea bastante rara) e a segunda fronteira

correspondente à uma interação nula entre os materiais, mas que na realidade acaba não existindo tendo em vista que ao menos ligações secundárias (forças de Van der Waals) estarão presentes entre os constituintes do compósito. Sendo assim, o que se percebe é que na realidade a força da interação interfacial matriz/particulado existirá em algum ponto entre estas duas fronteiras de interação (MÓCZÓ; PUKÁNSZKY, 2008).

Além das forças de ligação, outros fatores também interferem na força de adesão interfacial tais como: adsorção, intertravamento mecânico, interação eletrostática ou interdifusão; no entanto a teoria de adsorção é a mais empregada quando se trata de polímeros carregados com material particulado. Para se determinar a força de adesão interfacial faz-se uso do trabalho reversível de adesão. Esta medida leva em conta tanto as tensões de superfície dos componentes isolados, quanto a tensão interfacial entre eles; ainda pode considerar as interações ácido-base quando forças de ligações secundárias entre os componentes estão presentes. Para que o trabalho reversível de adesão possa ser determinado existem diversas abordagens, tais como pela medida do ângulo de contato, mecânica de contato ou pela determinação direta da força de adesão entre a partícula e a matriz ao redor (FU et al., 2008; MÓCZÓ; PUKÁNSZKY, 2008; RENNER et al, 2008).

Uma correta adesão interfacial está diretamente ligada a melhorias nas propriedades mecânicas dos compósitos, sejam eles micro ou nano-particulados, tendo em vista que será esta adesão responsável pela adequada transferência de tensão entre a matriz polimérica e o particulado, contribuindo assim para a resistência do material compósito (FU et al., 2008; RENNER et al, 2008). De forma a ilustrar a importância da adesão interfacial em um micro-compósito, Fu et al. (2008) apresentou em sua revisão casos em que ocorre uma variação na resistência do compósito conforme a elevação do volume de partículas (Figuras 2a e 2b).

Figura 2 - Efeito da fração de partículas na resistência de compósitos com diferentes tamanhos de partículas: (a) PP/CaCO₃; (b) Compósitos Mg(OH)₂/EPDM



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

Como exposto por Fu et al. (2008) em seu artigo, na Figura 2 (a) nota-se uma redução na resistência à tração do material conforme a fração volumétrica de partículas aumenta. Observa-se ainda que quanto maior o tamanho de partículas, mais rapidamente ocorre a queda na resistência à tração. De acordo com a Figura 2 (b), o que pode ser visto é um comportamento inverso, tendo em vista que a resistência do compósito se eleva à medida em que a fração em massa de partículas aumenta. Observa-se ainda forte influência do aumento no tamanho das partículas; ou seja, quanto menor o tamanho, maior a resistência à tração obtida. Observa-se, portanto, que apesar do tamanho de partícula e fração de partículas presentes no compósito terem um papel importante na determinação da resistência do mesmo, a interação interfacial partícula/matriz também afetará de forma significativa a propriedade mecânica do compósito particulado.

O que se pode inferir a partir do exemplo anterior é que, para partículas fracamente ligadas à matriz, não existe uma transferência de tensão efetiva em partícula/matriz e com isso ocorre um desligamento dos componentes ocasionado pela falta de adesão com o polímero, a partir deste desligamento vazios são formados e podem se converter em amplas trincas que podem levar a falha prematura do material, ou seja, neste caso o particulado não foi capaz de carregar a carga aplicada e com isso a resistência do compósito tende a sofrer uma redução conforme há o aumento da fração de partículas no material. Já para compósitos com uma forte força de adesão interfacial, ou seja, com partículas bem ligadas, o oposto acontece: há uma

efetiva transferência de tensão da matriz para as partículas, o que leva a uma melhoria na resistência mecânica do compósito (FU et al., 2008; RENNER et al, 2008).

A tenacidade à fratura consiste em outra propriedade fortemente afetada pela adesão interfacial matriz/partícula, além de ser também dependente do tamanho de partícula e da fração de partículas no material. Para compósitos poliméricos com matrizes termoplásticas que apresentam forte adesão interfacial entre os componentes a tenacidade à fratura tende a ser maior; já compósitos com matrizes termofixas não se observa uma grande interferência da adesão interfacial na melhoria da tenacidade à fratura, tendo em vista que o crescimento de trincas é decorrente de falhas na própria matriz ou quebra das partículas, com isso a adesão à interface se torna irrelevante (FU et al., 2008).

Dada a importância da adesão interfacial, diversos autores têm feito uso de diferentes técnicas de modificação da superfície das partículas com o intuito de se obter uma melhor adesão matriz/reforço e conseqüentemente atingir uma melhor performance mecânica do compósito (RENNER et al, 2008). Além da busca por melhores interações entre polímero/particulado, a modificação interfacial também se mostra bastante relevante no que diz respeito a obtenção de uma melhor dispersão das partículas na matriz polimérica, tendo em vista que a homogeneidade na dispersão evita a formação de aglomerados, formados pela interação partícula/partícula, que se presentes acabam por prejudicar as propriedades do compósito, ou seja, reduzem resistência mecânica e têm influência ainda maior na resistência ao impacto do material uma vez que aglomerados podem atuar como pontos de iniciação de fratura podendo levar à ruptura do material quando sob aplicação de uma carga externa (CARRERO et al, 2012; MÓCZÓ; PUKÁNSZKY, 2008).

Como mencionado anteriormente, diversos são os tipos de modificação de superfície utilizados para promover melhores interações interfaciais, dentre elas encontram-se:

- a) Tratamento não reativo: promove a cobertura das partículas com um componente inorgânico de baixo peso molecular (surfactantes que apresentam grupos polares). O princípio deste tratamento consiste na adsorção do surfactante à superfície do material particulado havendo assim a interação das superfícies de cargas inorgânicas com os grupos polares do surfactante.

- b) Acoplamento: trata-se de um tratamento reativo, em que um agente de acoplamento reage e forma ligações covalentes com grupos reativos da superfície do preenchimento/reforço ou mesmo com a matriz.
- c) Polímeros funcionalizados: consiste no recobrimento das partículas de preenchimento/reforço com um polímero funcionalizado, o qual se ligará às partículas por meio de ligações primárias, secundárias ou de hidrogênio. Esta camada polimérica irá se difundir na matriz, gerando uma forte adesão devido a formação de emaranhados (MÓCZÓ; PUKÁNSZKY, 2008).

É importante ressaltar que muitos dos compósitos poliméricos preenchidos/reforçados com cargas inorgânicas (tais como hidroxiapatita, TiO_2 , zeólitas, fosfato de cálcio, carbonato de cálcio $CaCO_3$, silicatos em camadas, grafite expandido, nanopartículas de grafeno, nanotubos de carbono) estudados atualmente (CARRERO et al, 2012; FALUDI et al., 2014; KAHL et al., 2018; NUONA et al, 2015) fazem uso destas técnicas de modificação de superfície, uma vez que são termodinamicamente imiscíveis à matriz polimérica devido ao caráter hidrofílico das cargas inorgânicas, enquanto a matriz polimérica apresenta um caráter hidrofóbico. Tais características são responsáveis por promover uma pobre adesão entre os componentes do compósito, e por isso a modificação interfacial se mostra como uma aliada na melhoria das interações interfaciais, tendo em vista que pode conferir uma maior compatibilidade entre os componentes (CARRERO et al, 2012; FALUDI et al., 2014; KAHL et al., 2018; NUONA et al, 2015).

4.4 PROCESSO DE COMBUSTÃO EM POLÍMEROS E MECANISMOS DE RETARDÂNCIA DE CHAMA

A combustão polimérica caracteriza-se como um processo químico e físico bastante complexo, o qual associa transferência de massa e calor, degradação química e dinâmica dos fluidos (DASARI et al., 2013; LAOUTID et al., 2009). Para dar início ao processo de combustão, inicialmente o material passa por uma etapa de aquecimento promovido por uma fonte de calor, de forma que o aumento de temperatura do polímero promoverá o rompimento das ligações do material. A partir deste momento, o processo se caracterizará por quatro etapas distintas (DASARI et al., 2013; GALLO; AGNELLI, 1998):

- 1) Pirólise: etapa de decomposição do polímero e que promove a geração/liberação de gases combustíveis, não combustíveis, gases corrosivos, líquidos, partículas sólidas e radicais livres.
- 2) Ignição: gases combustíveis advindos da pirólise entram em contato com oxigênio e então ocorre a ignição (autoignição ou pela presença de uma fonte externa de calor);
- 3) Combustão e propagação: ocorrência de reações de combustão promovidas pelos radicais livres gerados durante o processo de pirólise e que serão autossustentáveis durante o tempo em que houver material combustível à disposição. Na sequência ocorre a propagação das chamas pela superfície do polímero.
- 4) Extinção: etapa em que o processo de queima se extingue devido ao fato de que a quantidade de material combustível ou oxigênio são reduzidos culminando na insuficiência de reações que mantêm o mecanismo de combustão.

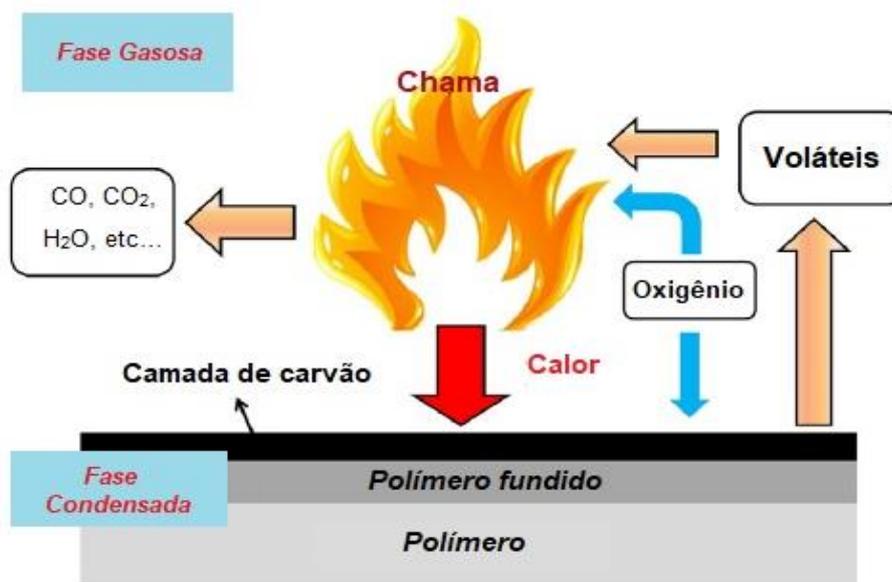
Com o objetivo de promover a proteção do material polimérico contra o fogo é fundamental que haja: uma redução no fluxo de calor até o polímero como prevenção de uma nova etapa de pirólise, redução do calor gerado durante a queima para que o processo de combustão não se sustente, modificação do mecanismo de pirólise de forma que uma menor quantidade de gases combustíveis sejam gerados e/ou isolamento da chama da fonte de oxigênio. Para que as condições mencionadas acima sejam atingidas faz-se necessária a adição de retardantes de chama junto aos materiais poliméricos de modo a melhorar as propriedades de flamabilidade do material. De acordo com a natureza do retardante de chama adicionado ao polímero ele pode atuar por meio de dois mecanismos de retardância de chama distintos:

- Mecanismos com ação física:
 - a) Diluição: retardantes de chama se decompõem liberando gases inertes (H_2O , CO_2 , NH_3) promovendo assim a diluição dos gases combustíveis;
 - b) Resfriamento do meio de reação: reações endotérmicas de decomposição do retardante promovem o resfriamento do meio de reação para temperaturas inferiores às de combustão do polímero.
 - c) Formação de camada de proteção sólida ou gasosa: camada formada entre a fase gasosa (local em que acontece a combustão) e a fase sólida (onde ocorre a degradação térmica do polímero) e que promove o isolamento do

material, de modo a limitar ou impedir a transferência de voláteis para a área de queima prevenindo assim a manutenção do processo de combustão (GALLO; AGNELLI, 1998; LAOUTID et al., 2009).

- Mecanismos de ação química: promovem a retardância de chama por meio de uma modificação química no processo de combustão. Esta modificação pode ocorrer tanto na fase gasosa quanto na fase condensada (Figura 3), sendo que são nessas duas fases em que ocorrem as quatro etapas da combustão polimérica descritas anteriormente, além disso os mecanismos que ocorrem nestas fases são considerados os mais efetivos no retardamento de chama (LAOUTID et al., 2009; WANG et al., 2017).

Figura 3 - Esquemática do mecanismo de retardância de chama de ação química, envolvendo as fases gasosas e condensadas



Fonte: Adaptado de Wang et al. (2013).

- a) Ação na fase condensada: os retardantes de chama promovem reações químicas que levam à fragmentação mais rápida do polímero de modo que os fragmentos se deslocam para fora da zona de ação da chama que por sua vez é reduzida ou extinta pela falta de combustível. Uma outra alternativa de ação para o retardante na fase condensada consiste na formação de uma camada carbonácea ou vítrea sobre o polímero, a qual atuará como uma barreira física entre as fases gasosas e condensadas (GALLO; AGNELLI, 1998; LAOUTID et al., 2009; WANG et al., 2017).

- b) Ação na fase gasosa: os retardantes de chama liberam radicais específicos (Cl^{\bullet} e Br^{\bullet}) que reagem com radicais mais reativos (H^{\bullet} e OH^{\bullet}) formando assim moléculas menos reativas ou até mesmo inertes. Como as reações exotérmicas são reduzidas/interrompidas ocorre um resfriamento do processo e conseqüente redução da formação de gases voláteis (LAOUTID et al., 2009; WANG et al., 2017).

4.4.1 Materiais antichama e a importância da propriedade antichama

Como já mencionado anteriormente, o uso de materiais poliméricos apresentou um crescimento contínuo nas últimas décadas, tendo em vista que oferecem diversas vantagens no cotidiano da população, sendo utilizados nos mais diversos campos de aplicação: desde a construção até em equipamentos eletrônicos, móveis, acessórios e embalagens que se fazem presentes nas mais diversas edificações (GALLO; AGNELLI, 1998; WANG et al., 2017). Tais materiais consistem em macromoléculas orgânicas, compostas sobretudo de carbono e hidrogênio, que os tornam materiais altamente inflamáveis, ou seja, uma vez expostos ao fogo iniciam seu processo de degradação e conforme são aquecidos liberam gases voláteis (tóxicos e corrosivos muitas das vezes) que atuam como combustíveis na propagação das chamas (ALVES et al., 2014; FELIX, 2010; LAOUTID et al., 2009; WANG et al., 2017).

Já que os materiais poliméricos são usados nos mais diversos setores e que acidentes relacionados a incêndios, tanto em residências quanto em ambientes públicos são frequentes, normas de segurança tem se tornado cada vez mais restritas com relação ao comportamento dos polímeros em contato com o fogo. Com isso, tem-se a necessidade de que tais materiais sejam resistentes à chama, preservando vidas, edificações e reduzindo a emissão de poluentes caso um processo de queima ocorra. (GALLO; AGNELLI, 1998; LAOUTID et al., 2009; MARTINS, 2013).

A utilização de materiais retardantes de chama em polímeros apresentou um grande crescimento com o passar dos últimos 30 anos. Um retardante de chama é composto/material aditivo ou reativo adicionado ao polímero com o objetivo de inibir ou cessar o processo de combustão do polímero seja de forma física (promovendo o resfriamento, formação de uma camada de proteção ou diluição do combustível) ou química (com reações na fase gasosa ou condensada) (BRETHER, PELLACH; FRIDMAN, 2014; GALLO; AGNELLI, 1998; LAOUTID et al., 2009).

São diversas as classes de retardantes de chama utilizados na atualidade, de modo que por sua diversidade podem atuar de diferentes formas no processo de retardância de chama. As principais classes de retardantes de chama são listadas na Tabela 1, bem como alguns exemplos de compostos/materiais e suas principais formas de ação de forma simplificada.

Tabela 1 - Principais retardantes de chama utilizados

Tipo de retardante	Ação	Exemplos
Halogenados	Interação com radicais livres da fase gasosa interrompendo a decomposição do material e consequentemente a combustão.	- Tetrabromobisfenol; - Éter difinílico polibromado; - Hexabromocicloodecano; - Anidrido tetrabromoftálico.
A base de fósforo	Alteração do caminho pirolítico promovendo redução de gases combustíveis	- Fósforo elementar; - Fosfinas; - Fosfonatos; - Fosfitos; - Fosfinatos; - Fosfatos.
Hidróxidos metálicos	Resfriamento da zona de pirólise ao liberarem água durante sua decomposição; Determinado efeito diluidor; Formação de camada protetiva.	- Tri-hidróxido de alumínio; - Di-hidróxido de magnésio.
Intumescente	Formação de uma camada expansível de isolamento (principalmente carbonácea) na superfície do polímero, para isso necessita de uma fonte ácida, um agente de carbonização e um agente espumante.	- Fonte ácida: Polifosfato de amônia; - Agente de carbonização: geralmente um carboidrato.
A base de boro	Formação de uma camada vítrea ou 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 que limita transferência de calor, volatilização de produtos combustíveis e difusão de oxigênio para o material em queima.	- Nanoargila Montmorillonita; - Sepiolita; - Nanotubos de carbono.

Fonte: Adaptado de Bretler, Pellach e Fridman (2014); Dasari et al. (2013); Gallo e Agnelli (1998).

Retardantes de chama aditivos são aqueles que são adicionados fisicamente ao polímero na etapa de processamento do material e somente irão atuar na presença de fogo. Esta técnica de retardância de chama é mais utilizada atualmente devido a maior facilidade de estudo e incorporação de diferentes materiais bem como devido aos menores custos ligados à produção do polímero e de incorporação do retardante. Já os retardantes de chama reativos consistem em grupos químicos adicionados durante o processo de síntese do polímero, ficando incluído na cadeia polimérica sendo assim mais estáveis (GALLO; AGNELLI, 1998; LAOUTID et al., 2009).

Os compostos halogenados mostram-se como um dos compostos mais eficazes no combate a chama; no entanto, ao longo do processo de combustão liberam produtos corrosivos e tóxicos, como dioxinas e furanos, que podem se acumular em solos, sedimentos e matéria orgânica. Sendo assim, seres humanos e animais podem ser expostos a tais produtos por ingestão, inalação ou mesmo sorção dérmica. Devido à periculosidade dos compostos halogenados como retardantes de chama, o uso dos mesmos tem gerado uma preocupação em âmbito mundial e por isso eles têm sofrido restrições quanto ao uso ao redor de todo o mundo. Com isso, torna-se cada vez mais necessária e importante a busca pelo desenvolvimento de retardantes de chama eficazes e ainda assim ambientalmente amigáveis (DASARI et al., 2013; LAOUTID et al., 2009; MARTINS, 2013).

4.5 COMPÓSITOS PLA/CARGAS CERÂMICAS PARA RETARDÂNCIA DE CHAMA

São diversos os artigos na literatura que abordam a utilização de PLA com a adição de retardantes de chama. Como mencionado na seção 4.4, são utilizados diferentes tipos de retardantes de chama em polímeros na atualidade. Chow, Teoh e Karger-Kocsis (2018) trazem uma revisão em seu artigo a respeito dos mais diversos tipos de retardantes de chama para PLA que tem sido alvo de pesquisas nos últimos anos. Segundo eles, o método mais direto para a inclusão dos retardantes de chama na matriz polimérica se dá por meio das técnicas de processamento convencionais de polímeros termoplásticos (CHOW; TEOH; KARGER-KOCSIS, 2018). Ainda nesta revisão há uma breve discussão sobre a incorporação de preenchimentos micro e nanoparticulados que podem vir a promover melhorias nas propriedades do polímero, conforme discutido pelos autores além da melhoria nas propriedades estas nano e micropartículas podem também atuar como retardantes de chama tendo em

vista que podem vir a formar uma camada de isolamento térmico sobre a superfície do material em combustão. Vale destacar que dentre os preenchimentos particulados (cargas cerâmicas) utilizados estão argilas, sendo que as mais utilizadas nas pesquisas presentes na literatura são a montmorilonita, haloisita, bentonita e sepiolita (CHOW; TEOH; KARGER-KOCSIS, 2018).

Tendo em vista que este projeto visa a utilização de argila refratária como retardante de chama a ser adicionado ao poli(ácido láctico), na Tabela 2 são apresentados alguns estudos relacionados com a incorporação de argilas ao PLA com o objetivo de melhorias na flamabilidade deste polímero.

Conforme apresentado em literatura, a adição de material nanoparticulado à matriz polimérica possui um amplo potencial de retardância de chama; no entanto, somente esta adição não é capaz de promover a auto extinção de chama a qual é necessária para atender os requisitos contra incêndio, por isso em muitos casos se faz o uso de um retardante de chama convencional junto ao material particulado para que se atinja as exigências de segurança contra incêndio (CHOW; TEOH; KARGER-KOCSIS, 2018). Exemplos de pesquisas em que outros tipos de retardantes de chama foram utilizados junto com argila são também apresentados na Tabela 2. Assim neste projeto buscou-se estudar a influência da adição de uma argila altamente refratária na matriz polimérica de PLA na busca por melhores propriedades de flamabilidade.

Tabela 2 - Incorporação de argila em PLA para melhorias em flamabilidade

Autor	Material	Metodologia Norma	Resultados
Stoclet et al. (2014)	HNT PLA-H-W PLA-H	Calorímetro de cone	- Adição de HNT não afetou o tempo de ignição das amostras; - Redução contínua no pico de liberação de calor (exemplo: redução de 29% para PLA-H17 e de 49% para PLA-H17-W); - Formação de camada isolante na superfície do polímero pela adição de HNT.
Liu et al. (2015)	PLA MMT duplamente modificada	Calorímetro de cone	- Adição de argila responsável por uma redução de 34% no pico de liberação de calor; - Nanocamadas bem dispersas atuaram como barreira física; - Modificadores da MMT promoveram formação de camada carbonácea de isolamento.
Fukushima et al. (2010)	PLA Cloisite 30B (CLO) Grafite expandido (EG)	UL 94V UL 94HB	- PLA: baixa taxa de queima, classificação HB; - Adição de CLO ao polímero: formação de camada carbonácea preveniu gotejamento, mas taxa de queima foi superior à do PLA → classificação limite para UL 94HB; - PLA/EG: não houve gotejamento, formação de camada de carvão, taxa de queima superior à do PLA → classificação limite para UL 94HB; - PLA/CLO/EG: redução na taxa de queima, propriedade anti-gotejamento PLA → classificação HB; - Para UL 94V: nanocompósitos não atingiram os critérios para serem classificados segundo a norma.
Chapple et al. (2012)	PLA/amido PLA Cloisite 30B	Calorímetro de cone	- Tempo de ignição de PLA/amido/argila inferior ao de PLA puro; - Formação de camada carbonácea para PLA/amido/argila e pico de liberação de calor 57% menor do que para PLA/amido.
Murariu et al. (2010)	PLA Sulfato de Cálcio OMLS	UL 94HB	- Compósitos com taxa de queima linear superior à do material de referência; queima sem gotejamento e formação de camada carbonácea sob a superfície dos materiais.
Chow e Teoh (2014)	PLA Retardante de chama (FR) a base de fósforo OMMT	UL 94V	- PLA: gotejamento quando sob queima, ignição do algodão indicador, auto extinção de chama dentro de 30 s → classificação V-2. - PLA/OMMT: redução na tendência de gotejamento, ignição do algodão indicador, não houve auto extinção da chama → não classificado segundo UL 94V; - PLA/OMMT/FR: melhora na retardância de chama, redução no tempo para extinção de chama conforme teor de FR aumentava → Classificação V-2 para compósito com 10% de FR e classificação V-0 para compósitos com 20 e 30% de FR.

Fonte: Adaptado de Chapple, Anandjiwala e Ray (2012); Chow e Teoh (2014); Fukushima et al. (2010); Liu et al. (2015); Murariu et al. (2010); Stoclet et al. (2014).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 MATERIAIS

O poli(ácido láctico) (Ingeo™ Biopolymer 7001D, NatureWorks LLC, EUA) utilizado neste trabalho apresenta uma densidade específica de 1,24 g/cm³, uma temperatura de transição vítrea (T_g) na faixa de 55 a 60 °C e um temperatura de fusão (T_m) entre 145 e 160 °C.

A argila refratária utilizada é proveniente da região de Poços de Caldas – MG e foi fornecida pela empresa Togni S/A Materiais Refratários; sua denominação industrial não será utilizada; a argila será referenciada nesta pesquisa como AR.

5.1.1 Caracterização prévia da AR

A argila refratária (AR) foi previamente caracterizada por Maestrelli et al. (2013) através de análise granulométrica por peneiramento da amostra (conforme indicado na Tabela 3), 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 e determinação do índice de plasticidade.

Conforme a resultado obtido pela análise granulométrica (Tabela 3), esta argila se apresenta sob forma bastante fina com diâmetro médio absoluto predominantemente inferior a 44 µm. Como previamente discutido na Figura 2, é importante se ter baixo diâmetro médio absoluto e um menor tamanho médio de partículas de modo a promover uma melhor interação matriz /agregado.

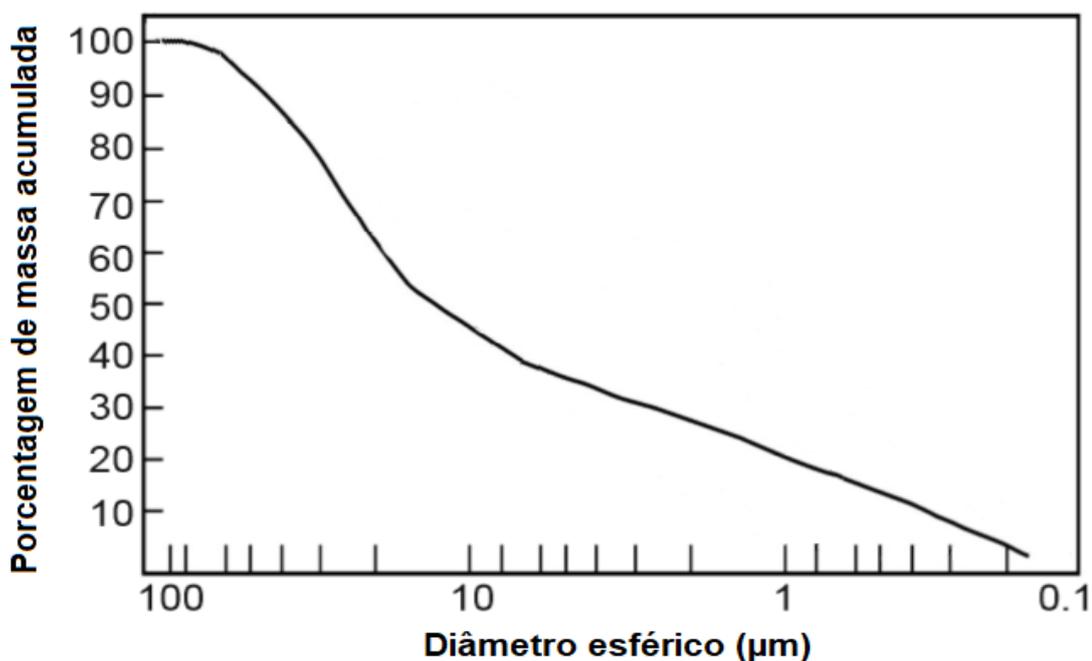
Tabela 3 - Análise granulométrica da AR

Abertura (mm)	Porcentagem retida absoluta (%)	Abertura (mm)	Porcentagem retida absoluta (%)
4,76	0,00	0,21	1,78
3,36	0,02	0,15	1,03
2,38	0,19	0,074	1,68
1,4	0,68	0,044	0,76
0,59	0,67	<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 apresenta-se na forma monomodal (Figura 4), com um tamanho médio de partículas aproximado de 10 μm , valor comumente encontrado em argilas.

Figura 4 - Porcentagem de massa acumulada versus diâmetro esférico equivalente –
Distribuição do tamanho de partículas



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

Com relação à análise química, Tabela 4, a argila apresenta uma fração elevada de alumina (cerca de 52%) e baixa proporção de álcalis, o que indica uma alta refratariedade. Além disso, a amostra apresenta quantidade considerável de sílica, o que está relacionado diretamente à menor plasticidade da argila e com consequente aumento da refratariedade, o que é interessante para a aplicação desta no polímero para aumento da resistência anti-chama.

Tabela 4 - Análise Química da Argila AR

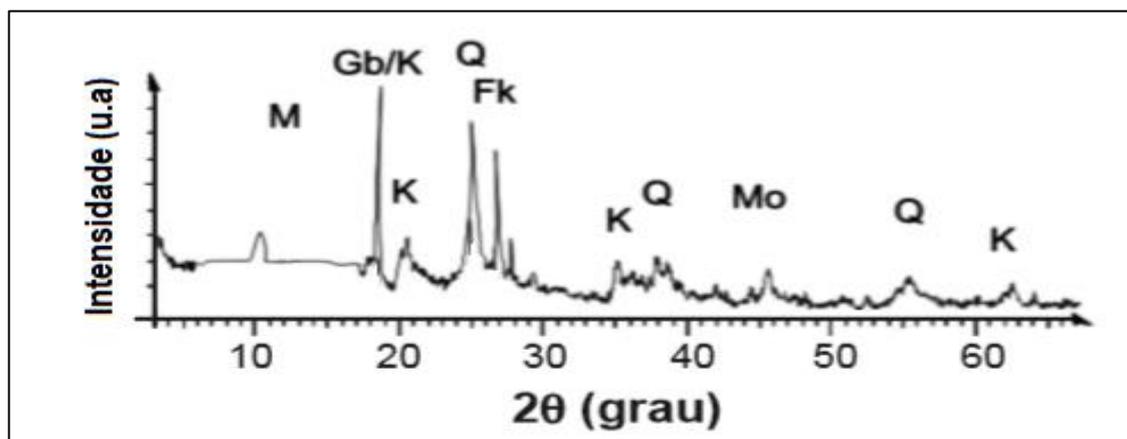
Componentes	AQ (%)
Perda ao fogo	26,56
Al ₂ O ₃	51,78
SiO ₂	14,80
TiO ₂	5,10
Fe ₂ O ₃	1,41
CaO	0,05
MgO	0,05
Na ₂ O	0,06
K ₂ O	NE
P ₂ O ₅	0,02
Cr ₂ O ₃	0,12

Fonte: Adaptado de Maestrelli et al. (2013)

Nota: NE: material não encontrado.

Os resultados obtidos através de difração de Raios X (Figura 5) corroboram os resultados da análise química; percebe-se que a argila caracterizada é composta por materiais refratários (caulinita e gibbsita) e contém teores pouco expressivos de outras fases, como quartzo e muscovita.

Figura 5 - Difratograma 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).

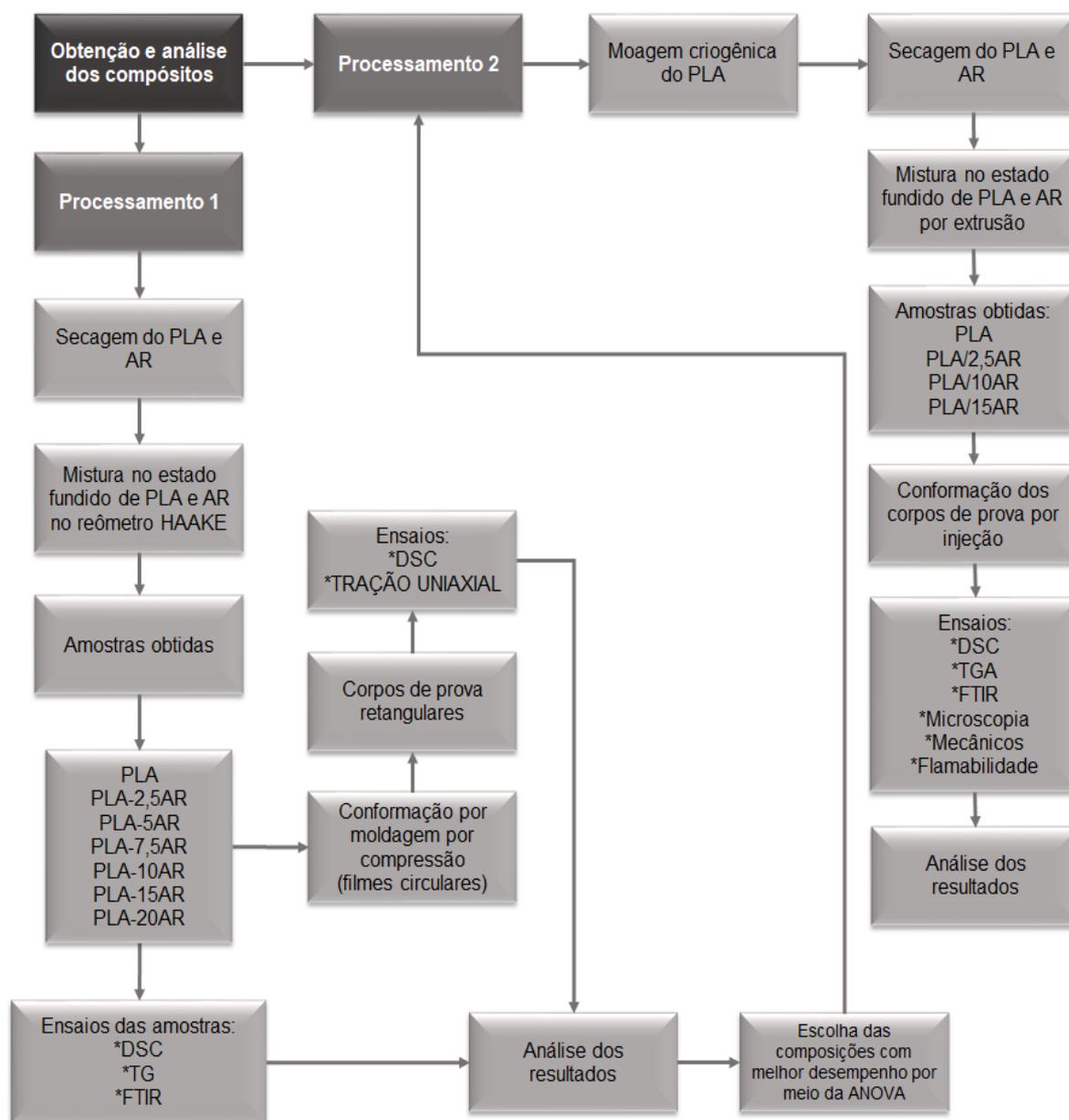
Por meio do ensaio de densidade real, obteve-se um resultado de $2,22 \text{ g/cm}^3$, valor este que está diretamente relacionado com a maior presença de alumina e ferro na forma de óxidos e hidróxidos. Já com relação ao ensaio via B.E.T., a AR apresentou uma área superficial equivalente a $37,32 \text{ m}^2/\text{g}$, área esta que se relaciona com a reatividade do material, sua distribuição granulométrica e forma das partículas; ou seja, quanto maior a área superficial, menor será o tamanho de partícula e mais reativo o material será, favorecendo uma boa adesão na interface.

Já em relação ao ensaio do índice de plasticidade (IP), a AR apresentou um índice de plasticidade equivalente a 5,6 o que leva a conclusão de que esta argila se trata de um material fracamente plástico ($1 < \text{IP} > 7$) conforme discutido por Maestrelli et al. (2013) apud Gomes (1986). A baixa plasticidade é interessante nesse caso pois 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

A Figura 6 ilustra a metodologia adotada no presente estudo; a descrição detalhada das etapas envolvidas na metodologia encontra-se nos itens 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6.

Figura 6 - Fluxograma da metodologia adotada no presente estudo



Fonte: Próprio autor.

5.3 PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS NÃO INJETADOS

Inicialmente, PLA e AR foram secos por toda a noite a 80°C em estufa TECNAL TE-394/2 para eliminar toda umidade dos materiais, uma vez que esta comprometeria a obtenção do compósito. Após secos, o PLA e a AR foram misturados em diferentes proporções (variando-se o teor em massa de AR em 0; 2,5; 5; 7,5; 10; 15 e 20%) com o objetivo de averiguar a interação entre as matérias primas. A Tabela 5 indica os códigos utilizados na identificação de cada composição investigada.

Tabela 5 - Códigos utilizados na identificação de cada composição investigada

Amostra	PLA (%_{massa})	AR (%_{massa})
PLA	100,0	0,0
PLA-2,5AR	97,5	2,5
PLA-5AR	95,0	5,0
PLA-7,5AR	92,5	7,5
PLA-10AR	90,0	10,0
PLA-15AR	85,0	15,0
PLA-20AR	80,0	20,0

Fonte: Próprio autor.

Os 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 180°C, rotação de 100 rpm e tempo de mistura de 5 min. PLA puro também foi processado no mesmo equipamento e mesmas condições para que fosse utilizado como parâmetro de comparação (referência) das propriedades obtidas nos compósitos em estudo. Ressalta-se que para todos os processos de mistura PLA foi inicialmente adicionado na câmara de mistura e então observou-se a variação do torque no equipamento de modo que a AR somente foi adicionada quando o torque reduziu e começou a se estabilizar por volta de 0,75 min.

Após a produção dos compósitos, os materiais foram conformados na forma de filmes circulares (diâmetro médio em torno de 20 cm) por meio de moldagem por compressão, a 200°C com pressão constante em uma prensa hidráulica Marconi Equipamentos para Laboratórios, modelo MA098/A. A prensagem (compressão) foi realizada conforme as seguintes etapas:

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

Corpos de prova foram obtidos a partir dos filmes circulares anteriormente produzidos de acordo com a norma D 882, para posterior utilização em ensaios de tração e de análise térmica descritos no item 5.4.

Em função do custo envolvido na produção dos compósitos e na quantidade de material disponível para a pesquisa, foi necessário estudar a viabilidade da produção

das diferentes composições e selecionar, a partir dos resultados das análises térmicas e dos ensaios mecânicos de tração dos corpos de prova, aqueles que apresentaram melhores resultados em termos de estabilidade térmica e mecânica.

A escolha das composições ocorreu com o auxílio da ferramenta estatística ANOVA (análise de variância) por meio da qual foi avaliado se realmente houve variação nas propriedades mecânicas entre os grupos (para este caso os grupos correspondem aos compósitos com diferentes teores de AR). Para esta avaliação adotou-se a análise estatística ANOVA de fator único, com nível de significância correspondente a 5%. Confirmada a variação entre os grupos realizou-se então o teste Tukey com o intuito de se determinar quais grupos eram realmente distintos. Tanto a realização da ANOVA quanto o teste Tukey foram executados no software Origin 8.0. 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

A influência da AR no grau de cristalinidade (X_c) e nas temperaturas de transição vítrea (T_g), de fusão cristalina (T_m) e cristalização (T_{cc}) nos compósitos foi avaliada por calorimetria exploratória diferencial (DSC) 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:

- 1) Aquecimento a 10°C/min, de 30°C até 200°C;
- 2) Isotherma de 5 min, a 200°C, para eliminação do histórico térmico das amostras;
- 3) Resfriamento a 10°C/min, de 200°C a 30°C;
- 4) Aquecimento a 10°C/min, de 30°C até 200°C.

Para a determinação do X_c fez-se uso da relação matemática descrita na Equação 1.

$$X_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{(1-\phi)\Delta H_f^0} \cdot 100 \quad (1)$$

Em que ΔH_f corresponde à entalpia de fusão da amostra, ΔH_c à de cristalização a frio, a qual veio a acontecer no processo de aquecimento, ΔH_f^0 corresponde à entalpia de fusão de equilíbrio e φ representa a fração mássica da AR.

A estabilidade térmica do PLA, AR e compósitos foi avaliada através de análise termogravimétrica (TGA) 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 N₂.

Os filmes produzidos também foram caracterizados por DSC com o intuito de se analisar a influência do processo de conformação em seu comportamento térmico. O ensaio foi realizado no Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar no equipamento da TA Instruments, modelo Q100, com nitrogênio como gás de arraste (fluxo de 50 ml/min) a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, de 30°C até 200°C. Com auxílio da Equação 1 também foi determinado o grau de cristalinidade dos materiais.

Estes filmes 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 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.

Os grupos orgânicos presentes tanto no PLA quanto nos compósitos produzidos foram determinados pela técnica de espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR); utilizando-se equipamento Agilent Technologies modelo Cary 630 da Universidade Federal de Alfenas *campus* Poços de Caldas / MG com medida de transmitância entre 4000 cm⁻¹ e 750 cm⁻¹.

5.5 PROCESSAMENTOS DOS COMPÓSITOS INJETADOS

A partir da seleção das melhores composições em termos dos resultados mecânicos de tração, foi então realizada a produção final dos compósitos PLA/AR. Tal processamento teve início com a pulverização da resina de PLA, inicialmente na forma de grânulos, em moinho criogênico modelo Mikro-Bantam (Micron Powder Systems),

no Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar. Esta moagem foi realizada com o objetivo de auxiliar na posterior extrusão dos materiais, haja vista que o PLA e AR apresentavam uma grande diferença de granulometria, fator este que afetaria a posterior homogeneização do material durante o processo de extrusão.

O PLA moído e AR passaram então por secagem em uma estufa TECNAL TE-394/2 a 60 °C por cerca de 18 h para eliminação da umidade dos materiais antes da etapa de extrusão. Os compósitos de PLA/AR, com teores de AR de 2,5, 10, 15 e 20% em massa (Tabela 6), bem como PLA puro foram obtidos em uma extrusora de rosca dupla MP19, da B&P Process Equipment Systems. As condições operacionais 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 19 mm. Ao fim deste processamento todos os materiais obtidos foram peletizados.

Tabela 6 - Códigos utilizados na identificação dos materiais produzidos

Amostra	PLA (%massa)	AR (%massa)
PLA	100,0	0,0
PLA/2,5AR	97,5	2,5
PLA/10AR	90,0	10,0
PLA/15AR	85,0	15,0
PLA/20AR	80,0	20,0

Fonte: Próprio autor.

Os materiais foram conformados por injeção utilizando uma injetora Arburg 270V, com 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 no formato corpos de prova para ensaios de tração e flexão seguindo as normas ASTM D638 e D790, respectivamente. O perfil de temperatura ao longo da rosca foi 175/178/180/180/185 °C e as seguintes condições operacionais foram utilizadas:

- Temperatura do molde: 30 °C;

- Pressão de injeção: de 940 a 1050 bar (variação ajustada durante o processo para cada composição de modo a se obter um melhor preenchimento do molde);
- Pressão de empacotamento: correspondente a 70% da pressão de injeção;
- Vazão de injeção: 20 cm³/s;
- Tempo de resfriamento: 45 s.

Após o processo de conformação, os corpos de prova seguiram para os ensaios de caracterização conforme descrito a seguir.

5.6 ENSAIOS DOS COMPÓSITOS INJETADOS

Os ensaios de análise térmica (DSC e TGA) foram realizados no Laboratório de Materiais (LabMat) da Universidade Federal de Alfenas *campus* Poços de Caldas/MG. A influência da AR nas temperaturas de transição vítrea (T_g), de fusão cristalina (T_m) e cristalização (T_{cc}) nos compósitos foi avaliada por DSC em um equipamento Netzch, modelo STA 449 F3 Júpiter, com nitrogênio como gás de arraste (fluxo de 50 ml/min) a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, de 30°C até 200°C.

A estabilidade térmica do PLA, AR e compósitos foi avaliada por meio do ensaio TGA, utilizando-se um equipamento da Netzch, modelo STA 449 F3 Júpiter, sob aquecimento a uma taxa de 20°C/min, a partir de 30°C até 800°C, em cadinho de platina e sob atmosfera de nitrogênio.

Os materiais obtidos foram submetidos aos ensaios mecânicos de tração, flexão em três pontos e impacto. Utilizou-se o equipamento Instron 5569 do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar para os ensaios de tração e flexão, ambos realizados sob temperatura ambiente. O ensaio de tração seguiu a norma ASTM D638 para corpos de prova do tipo I, sendo averiguadas propriedades dos materiais nos pontos de escoamento, ruptura e também o módulo de elasticidade a uma taxa de deformação aplicada de 5 mm/min; além disso, 5 corpos de prova para cada composição estudada foram testados. Já o ensaio de flexão em três pontos foi realizado conforme a norma ASTM D790 (procedimento A), com *span* equivalente a 51,2 mm, uma taxa de movimentação de 1,37 mm/min, sendo testados 5 corpos de prova para cada uma das composições em estudo.

Com relação ao ensaio de impacto Izod, o mesmo foi realizado no equipamento tipo pêndulo da Ceast, modelo RESIL 25, segundo norma ASTM D256 para

determinação da resistência ao impacto (Equação 2) das composições em estudo. Para o ensaio em questão 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

$$R = E/w \quad (2)$$

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

Foram realizados ensaios de flamabilidade nas amostras de cada de composição conforme especificado pela norma UL94, os corpos de prova utilizados apresentaram dimensões aproximadas de 126 x 13,0 x 3,0 mm. Para todas as composições foram realizados dois ensaios distintos: teste de queima horizontal (UL 94HB) e teste de queima vertical (UL 94V). Com relação ao ensaio UL 94 HB, o mesmo teve como objetivo determinar a taxa de queima linear (Equação 3) do corpo de prova na posição horizontal. Para isso, o corpo de prova recebe duas marcações ao longo de sua extensão, uma em 25 mm e a outra em 100 mm de extensão, e então marca-se o tempo decorrido para que o corpo de prova queime nestes 75 mm de extensão.

$$V = 60L/t \quad (3)$$

Sendo V correspondente à taxa de queima linear (mm/min), L referente ao comprimento danificado pela queima (mm) e t correspondente 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 3 corpos de prova para cada composição.

Já com relação ao ensaio UL 94V, as amostras podem receber três classificações distintas (V-0, V-1 ou V-2) conforme o tempo de auto extinção da chama para uma amostra colocada na vertical, de forma que V-2 corresponde ao material menos resistente à chama e V-0 ao mais resistente para este tipo de teste. Foram observados os seguintes comportamentos durante o ensaio:

- Tempo após chama (t_1 e t_2): período de queima do material, em segundos, após a remoção da primeira e segunda aplicação da chama, respectivamente;

- Tempo pós-incandescência (t_3): período de tempo (s) de incandescência do material após a extinção da chama;
- Se houve queima total do corpo de prova;
- Se houve gotejamento de partículas inflamáveis que promoveram a ignição do algodão indicador.

Foram testadas 5 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 PLA e nos compósitos (antes e depois do ensaio de flamabilidade) foram determinados pela técnica de espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR); utilizando-se um espectrômetro Agilent Technologies modelo Cary 630 FTIR da Universidade Federal de Alfenas *campus* Poços de Caldas / MG com medidas de transmitância que abrangeram uma faixa espectral de 4000 cm^{-1} e 600 cm^{-1} .

Com o intuito de se observar a morfologia de superfície de quebra das amostras e a adesão/interface polímero-cerâmica realizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio Philips XL30 FEG do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar. Para realização do ensaio de microscopia, as amostras foram previamente metalizadas com uma fina camada de ouro. Foram observados dois tipos de superfície por meio da microscopia: a superfície de quebra criogênica, preparada pela imersão das amostras em nitrogênio líquido por 10 min, e a superfície de impacto das amostras.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 MATÉRIAS PRIMAS E COMPÓSITOS ANTES DA ETAPA DE INJEÇÃO

6.1.1 Obtenção dos compósitos PLA-AR

PLA e os compósitos não injetados, foram processados conforme descrito no item 5.3, neste processo de mistura para a incorporação da AR na matriz de PLA utilizou-se um preenchimento da câmara de mistura em torno de 72% em função da quantidade mínima de massa necessária para a mistura. Os materiais foram processados no misturador interno com as massas indicadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores medidos e adotados para o processamento dos compósitos e da amostra de referência

Amostra	Massa_{PLA} (g)	Massa_{AR} (g)
PLA	50,00	0,00
PLA-2,5AR	48,75	1,25
PLA-5AR	47,50	2,50
PLA-7,5AR	46,25	3,75
PLA-10AR	45,00	5,00
PLA-15AR	46,75	8,25
PLA-20AR	44,00	11,00
PLA-20AR*	40,00	10,00

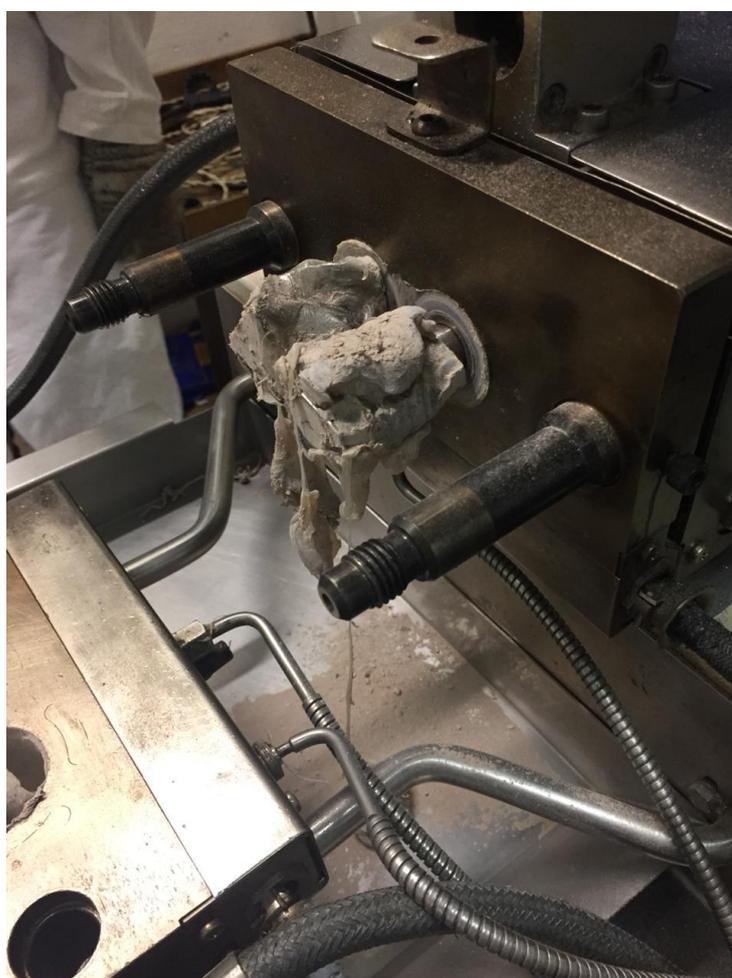
Fonte: próprio autor.

Como pode ser observado na Tabela 7, foram processadas duas composições com 20% de AR adicionada à matriz polimérica. Isto se deve ao fato de que, na primeira tentativa de processamento desta composição (PLA-20AR*) utilizou-se um preenchimento da câmara do reômetro de torque de cerca de 72%, tendo em vista que esta proporção de AR era relativamente alta, o misturador começou a “girar em falso” não permitindo o total contato entre AR e PLA para que houvesse a incorporação da argila no polímero conforme observado na Figura 7.

Como pode ser visto pela Figura 7, a AR não apresentou total incorporação à matriz polimérica de PLA e ao abrir-se a câmara de mistura a AR se despreendeu facilmente da superfície do polímero sendo depositada na bandeja do equipamento. Para solucionar este problema, realizou-se um novo protocolo de mistura no qual

adotou-se um preenchimento de câmara de 80%, desta forma, com uma maior quantidade de material, dentro dos limites de operação do reômetro, foi possível promover a total incorporação de AR em PLA (Figura 8 (b)). Baseado nos resultados para a mistura da composição PLA-20AR foi então processada a composição PLA-15AR segundo este novo protocolo de mistura (80% de preenchimento da câmara) com o intuito de evitar perda de material e possível falta de incorporação total.

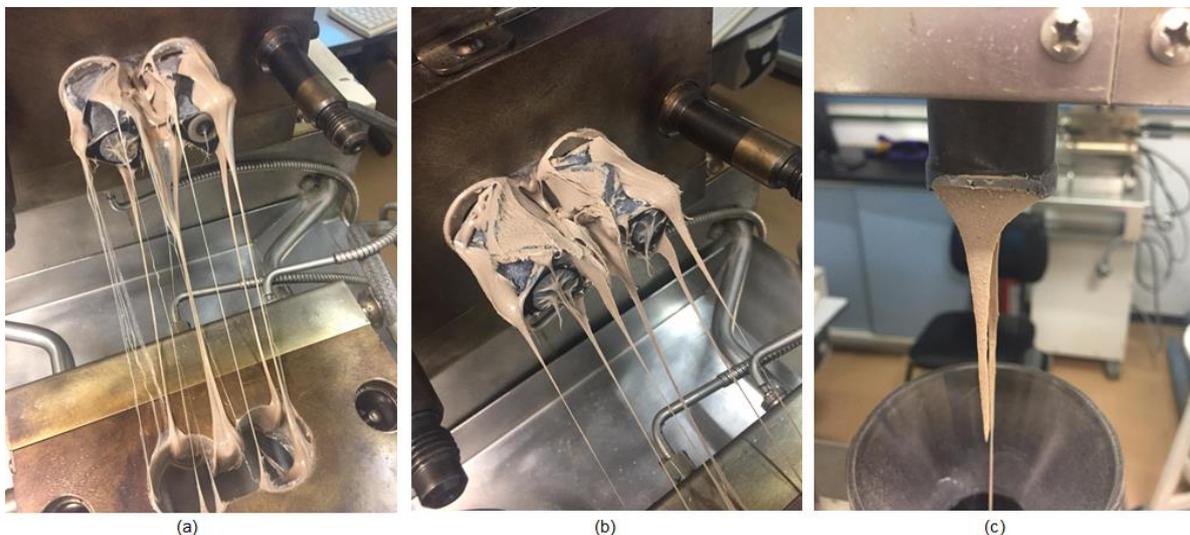
Figura 7 - PLA-20AR* ao fim do processamento no reômetro de torque, onde é observada a mistura ineficiente devido ao giro em falso



Fonte: Próprio autor.

Exceto para as amostras PLA-15AR e PLA-20AR, todas as outras amostras foram processadas com um preenchimento de 72% da câmara de mistura do reômetro e se apresentaram após processadas conforme exemplo da Figura 8 (a).

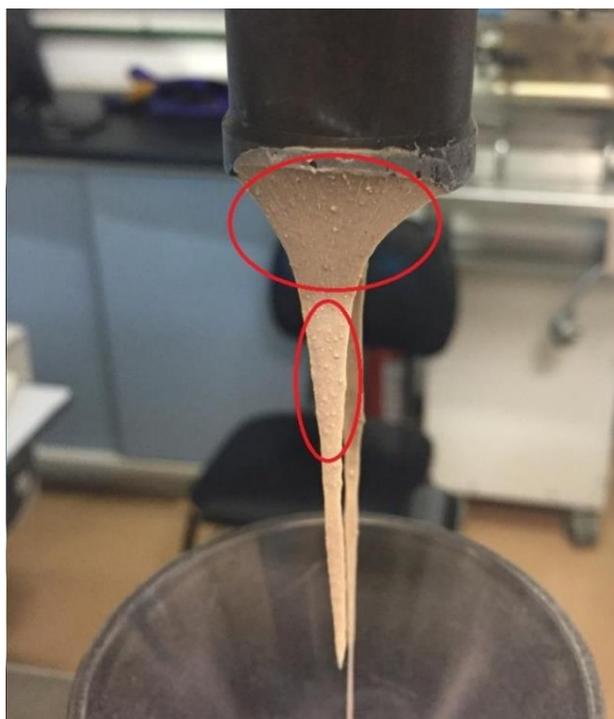
Figura 8 - Material processado no reômetro de torque prestes a ser retirado do equipamento: (a) PLA-7,5%AR; (b) PLA-20AR nos rotores; (c) Detalhe PLA-20AR



Fonte: Próprio autor.

Conforme Figuras 8 (b) e (c), nota-se que houve a completa mistura da AR em PLA, no entanto, já nesta etapa ficou claramente perceptível a presença de aglomerados de AR, Figura 9, dispersos na matriz polimérica, fato este que poderia afetar as propriedades e desempenho esperado do compósito.

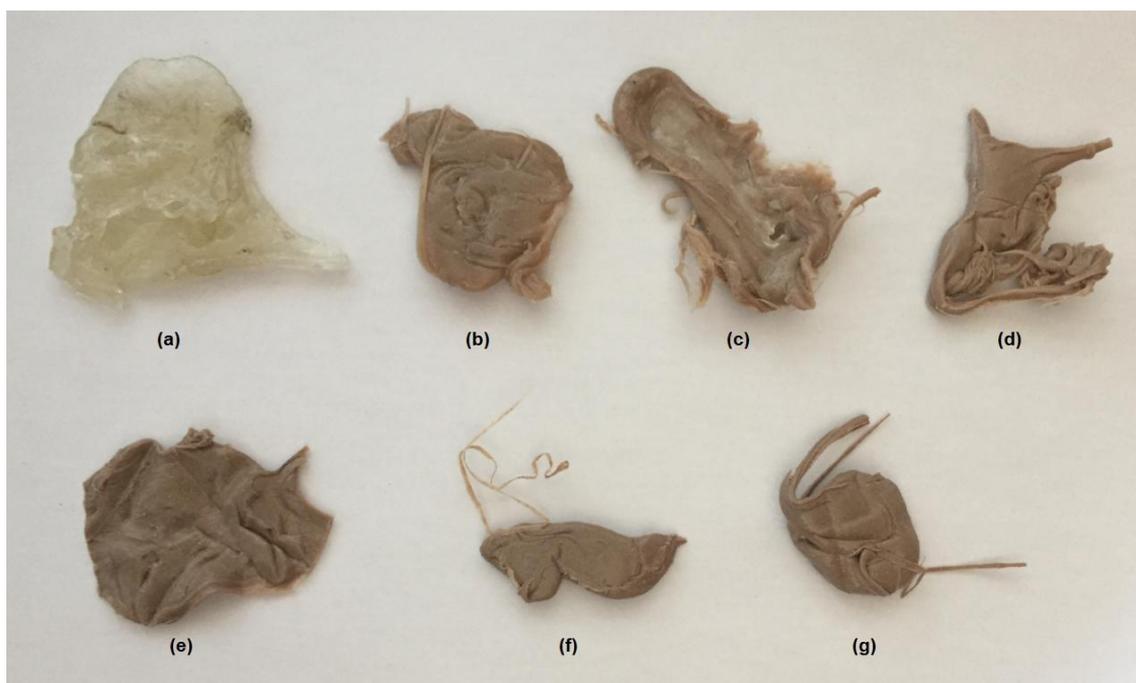
Figura 9 - Detalhe da presença de aglomerados de AR no compósito PLA-20AR



Fonte: Próprio autor.

O material de referência (PLA) e os compósitos produzidos neste processamento foram resfriados a temperatura ambiente até se solidificarem novamente (Figura 10).

Figura 10 - Material após processamento no reômetro de torque: (a) PLA; (b) PLA-2,5AR; (c) PLA-5AR; (d) PLA-7,5AR; (e) PLA-10AR; (f) PLA-15AR; (g) PLA-20AR

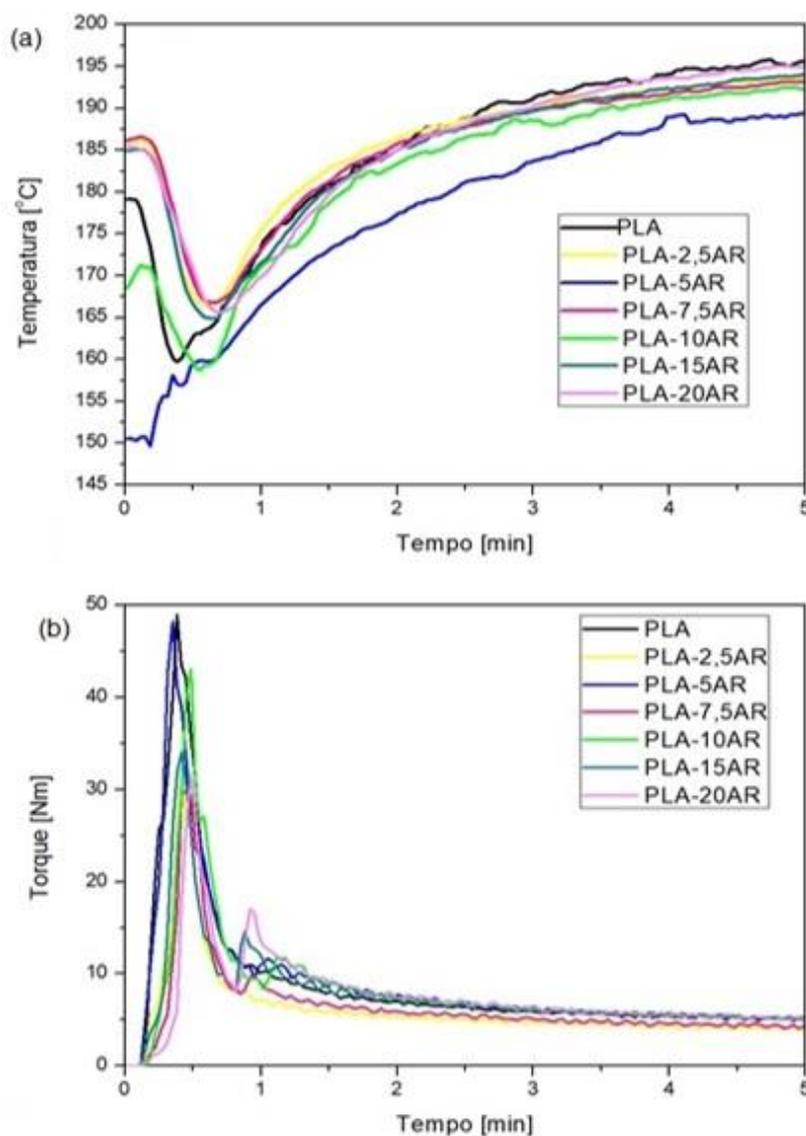


Fonte: Próprio autor.

Durante o processo de mistura, foram gerados reogramas (Figura 11), para a temperatura e torque no equipamento 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, ocorreu uma redução na temperatura em virtude da adição de PLA na câmara de mistura, tendo em vista que o material se encontrava em uma temperatura inferior à do equipamento, Figura 11 (a). Já com relação ao torque, Figura 11 (b), neste mesmo momento houve sua elevação uma vez que o polímero se apresentava em seu estado sólido, o que requeria um maior “esforço” do equipamento para que o material se fundisse.

Figura 11 - Reogramas das amostras processadas no reômetro Haake (PLA e compósitos PLA-AR): (a) Temperatura x tempo; (b) Torque x tempo



Fonte: Próprio autor.

A argila refratária foi adicionada quando o torque reduziu e começou a se estabilizar, em cerca de 0,75 min, e nesta ocasião ocorreu novamente uma ligeira elevação do torque. Conforme o processo de mistura prosseguiu, o torque voltou a diminuir uma vez que a viscosidade do material reduziu, redução esta causada pela elevação da temperatura do compósito devido ao aumento da temperatura do próprio equipamento e também pelo aquecimento viscoso da massa polimérica promovido pelo atrito. Ainda na sequência, houve uma homogeneização da mistura de forma que o torque foi reduzido até o momento em que se estabilizou, próximo a 5 N.m (torque mínimo) para todas as amostras processadas.

Ainda no que diz respeito à temperatura, observa-se que mesmo o equipamento estando programado para realizar o processamento na temperatura de 180 °C, houve uma elevação na temperatura para todas as amostras durante a produção dos compósitos (Figura 11 (a)). Esta elevação de temperatura está relacionada ao aquecimento viscoso, fenômeno em que uma parcela da energia fornecida para deformar o material se transforma em calor que é proveniente do atrito entre as próprias cadeias poliméricas. Conforme pode ser observado na Tabela 8, como resultado do aquecimento viscoso a temperatura final do material sempre será maior do que a programada para o processamento.

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

Amostra	Torque (Nm)	Temperatura (°C)
PLA	5,1	195,3
PLA-2,5AR	4,2	193,8
PLA-5AR	5,2	189,5
PLA-7,5AR	4,4	193,2
PLA-10AR	5,2	192,3
PLA-15AR	5,1	194,0
PLA-20AR	4,9	195,0

Fonte: Próprio autor.

Nota-se também que a adição de diferentes teores de AR não foi fator que apresentou grande influência na viscosidade do polímero ao decorrer do processamento, inferência esta que se justifica pela pequena variação do torque mínimo entre as amostras, conforme observado na Tabela 8.

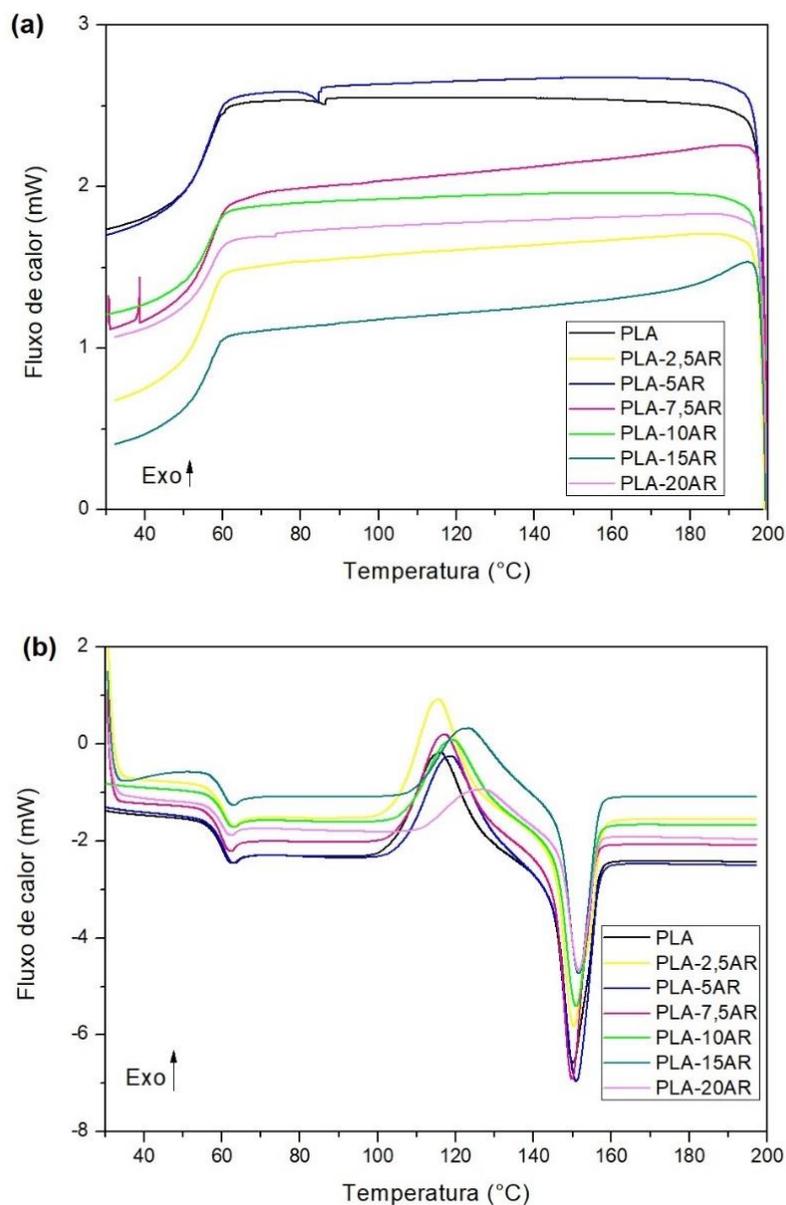
6.1.2 Análise térmica

6.1.2.1 DSC

A análise por DSC, Figura 12, foi realizada com o intuito de se determinar a influência da AR no grau de cristalinidade (X_c), nas temperaturas de transição vítrea (T_g), de fusão cristalina (T_m) e cristalização (T_{cc}) nos compósitos PLA-AR (Tabela 9). O grau de cristalinidade foi determinado conforme Equação 1, assumindo um valor de

entalpia de fusão de equilíbrio equivalente a 93 J/g (CHAPPLE; ANANDJIWALA; RAY, 2012). Além disso, para determinação destes valores os dados experimentais foram ajustados por meio do software TA Universal Analysis 2000 da TA Instruments.

Figura 12 - Curvas DSC para o PLA e os Compósitos PLA-AR: (a) ciclo de resfriamento; (b) segundo ciclo de aquecimento



Fonte: Próprio autor.

Foram realizados dois ciclos de aquecimento, sendo o primeiro realizado com o objetivo de eliminar qualquer histórico proveniente do processamento das amostras. Sendo assim, os dados provenientes do primeiro ciclo de aquecimento foram omitidos,

sendo considerados apenas os dados obtidos para o segundo ciclo de aquecimento para efeito de interpretação dos resultados numéricos (Tabela 9), tendo em vista que todo histórico térmico de processamento já havia sido eliminado pelo primeiro ciclo de aquecimento.

Conforme Figura 12 (a) observa-se que não existem picos exotérmicos de cristalização para o ciclo de resfriamento das amostras, isto está relacionado ao fato de que PLA e os compósitos PLA-AR apresentam nenhum ou baixos graus de cristalinidade para a condição de resfriamento em questão. Uma explicação para esta característica seria o lento processo de cristalização do PLA que não possibilita a formação de domínios cristalinos quando ocorre o resfriamento (KONTOU; NIAOUNAKIS; GEORGIOPOULOS, 2011). Novamente, com relação à curva de resfriamento, observa-se uma alteração no fluxo de calor de todas as amostras (abaixo de 60 °C) a qual se refere à temperatura de transição vítrea tanto da referência quanto dos compósitos.

Tabela 9 – Dados obtidos para o segundo ciclo de aquecimento de DSC das amostras processadas no reômetro de torque

Amostra	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	T _m (°C)	H _c (J/g)	H _f (J/g)	% _{massa} AR	X _c (%)
PLA	60,11	116,00	150,06	24,47	26,67	0,000	2,37
PLA-2,5AR	60,85	115,52	150,35	22,07	25,79	0,025	4,10
PLA-5AR	60,54	118,46	150,93	21,01	23,78	0,050	3,14
PLA-7,5AR	59,97	117,15	149,84	23,16	26,50	0,075	3,88
PLA-10AR	60,52	119,35	150,96	20,21	20,99	0,100	0,93
PLA-15AR	60,42	123,26	151,68	16,33	17,58	0,150	1,58
PLA-20AR	60,42	126,93	151,63	13,74	14,94	0,200	1,61

Fonte: Próprio autor.

Ainda pela análise da Figura 12 (b) observa-se a ocorrência de quatro eventos distintos. A transição vítrea (60 °C – Tabela 9) se apresenta como o primeiro evento térmico presente nas curvas DSC. Esta transição não apresenta uma variação de entalpia (não gera pico), mas apresenta uma alteração na linha base devido à mudança da capacidade calorífica da amostra, sendo desta forma uma transição de segunda ordem. Conforme pode ser visto, Tabela 9, a adição de AR ao PLA, mesmo

em maiores teores, praticamente não interferiu na T_g dos compósitos quando comparados com a referência (se mantendo em torno de 60 °C), resultado este que corrobora com dados encontrados em literatura (PLUTA et al., 2002).

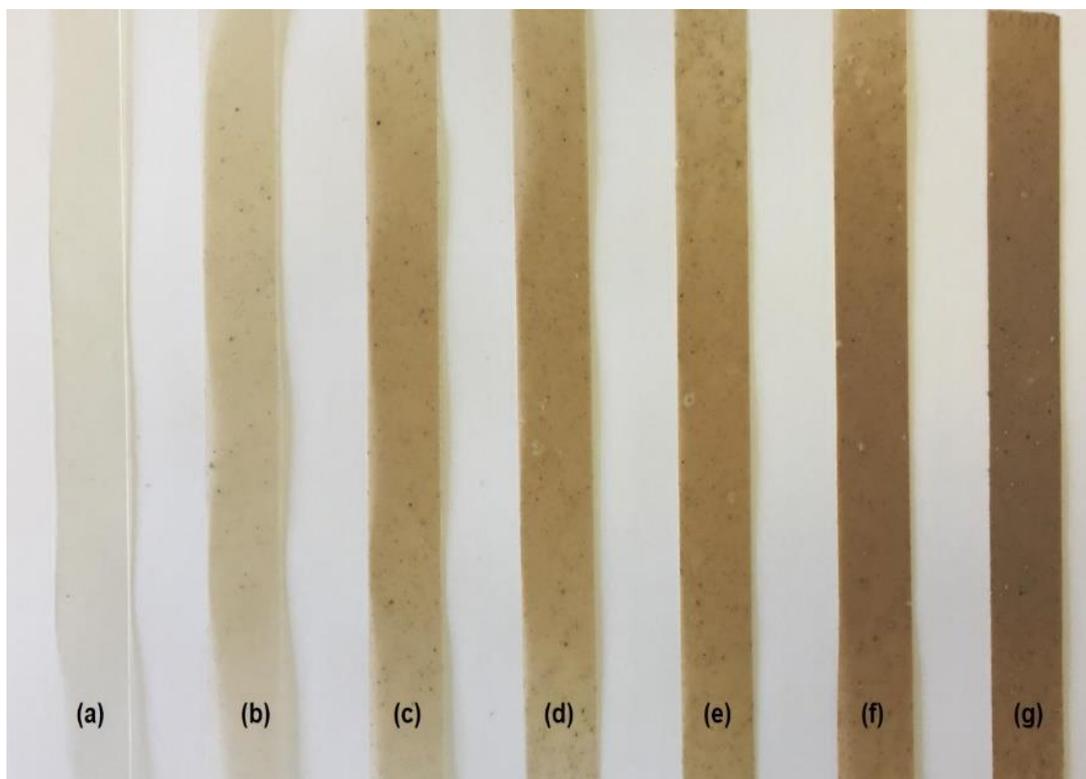
O segundo evento observado (para o ciclo de aquecimento) refere-se a um suposto pico endotérmico imediatamente após a temperatura de transição vítrea, Figura 12 (b) próximo a 60 °C, este evento deve-se a um provável relaxamento de tensões o qual teria sido promovido pelo ciclo de aquecimento conforme exposto por Pluta et al. (2002) em seu artigo.

Na sequência, são observados respectivamente, um pico exotérmico de cristalização (cristalização a frio) e um pico endotérmico de fusão, se caracterizando como transições de primeira ordem em que ocorre a variação de entalpia das amostras. Ainda pela observação da Figura 12 (b) e da Tabela 9, nota-se que as temperaturas de fusão cristalina da referência e dos compósitos se mantiveram muito próximas, o que leva a entender que a adição de AR na matriz polimérica praticamente não influenciou a T_m do polímero, mas por outro lado, esta adição teve influência mais significativa no que se refere às entalpias de fusão e cristalização o que acabou gerando uma alteração no grau de cristalinidade dos compósitos.

Com relação ao X_c (Tabela 9), percebe-se que os valores obtidos foram relativamente baixos. Ainda, conforme Figura 12 (a) não existem picos de cristalização no resfriamento e por isso os valores obtidos para X_c no segundo aquecimento deveriam ser bem próximos a 0%, o que se confirmou tendo em vista que os graus de cristalinidade se mostraram pequenos, sendo que PLA-10AR apresentou o menor valor (0,93%), já o máximo valor encontrado correspondeu a 4,10% para PLA-2,5AR. Ainda pela análise da Tabela 9, percebe-se que para teores de argila igual ou superior a 10% houve uma redução em X_c em comparação com a referência, enquanto que para teores de 2,5% a 7,5% de AR, o grau de cristalinidade dos compósitos sofreu uma pequena elevação quando comparado com PLA puro.

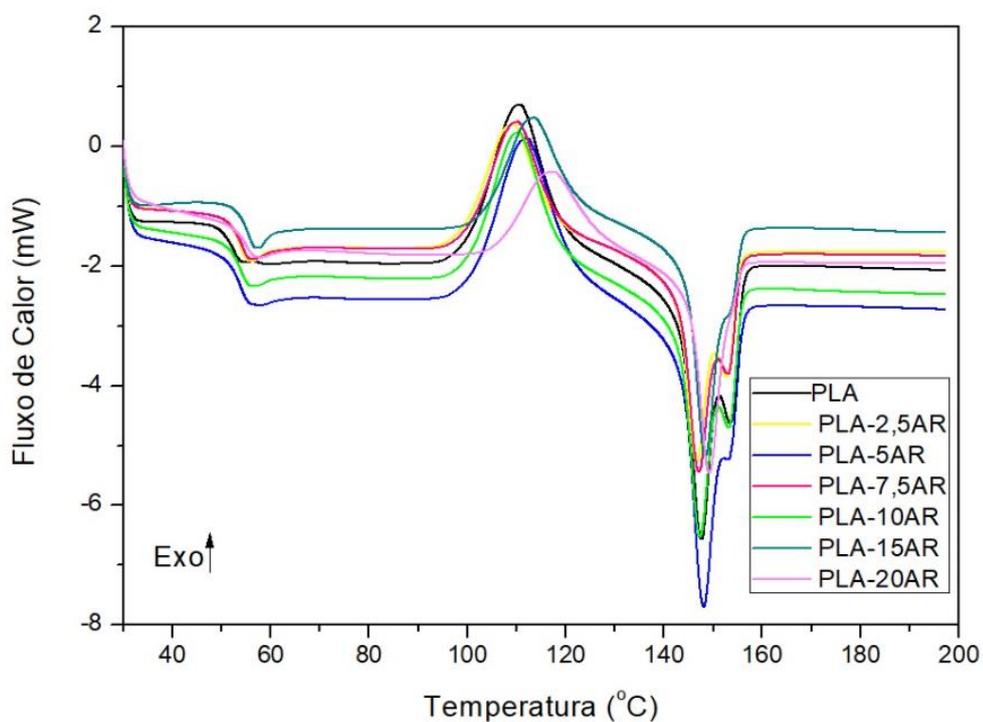
Com relação aos filmes conformados por prensagem por compressão (Figura 13), os mesmos também passaram por análise DSC, Figura 14, e suas entalpias, temperaturas de fusão e cristalização e grau de cristalinidade também foram determinados (Tabela 10).

Figura 13 - Corpos de prova dos filmes: (a) PLA; (b) PLA-2,5AR; (c) PLA-5AR; (d) PLA-7,5AR; (e) PLA-10AR; (f) PLA-15AR; (g) PLA-20AR



Fonte: Próprio autor.

Figura 14 - Curvas DSC para os filmes de PLA e filmes dos compósitos PLA-AR



Fonte: Próprio autor.

Tabela 10 – Dados de T_g , T_m , T_{cc} , entalpias de fusão e cristalização (H_f e H_c) e grau de cristalinidade obtidos pela análise de DSC para os filmes de PLA e seus compósitos

Amostra	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	H_c (J/g)	H_f (J/g)	% _{massa} AR	X_c (%)
PLA	52,99	110,60	147,68	27,22	30,28	0,000	3,29
PLA-2,5AR	54,28	109,22	146,78	27,14	29,27	0,025	2,35
PLA-5AR	53,93	112,00	148,13	25,02	27,7	0,050	3,03
PLA-7,5AR	54,17	110,16	147,15	24,38	26,43	0,075	2,38
PLA-10AR	54,25	110,40	147,45	23,57	27,2	0,100	4,34
PLA-15AR	55,47	113,51	148,46	21,74	24,65	0,150	3,68
PLA-20AR	55,03	117,35	149,27	19,34	23,37	0,200	5,42

Fonte: Próprio autor.

Com relação à temperatura de transição vítrea, nota-se que a presença da AR elevou em aproximadamente 2 °C a T_g em relação à composição contendo somente PLA, no entanto esta elevação não foi significativa tendo em vista que ainda sim se manteve muito próxima à T_g da referência e também porque neste caso realizou-se apenas um ensaio para cada amostra.

Para os filmes, Figura 14, também percebe-se um pico logo após a T_g o qual está relacionado com o alívio de tensões durante o aquecimento, assim como aconteceu para as amostras apenas processadas no reômetro de torque (PLUTA et al., 2002).

No que diz respeito à T_{cc} e T_m (Tabela 10), nota-se que mesmo para os filmes também não houve significativa alteração em seus valores, o que infere que a adição de AR não foi fator que influenciou nestas temperaturas. Para X_c , verificou-se que os valores também se mantiveram significativamente baixos, mostrando assim que o material se apresenta de forma amorfa.

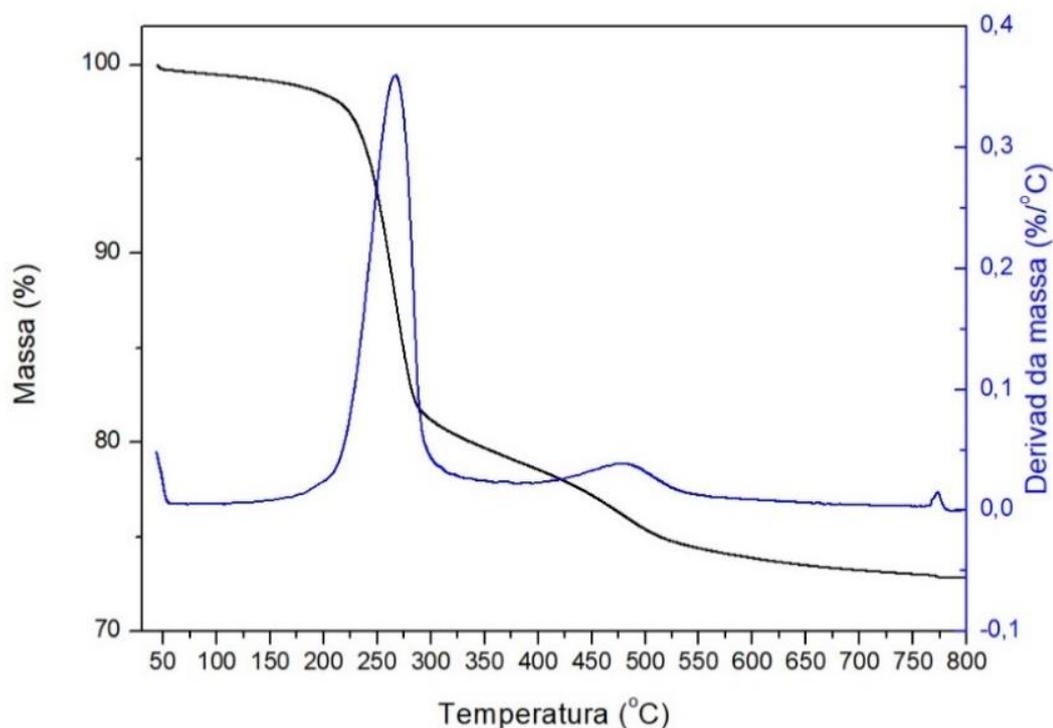
Com relação aos picos endotérmicos de fusão, para os filmes é possível perceber a formação de picos duplos de T_m (ombros), os quais podem ser explicados, conforme Chapple, Anandjiwala e Ray (2012), pela fusão de cristalitos de diferentes tamanhos ou mesmo pela perfeição na ordenação provenientes dos processos de resfriamento e cristalização.

6.1.2.2 Análise termogravimétrica

Visando analisar a estabilidade térmica dos compósitos produzidos quando comparados com AR e PLA puros, foi realizada a análise termogravimétrica das amostras. Como pode ser observado pela Figura 15, as curvas TG e DTG (curva termogravimétrica derivada) apresentam as variações de massa sofridas pela AR.

Pela análise da Figura 15, são observados três eventos principais na curva termogravimétrica da AR. O primeiro evento, que acontece em uma faixa de temperatura entre 200 e 300 °C, corresponde à liberação de água de ligação presente na estrutura da AR, bem 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%. O segundo evento, entre 430 e 540 °C, refere-se à reação de desidroxilação e apresenta aproximadamente 6,5% de perda em massa. Já o último 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). Ressalta-se ainda que, após todo este processo de decomposição a argila refratária apresentou ainda um resíduo de aproximadamente 72,8% em massa.

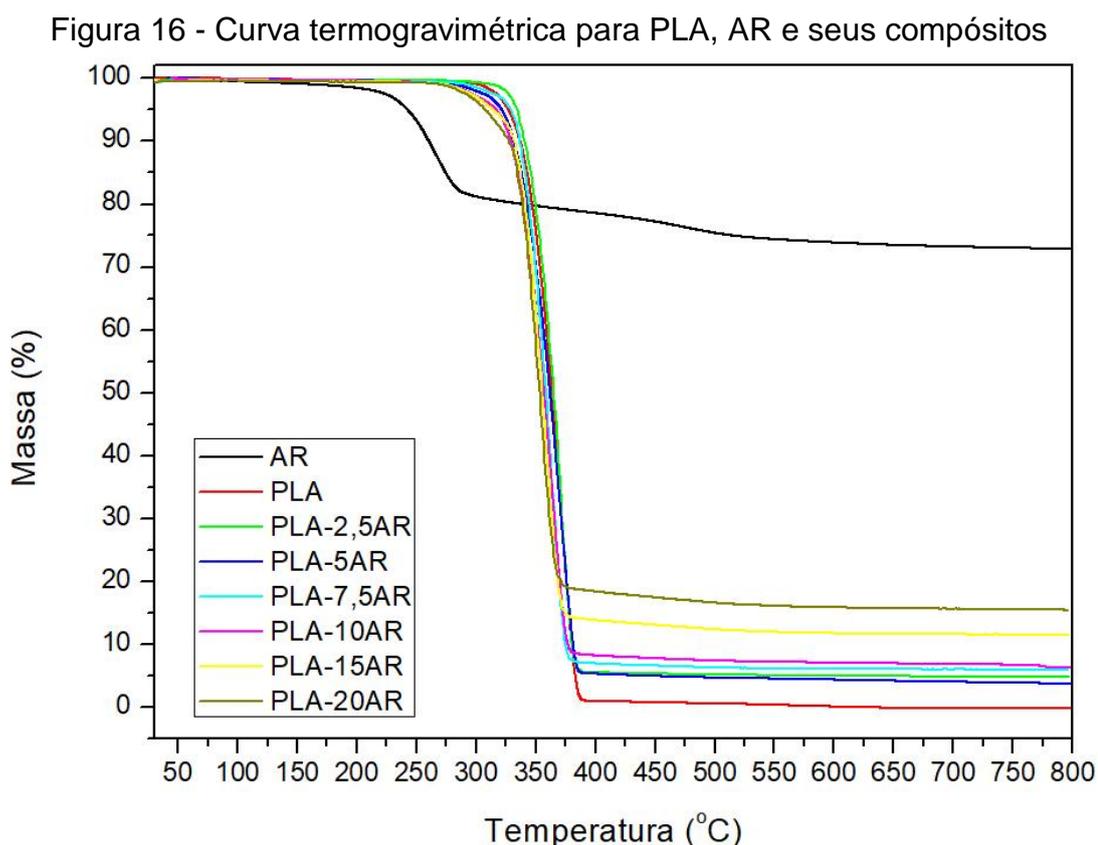
Figura 15 - Curvas TG e DTG para a argila refratária



Fonte: Próprio autor.

Com relação ao PLA e seus compósitos, também foi realizada a análise termogravimétrica conforme exposto na Figura 16 (as curvas TG e DTG individuais para PLA puro e os compósitos PLA-AR podem ser consultadas no Apêndice A).

Conforme pode ser observado, Figura 16, PLA apresenta apenas um estágio de decomposição, o qual se mostra relativamente complicado e que culmina com a liberação de produtos gasosos tais como oligômeros cíclicos, acetaldeído, lactides, monóxido e dióxido de carbono (CHOW; TEOH, 2014). Com esta liberação, PLA se decompõe totalmente não exibindo nenhum resíduo em massa. Ainda conforme Figura 16, todos os compósitos PLA-AR apresentam uma curva de decomposição similar à do PLA, 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 11).



Fonte: Próprio autor.

Tabela 11 - Temperatura de início e fim de decomposição (T_{onset} e T_{endset}), Temperatura de pico de decomposição (T_{pico}) e resíduo para PLA e os compósitos PLA-AR

Amostra	T_{onset} (°C)	T_{pico} (°C)	T_{endset} (°C)	Resíduo (%$_{massa}$)
PLA	344,07	370,69	383,50	0,00
PLA-2,5AR	340,79	371,82	382,33	4,80
PLA-5AR	339,64	371,48	382,66	3,72
PLA-7,5AR	337,01	365,42	375,60	5,93
PLA-10AR	335,86	364,32	374,59	6,37
PLA-15AR	333,57	359,18	372,48	11,50
PLA-20AR	333,07	355,07	368,37	15,44

Fonte: Próprio autor.

Analisando-se a Figura 16, o Apêndice A e a Tabela 11, percebe-se que a adição de AR promoveu redução nas temperaturas de decomposição das amostras. Em relação à amostra referência, conforme se adiciona a AR, é observada uma redução contínua na temperatura de início de decomposição, a qual para PLA-20AR chegar a ser 11 °C inferior à do PLA puro. Já para as temperaturas de pico e de fim de decomposição esta variação é um pouco maior, atingindo 15 °C de diferença para PLA-20AR quando comparado com a referência.

Apesar dessas variações de temperatura de decomposição, as curvas TG dos compósitos PLA-AR mostraram uma redução não muito significativa da estabilidade térmica dos compósitos quando comparados com PLA puro. Ao se observar essa pequena alteração da estabilidade térmica das amostras vale ressaltar que as condições normais de uso de PLA não são superiores a 150 °C, com isso as alterações observadas não interferem na empregabilidade do material (BOESEL; GEUS; THÖNY-MEYER, 2012).

6.1.3 Caracterização mecânica do PLA e compósitos PLA-AR

Conforme já mencionado, os filmes do material de referência e dos compósitos PLA-AR (Figura 13) foram caracterizados mecanicamente através de ensaios de tração uniaxial. A partir do ensaio para obtenção das curvas de tensão (σ) versus deformação (ϵ) (dispostas no Apêndice B) foi possível obter as propriedades

mecânicas médias dos materiais (ressalta-se que foram ensaiadas 5 amostras para cada composição com o objetivo de se obter um valor médio para as propriedades mecânicas) - módulo de elasticidade (E), tensão de escoamento (σ_y), deformação de escoamento (ϵ_y), tensão de ruptura (σ_f) e deformação de ruptura (ϵ_f) – conforme apresentado na Tabela 12.

De acordo as curvas $\sigma \times \epsilon$, Apêndice B, percebe-se que os compósitos produzidos apresentaram uma maior fragilidade quando comparados com PLA puro, tendo em vista que logo após sua deformação elástica as amostras PLA-AR pouco se deformam plasticamente e em seguida já se rompem. Percebe-se ainda (Apêndice B e Tabela 12) que, conforme o teor de AR aumenta na matriz polimérica, as tensões e deformações (tanto de escoamento quando de ruptura) tendem a sofrer uma redução. Quanto ao módulo de elasticidade, de 2,5% a 7,5% AR esta propriedade tende a cair, já com teores de 10% a 15% AR o módulo de elasticidade tem uma elevação se assemelhando novamente ao valor da amostra de referência.

Tabela 12 – Valores médios das propriedades mecânicas de PLA e PLA-AR

Amostra	E (GPa)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_f (MPa)	ϵ_f (%)
PLA	2,99 ± 0,25	52,7 ± 4,9	2,5 ± 0,2	47,3 ± 4,7	3,6 ± 1,4
PLA-2,5 AR	2,95 ± 0,16	49,6 ± 3,5	2,3 ± 0,2	47,4 ± 2,6	2,5 ± 0,3
PLA-5,0 AR	2,75 ± 0,11	39,6 ± 3,6	2,1 ± 0,2	38,5 ± 2,2	2,2 ± 0,3
PLA-7,5 AR	2,49 ± 0,14	34,6 ± 5,1	1,9 ± 0,2	34,3 ± 5,2	2,0 ± 0,3
PLA-10 AR	2,84 ± 0,13	35,9 ± 3,3	1,8 ± 0,2	35,4 ± 3,4	1,9 ± 0,2
PLA-15 AR	3,03 ± 0,13	34,3 ± 3,3	1,7 ± 0,2	34,8 ± 2,9	1,8 ± 0,2
PLA-20 AR	3,27 ± 0,40	32,0 ± 4,1	1,5 ± 0,2	31,9 ± 4,0	1,5 ± 0,2

Fonte: Próprio autor.

A partir destes resultados, pode-se inferir que a AR não atuou como agente reforçante (inferência feita pelo fato de que não há uma melhoria nas propriedades dos materiais). Mecanicamente, AR atua mais como uma carga de enchimento, "mantendo" as propriedades do PLA e reduzindo o custo geral do produto. Entretanto, a possibilidade de haver um aumento no potencial de retardância de chama pode ser fator crucial para a produção dos compósitos investigados.

6.1.4 Caracterização por FTIR

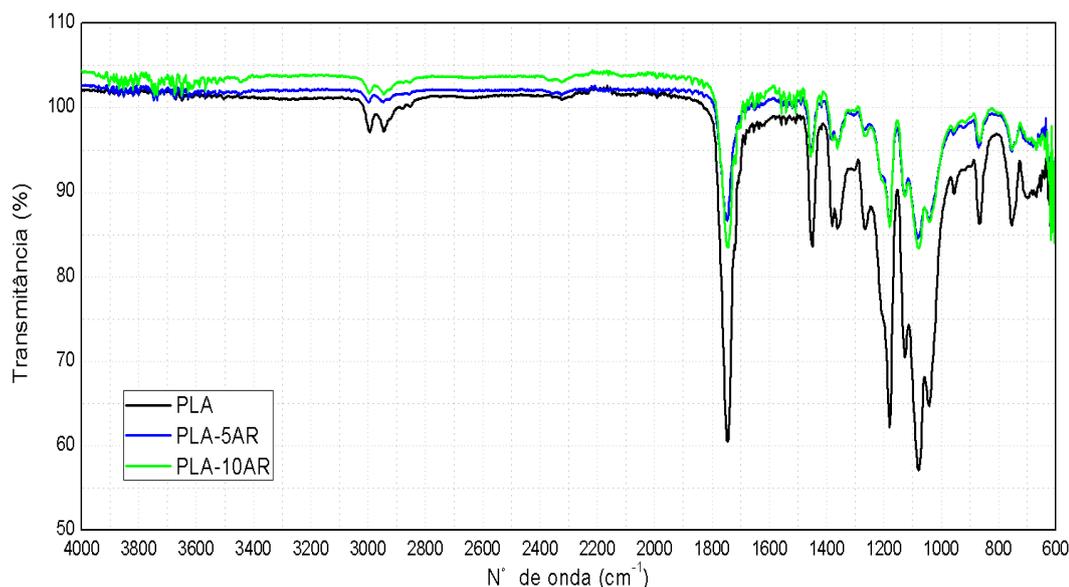
Os grupos orgânicos de PLA e dos compósitos PLA-AR foram determinados por análise FTIR de modo que as ligações químicas características de cada banda podem ser observados na Tabela 13 bem como no espectro FTIR apresentado na Figura 17.

Tabela 13 – Grupos químicos prováveis presentes nas amostras PLA e PLA-AR

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupos químicos prováveis
622	C-C alicíclico (alongamento)
684	C-C alicíclico (alongamento)
747	C-C alicíclico (alongamento)
868	O-O alongamento
948	C-O-C alongamento simétrico
1038	C-C alicíclico (alongamento)
1077	C-O-C alongamento assimétrico
1124	C-O-C alongamento simétrico / C-C alicíclico (alongamento)
1178	C-C alicíclico (alongamento)
1262	C-C alicíclico (alongamento)
1375	CH ₃ dobramento
1446	CH ₂ dobramento
1741	C=O / C=C alongamento
2935	C-H alongamento
2991	C-H alongamento

Fonte: Adaptado de Young e Lovell (2011) e Campbell, Pethrick e White (2000).

Figura 17 - Espectro FTIR para PLA e dois de seus compósitos



Fonte: Próprio autor.

Ressalta-se 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. Esta diferença está diretamente relacionada com a adição da AR que resultou em bandas menos intensas como observado na Figura 17.

6.1.5 Análise estatística ANOVA para escolha das composições

Para esta pesquisa, a análise estatística ANOVA teve como objetivo relacionar a fração em massa de AR no compósito com a resistência à tração (Tabela 14), dessa forma, como mencionado em 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 inflamabilidade.

Tabela 14 - Parâmetros da ANOVA para resposta dos compósitos sob tração

Fator	Níveis	Valores
Fração em massa de AR (%)	6	2,5; 5; 7,5; 10; 15; 20

Fonte: Próprio autor.

Por meio da análise ANOVA um ajuste estatístico foi realizado obtendo-se um coeficiente de regressão (R^2) equivalente a 0,7184 (71,84%). Tal coeficiente de regressão (próximo do valor unitário) demonstra que a variação na fração mássica de AR no compósito é responsável por aproximadamente 72% na variabilidade das propriedades de tração (Tabela 15); os outros 28% de variabilidade dizem respeito a erros e/ou outros fatores tais como homogeneidade durante o processamento, tempo e temperatura; ou seja, por meio do coeficiente de regressão fica claro que as médias entre as populações se mostraram significativamente diferentes.

Tabela 15 - Resultados da ANOVA para o teste de tração

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Valor F	Prob-F	Contribuição (%)
Fração mássica de AR	5	760,33	152,07	12,24	5,73E-6	71,84
Erro/Resíduo	24	297,98	12,42	-	-	28,16
Total	29	1058,31	-	-	-	100

Fonte: Próprio autor.

Cabe ressaltar que o valor F, apresentado na Tabela 15, 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). Além disso entende-se como grupos as diferentes frações mássicas de AR empregadas e como resíduo o número total de observações em todos os grupos. Já a Prob-F trata-se de um valor determinado por meio da Distribuição Estatística F de modo que se o valor encontrado for inferior a 0,05 (nível de significância admitido) 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 16) a fim de se identificar quais composições eram 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.

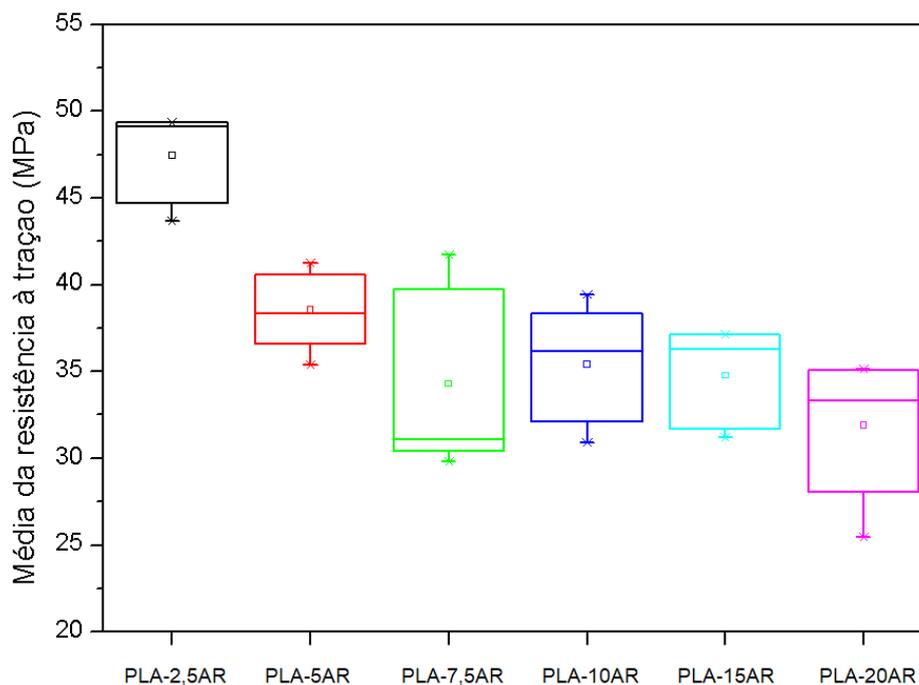
Tabela 16 - Teste Tukey com especificação das composições diferentes entre si

Composições comparadas	Diferença das médias	Prob-F	Sig
5AR - 2,5AR	-8,906	0,00625	1
7,5AR - 2,5AR	-13,144	5.84E-05	1
7,5AR - 5AR	-4,238	0,42516	0
10AR - 2,5AR	-12,018	2.02E-04	1
10AR - 5AR	-3,112	0,72869	0
10AR - 7,5AR	1,126	0,99548	0
15AR - 2,5AR	-12,656	9.98E-05	1
15AR - 5AR	-3,750	0,5554	0
15AR - 7,5AR	0,488	0,99992	0
15AR - 10AR	-0,638	0,9997	0
20AR - 2,5AR	-15,542	4.43E-06	1
20AR - 5AR	-6,636	0,06375	0
20AR - 7,5AR	-2,398	0,88605	0
20AR - 10AR	-3,524	0,61787	0
20AR - 15AR	-2,886	0,78478	0

Fonte: Próprio autor.

Conforme padrão do software Origin 8, em que o teste Tukey da ANOVA foi realizado, para *Sig* equivalente a 1 tem-se que a diferença entre as médias é significativa para o nível de significância adotado (5%); já se *Sig* for igual a 0, significa que a diferença entre as médias não é significativa. Assim, pela análise da Tabela 16 e da Figura 18, observou-se que a composição com 2,5% de AR se mostrou estatisticamente distinta de todas as demais composições estudadas; sendo assim PLA-2,5AR foi a primeira composição escolhida para fazer parte da etapa seguinte de produção e caracterização dos compósitos PLA/AR.

Figura 18 - *Box plot* das as médias de resistência à tração dos compósitos PLA-AR



Fonte: Próprio autor.

Ainda conforme a Tabela 16 e Figura 18, observa-se que todas as outras composições (5; 7,5; 10; 15 e 20% de AR) não apresentaram diferença significativa sob o ponto de vista estatístico. Desta forma, a escolha da composição foi baseada no segundo objetivo do trabalho, o qual consiste em promover a redução de custo do material final. Baseado na premissa de que a AR refratária não apresenta utilização final pela empresa e por isso atuaria não só como um retardante de chama, mas também como um redutor de custo, as outras duas composições escolhidas foram aquelas contendo maior porcentagem em massa de AR, ou seja, PLA-15AR e PLA-20AR.

6.2 COMPÓSITOS INJETADOS

6.2.1 Obtenção dos compósitos PLA/AR

Assim como já exposto na seção 5.5, o PLA passou por um processo de moagem criogênica com o intuito de se atingir uma granulometria mais semelhante à da AR (Figura 19), de forma a facilitar e melhorar o processo de extrusão garantindo assim uma correta homogeneização do material a ser produzido.

Figura 19 - Diferentes granulometrias para PLA: (a) grânulos de PLA assim como recebido; (b) PLA após a moagem criogênica

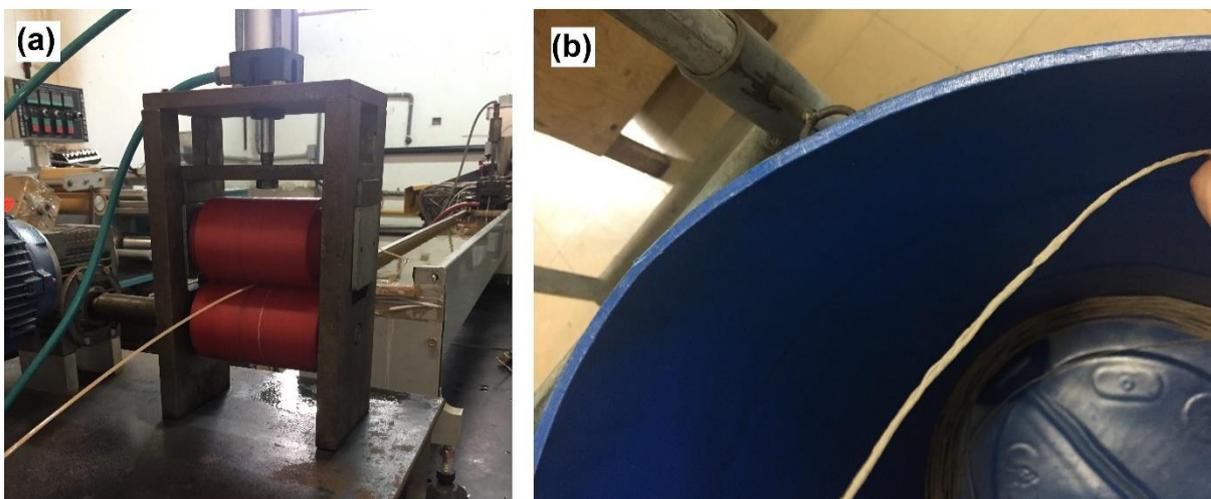


Fonte: Próprio autor.

Conforme havia sido determinado pela análise estatística ANOVA, as composições a serem extrudadas e injetadas correspondiam ao PLA e aos compósitos com 2,5; 15 e 20% de AR. No entanto, durante o processo de extrusão, percebeu-se que já para uma porcentagem de 15% em massa de AR o compósito começou a apresentar um certo inchamento durante o processo (Figura 20) o qual se mostra como um indício da formação de defeitos no material. Apesar deste inchamento, ainda sim foi possível a execução do processamento por extrusão do compósito PLA/15AR.

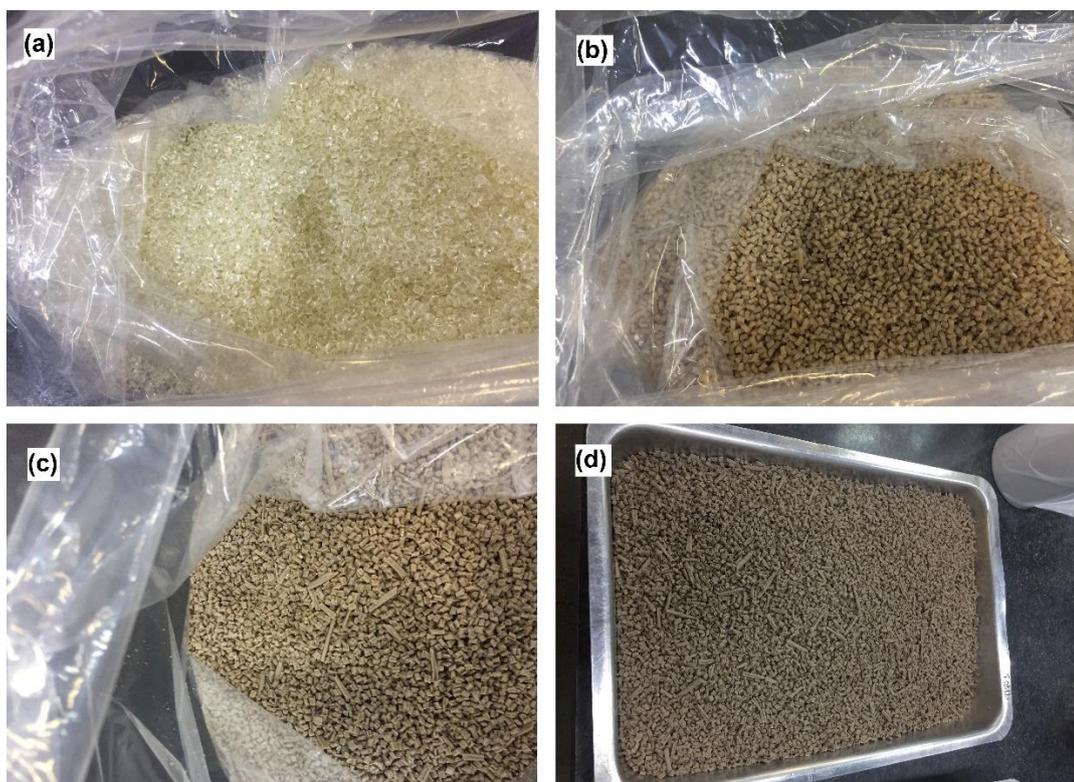
Na sequência, iniciou-se a extrusão do compósito PLA/20AR, o qual também apresentou um inchamento durante o processo (assim como ocorrido para PLA/15AR) no entanto este compósito se mostrou extremamente quebradiço tornando o processo de extrusão complicado. Devido a estes fatores, optou-se por interromper a produção do compósito PLA/20AR e em realizar a produção do compósito PLA/10AR (que pela ANOVA, Tabela 16, também se mostraram estatisticamente semelhantes).

Figura 20 - Diferenças na regularidade da superfície dos materiais extrudados: (a) PLA/2,5AR e (b) PLA/15AR



Fonte: Próprio autor.

Figura 21 - Material peletizado: (a) PLA; (b) PLA/2,5AR; (c) PLA/10AR e (d) PLA/15AR



Fonte: Próprio autor.

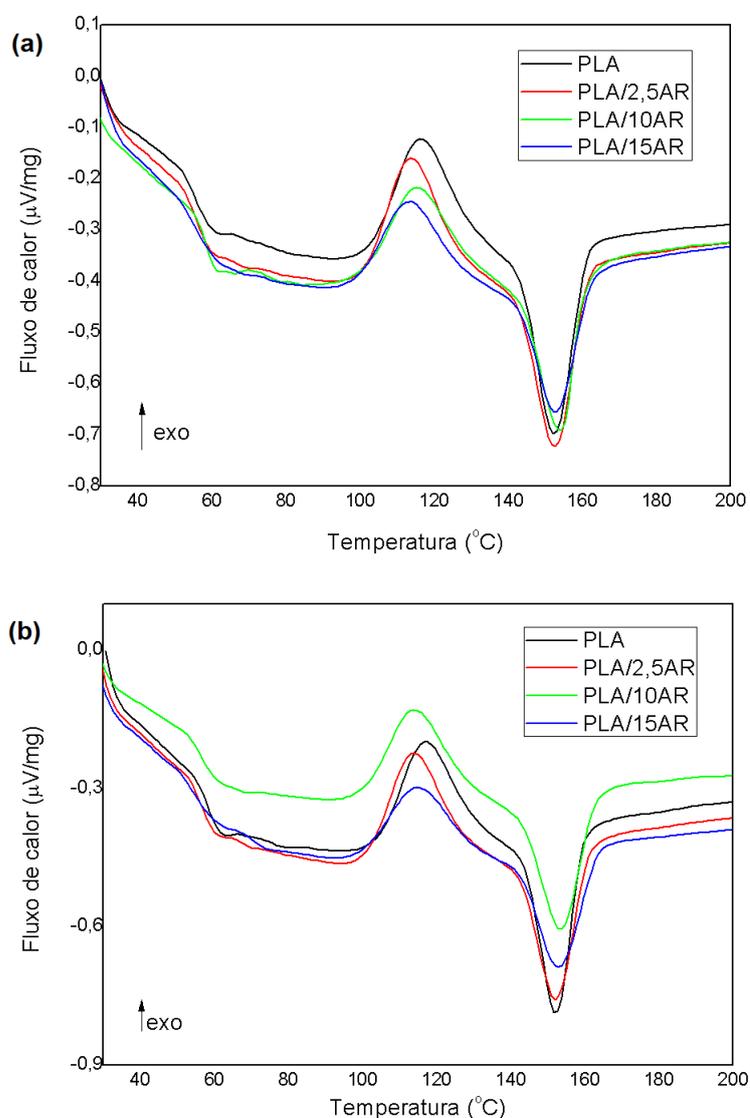
Ao fim da extrusão de todos os materiais, os mesmos foram então picotados (Figura 21), para que então pudessem ser alimentados na injetora para obtenção dos corpos de prova a serem utilizados nos ensaios de caracterização.

6.2.2 Análise térmica

6.2.2.1 DSC dos compósitos PLA/AR

PLA e compósitos PLA/AR conformados por injeção passaram por análise via DSC, Figura 22, a fim de se identificar a influência do processo de conformação por injeção nas propriedades térmicas dos materiais. Pôde-se observar os eventos térmicos característicos dos materiais injetados, e os mesmos - temperaturas de fusão, cristalização e de transição vítrea – encontram-se dispostos na Tabela 17.

Figura 22 - Curvas DSC para PLA e compósitos PLA/AR injetados para ensaio de: (a) impacto; (b) tração



Fonte: Próprio autor.

Tabela 17 – Dados obtidos por DSC dos corpos de prova injetados para ensaios de impacto e tração

Amostra	Impacto			Tração		
	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	T _m (°C)	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	T _m (°C)
PLA	55,80	116,20	153,20	58,38	117,25	152,88
PLA/2,5AR	55,92	113,73	153,57	56,97	113,73	153,20
PLA/10AR	58,38	115,14	154,29	57,33	113,73	154,29
PLA/15AR	56,64	113,37	153,57	56,28	114,78	153,93

Fonte: Próprio autor.

Com relação à temperatura de transição vítrea, nota-se que a presença da AR não promoveu alterações significativas para esta propriedade; infere-se que as alterações não foram significativas pois os valores encontrados, tanto para os corpos de prova injetados para os ensaios de impacto quanto para os ensaios de tração, se mantiveram dentro da faixa de T_g do polímero (55 a 60 °C) e também porque neste caso realizou-se apenas um ensaio para cada composição.

No que diz respeito à T_{cc} e T_m, nota-se que mesmo para os materiais injetados não houve significativa alteração em seus valores, os quais se mantiveram em um mesmo patamar tanto para os corpos de prova para impacto quanto para tração. Com isso, pode-se inferir que o processo de conformação não foi responsável por alterações nestas propriedades térmicas mencionadas.

6.2.2.2 Análise termogravimétrica dos compósitos PLA/AR

As amostras que passaram pelo processamento por 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 e Figura 16). Assim, PLA e os compósitos PLA/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 18.

Tabela 18 - Temperatura de início (T_{onset}) e fim (T_{endset}) de decomposição e temperatura de pico de decomposição (T_{pico}) PLA e os compósitos PLA/AR

Amostra	T_{onset} (°C)	T_{pico} (°C)	T_{endset} (°C)
PLA	359,84	377,40	396,45
PLA/2,5AR	344,78	371,86	384,22
PLA/10AR	336,67	366,24	378,04
PLA/15AR	338,99	364,60	373,99

Fonte: Próprio autor.

Além disso, pela análise da Tabela 18, 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 23 °C se comparados ao PLA e ao compósito com menor temperatura de decomposição.

6.2.3 Caracterização mecânica dos compósitos PLA/AR

A partir do ensaio de tração foi possível obter curvas de tensão (σ) versus deformação (ϵ) para as diferentes composições, e os valores de: módulo de elasticidade (E), tensão de escoamento (σ_y), deformação de escoamento (ϵ_y), tensão de ruptura (σ_f) e deformação de ruptura (ϵ_f) indicados Tabela 19.

Tabela 19 – Valores médios das propriedades mecânicas de tração de PLA e PLA/AR

Amostra	E (GPa)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_f (MPa)	ϵ_f (%)
PLA	3,37±0,07	61,77±0,49	2,54±0,09	53,41±0,79	4,72±0,65
PLA/2,5AR	3,62±0,11	57,51±0,47	2,17±0,08	50,91±0,85	3,99±0,87
PLA/10AR	3,88±0,09	53,24±0,40	1,87±0,02	46,53±0,98	4,36±0,88
PLA/15AR	4,21±0,06	52,15±0,77	1,72±0,02	47,51±1,63	2,70±0,44

Fonte: Próprio autor.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 19, pôde-se observar que todos os compósitos apresentaram módulo de elasticidade superior ao do material de referência, de forma que o compósito com o maior teor de argila refratária demonstrou uma elevação em torno de 25% em relação ao PLA puro, tal tendência está relacionada à maior presença de argila que, por ser material cerâmico, contribui para o aumento do valor do módulo.

Padrão semelhante de elevação também foi observado por Kontou, Niaounakis e Georgipoulos (2011) em seu estudo sobre nanocompósitos de PLA preenchidos por Sílica e Montmorillonita (MMT). Em tal trabalho esta propriedade também se elevou conforme o teor de argila no compósito aumentou, atingindo-se uma elevação em torno de 30% para o compósito com 5% em massa de MMT se comparado ao PLA puro. Fukushima et al. (2010) também atingiu melhorias no módulo de elasticidade mesmo que em baixa concentração de Montmorillonita (3% em massa) no compósito PLA/CLO, de modo a se obter uma elevação de cerca de 20% se comparado ao material de referência. O autor associa esta tendência de elevação à uma boa dispersão e ao efeito de reforço das partículas de argila na matriz polimérica.

Já Stoclet et al (2014) em seu estudo sobre compósitos PLA/HNT, observou um aumento na rigidez do material relativamente baixo, tendo em vista que para compósitos já com 8% de HNT o aumento em módulo correspondeu à 14% quando comparado com o polímero puro. Segundo o autor, tal tendência apresentada em seu estudo pode ser explicada pelo fato de HNT apresentar uma área específica cerca de 10 vezes inferior à de outras argilas estudadas em literatura, como por exemplo Cloisita e Montmorillonita, devido a este fato, maiores teores de HNT são necessários para atingir resultados semelhantes aos de materiais produzidos com argilas com maior área específica. Ainda no que diz respeito à área específica, vale ressaltar que a AR utilizada no presente estudo apresenta uma área específica de 37,32 m²/g, enquanto a da HNT corresponde a cerca de 60 m²/g (praticamente o dobro da área de AR), sendo assim, infere-se que os resultados atingidos em termos de módulo de elasticidade são bastante relevantes, tendo em vista que para o compósito PLA/10AR obteve-se uma melhoria em módulo de cerca de 15% em comparação com PLA, valor este equiparável ao resultado atingido por Stoclet et al (2014) para o compósito com 8% de HNT.

Praprudivongs, Sombatsompop e Jayaraman (2014) realizaram um estudo nas propriedades exibidas por PLA e seus compósitos com triclosan, farinha de

madeira e organoargila (Cloisite – montmorillonita organicamente modificada). Para os compósitos binários PLA/Cloisite, o módulo de elasticidade não apresentou mudanças significativas conforme argila foi adicionada em maiores teores no compósito, de forma que o compósito com 2% de argila (maior teor) apresentou um módulo equivalente a 3,93 GPa, valor este superior em apenas cerca de 3% ao do material de referência. Se comparado ao presente estudo, a adição de AR à matriz polimérica foi mais efetiva com relação à melhoria no módulo de elasticidade, tendo em vista que para o menor teor de AR adicionada (2,5% em massa) obteve-se uma elevação de cerca de 7,4% em relação ao material de referência, ou seja, mais que o dobro se comparado à pesquisa desenvolvida por Praprudivongs, Sombatsompop e Jayaraman (2014).

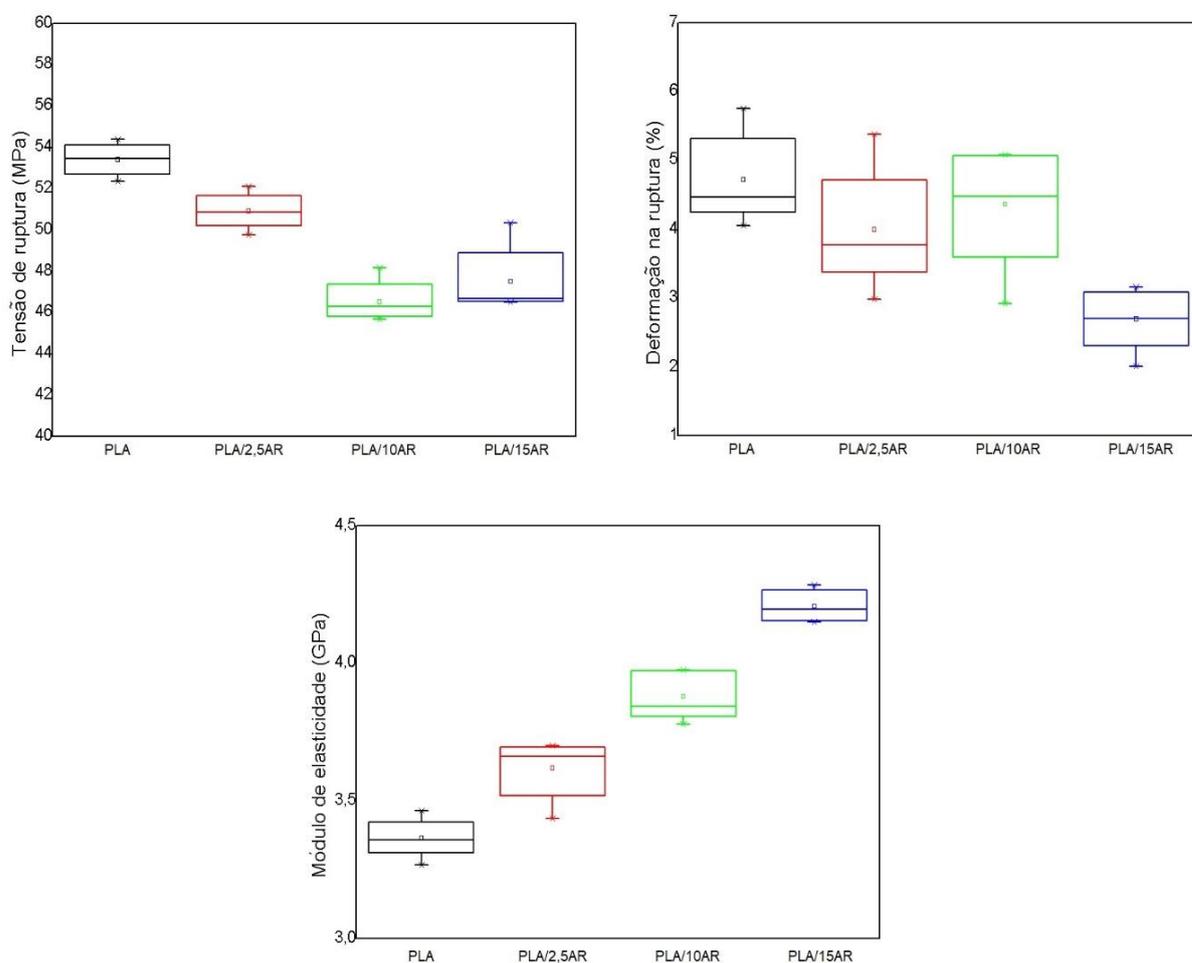
A adição de AR ao polímero levou à uma maior fragilidade dos materiais tendo em vista que se deformaram menos do que o material de referência à medida que o teor de AR aumentou, o que também é explicado pela característica intrínseca dos materiais cerâmicos, que é a fragilidade, bem como por desligamento das partículas da matriz polimérica em sistemas em que a adesão interfacial não é tão alta. Com relação à deformação dos materiais, Kontou, Niaounakis e Georgipoulos (2011) observaram que os compósitos apresentaram uma redução na deformação tanto no escoamento quanto na ruptura, com ϵ_f caindo respectivamente de 5,6% para 3% para PLA e o compósito PLA/MMT com 5% de argila, ou seja, cerca de 46% de redução. Se comparado com o presente estudo, observa-se que esta redução foi menos acentuada, de modo que para o mais alto teor de AR adicionada (15% em massa) a redução correspondeu a cerca de 43%, sendo assim um resultado bastante satisfatório e um indicativo que a adesão matriz/reforço não se mostrou tão baixa, tendo em vista que a argila utilizada por Kontou, Niaounakis e Georgipoulos (2011) tratava-se de um material modificado por octadecilamina, enquanto que a AR não foi modificada para obtenção de uma melhor interface entre os componentes do compósito.

As tensões na ruptura também apresentaram uma redução conforme a porcentagem de AR no compósito aumentou, tendência esta que já havia sido observada nos compósitos não injetados discutidos na seção 6.1.3; o que se difere com relação aos compósitos injetados é que esta redução nos valores médios de tensão e deformação foi inferior à dos materiais não injetados: cerca de 11% para a tensão de ruptura se comparados PLA e PLA/15AR contra 26% de diferença entre

PLA e PLA-15AR. Tal diferença pode estar relacionada a uma melhor homogeneização entre AR e polímero promovida durante o processo de extrusão, favorecendo assim uma melhor aderência e interação entre os materiais. Ainda com relação à resistência à tração dos materiais, Kontou, Niaounakis e Georgipoulos (2011) e Fukushima et al (2010) não observaram significativas reduções nas tensões de ruptura para os compósitos que produziram, tendo em vista que os valores obtidos para tal propriedade praticamente não foram alterados se comparados com o material de referência. No entanto, Praprudivongs, Sombatsompop e Jayaraman (2014) observaram uma acentuada redução na resistência à tração, caindo de 62,36 MPa para 52,55 MPa para PLA e PLA/Cloisite com 2% de argila, ou seja, aproximadamente 15% de redução. Se comparada ao presente estudo, esta redução encontrada por Praprudivongs, Sombatsompop e Jayaraman (2014) foi muito significativa, tendo em vista que somente os compósitos com maiores teores de AR (PLA/10AR e PLA/15AR) atingiram redução entre 11-12% nas tensões de ruptura.

Por meio da análise ANOVA, buscou-se entender qual seria a magnitude em que a variação na fração mássica de AR seria responsável por alterações nas propriedades de tração. Dessa forma, esta análise apontou, por meio do coeficiente R^2 , que a alteração da porcentagem de AR no compósito seria responsável por cerca de 88%, 57% e 94,5% na variabilidade das tensões de ruptura, deformação na ruptura e no módulo de elasticidade, respectivamente. Além disso, por meio do Teste de Tukey e pela análise dos *box plots* para as médias destas propriedades (Figura 23), foi possível identificar que com relação à tensão de ruptura, apenas as composições PLA/10AR e PLA/15AR apresentaram valores médios de tensão estatisticamente iguais, mas ainda inferiores em relação ao material de referência; já com relação à deformação dos materiais na ruptura, percebeu-se pela comparação das médias para esta propriedade que os materiais PLA-PLA/15AR e PLA/10AR-PLA/15AR apresentaram valores médios estatisticamente distintos. Por fim, com relação ao módulo de elasticidade, o Teste Tukey apontou que seus valores médios se mostraram estatisticamente diferentes entre todas as composições comparadas, de forma que para todos os compósitos o módulo sofreu uma melhoria se comparado ao material de referência.

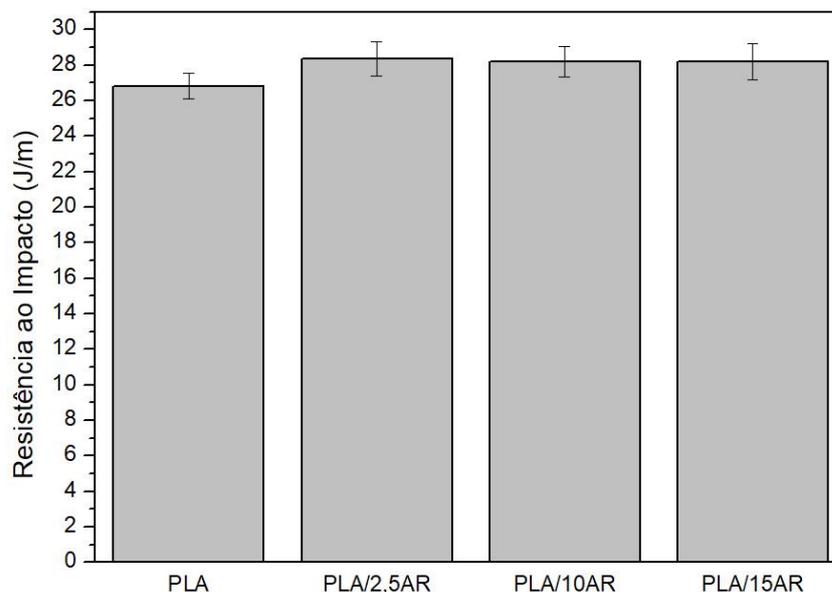
Figura 23 - *Box plots* dos valores médios de tensão e deformação de ruptura e módulo de elasticidade para PLA e os compósitos PLA/AR



Fonte: Próprio autor.

Com relação aos ensaios de resistência ao impacto Izod, todos os corpos de prova testados para todas as composições apresentaram fratura completa. Calculou-se a resistência ao impacto para cada um dos corpos de prova testados, conforme Equação 2, e então determinou-se o valor médio de resistência ao impacto para cada composição em estudo conforme, indicado na Figura 24.

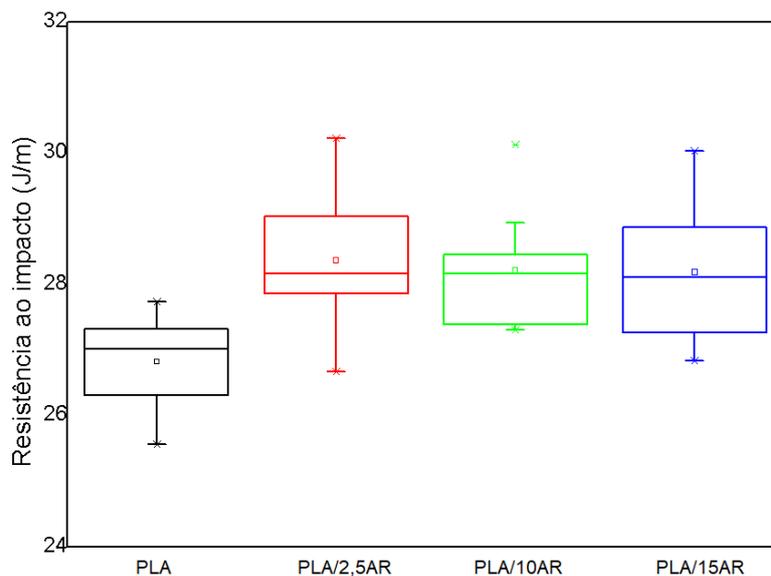
Figura 24 - Resistência ao impacto para PLA e compósitos PLA/AR



Fonte: Próprio autor.

Pela Figura 24 notou-se que os compósitos PLA/AR apresentaram uma maior resistência ao impacto se comparados com o material de referência, com valores médios equivalentes a 26,82 J/m para PLA e em torno de 28 J/m para todos os compósitos PLA/AR. Ainda pela análise da Figura 24 e dos *box plots* da resistência ao impacto média dos materiais (Figura 25), e com o suporte da análise estatística ANOVA ficou evidente que as três composições PLA/AR não apresentaram diferenças significativas entre suas médias, sendo apenas distintas do material de referência, o que justifica um baixo valor para R^2 (0,3484). Tendo em vista que a adição de AR promoveu uma ligeira elevação na resistência ao impacto dos compósitos para um mesmo patamar, pode-se inferir que AR promoveu melhorias nesta propriedade, para todas as frações mássicas investigadas.

Figura 25 - *Box plot* da resistência ao impacto média para PLA e compósitos PLA/AR

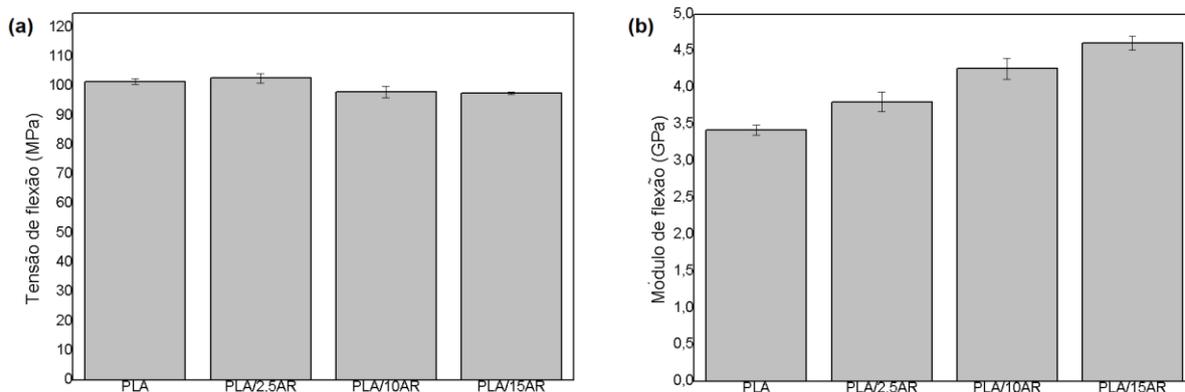


Fonte: Próprio autor.

A partir dos estudos realizados por Fukushima et al (2010) foi observado um comportamento semelhante para a resistência ao impacto dos compósitos produzidos pelos autores, de modo que para o compósito PLA/CLO com 3% de argila a resistência ao impacto apresentou uma elevação de cerca de 4% em comparação ao material de referência, mesma porcentagem de aumento encontrada na presente pesquisa para todos os compósitos PLA/AR.

Em relação aos ensaios de flexão realizados, pôde-se perceber que a adição de argila refratária à matriz polimérica foi responsável por uma ligeira redução na resistência à flexão dos materiais produzidos, Figura 26 (a), enquanto que o módulo de elasticidade sofreu elevação conforme a AR foi adicionada à matriz polimérica, Figura 26 (b), assim como ocorreu para estas propriedades sob tração discutidas anteriormente.

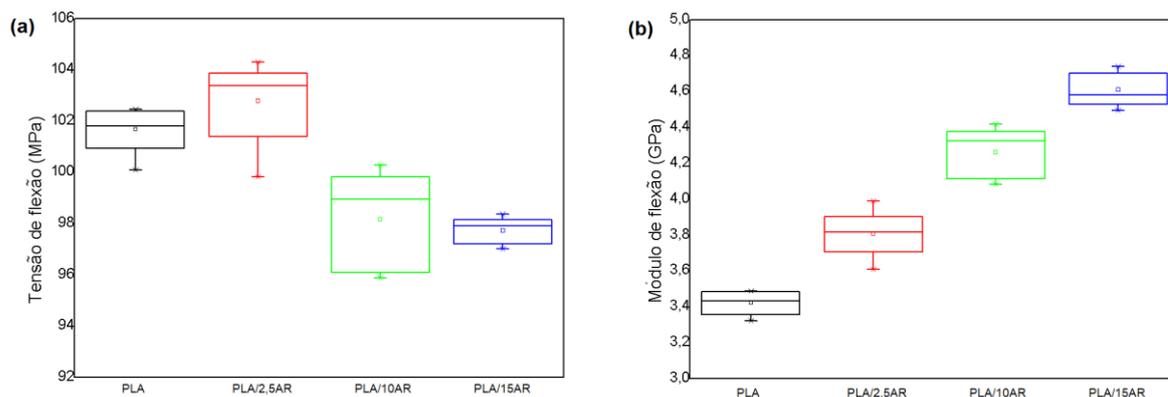
Figura 26 - Propriedades de flexão para PLA e compósitos PLA/AR: (a) resistência à flexão; (b) módulo de flexão



Fonte: Próprio autor.

A diferença entre os valores médios de tensão de flexão e módulo de flexão podem ser observados na Figura 27. Conforme análise estatística realizada, observa-se que a incorporação de AR ao polímero foi responsável por cerca de 75% na variabilidade das tensões de flexão, além disso, pela realização da ANOVA e do teste Tukey, ficou evidente que a diferença entre as médias de tensão apenas para as composições PLA-PLA/2,5AR e PLA/15AR-PLA/10AR não foi significativa (Figura 27 (a)). Já para o módulo de flexão, a análise estatística deixou claro que a variação do teor de AR foi responsável por cerca de 95% da variabilidade dos resultados obtidos para esta propriedade, de modo que todas as composições apresentaram diferença significativa entre seus valores médios de módulo de flexão, Figura 27 (b).

Figura 27 - *Box plots* dos valores médios de flexão para PLA e compósitos PLA/AR: (a) resistência à flexão; (b) módulo de flexão



Fonte: Próprio autor.

Conforme estudo desenvolvido por Liu et al. (2012) a respeito de compósitos de PLA preenchidos por farinha de madeira e dois tipos distintos de argila (MMT e OMMT), foi possível observar que a resistência à flexão dos compósitos PLA/MMT e PLA/OMMT sofreu uma elevação de 44,40 MPa para cerca de 60 a 65 MPa para PLA, PLA/MMT e PLA/OMMT, respectivamente. Apesar desta tendência de elevação não ter sido observada para o presente estudo, cabe ressaltar que tanto PLA quanto os compósitos PLA/AR apresentaram resistências à flexão superiores aos valores encontrados por Liu et al. (2012), variando de 101,69 MPa para PLA a 97,72 MPa para PLA/15AR. Já com relação ao módulo de elasticidade a tendência de melhoria nesta propriedade foi observada tanto no presente estudo quanto na pesquisa de Liu et al. (2012), de modo que tal tendência pode estar relacionada, segundo o autor, ao aumento da rigidez e fragilidade promovidos pelo elevado módulo da argila, bem como pela restrição do livre movimento das cadeias do polímero devido à presença das partículas de argila no material.

6.2.4 Ensaio de flamabilidade para os compósitos PLA/AR

Como exposto na seção 5.6, o ensaio UL 94V teve por objetivo verificar a propriedade de auto extinção de chama dos materiais em estudo, de modo que conforme os tempos aferidos para auto extinção de chama, os materiais poderiam 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).

Pela realização do teste de flamabilidade UL94 de queima vertical, pôde-se observar que todos os compósitos, bem como o material de referência (PLA), apresentaram auto extinção de chama e nenhuma das amostras apresentou incandescência após a extinção da chama. Os tempos de queima do material após a remoção da chama de ignição, bem como dados sobre ignição do algodão indicador estão descritos na Tabela 20.

Tabela 20 - Comportamento de queima e classificação dos compósitos segundo norma UL-94V

Amostras	Tempo após chama (s)		Gotejamento sob chama	Ignição do algodão indicador	Classificação
	1ª aplicação de chama (t_1)	2ª aplicação de chama (t_2)			
PLA	15±4	12±8	Sim	Sim	V-2
PLA/2,5AR	8±2	2±1	Sim	Sim	V-2
PLA/10AR	10±3	7±6	Sim	Sim	V-2
PLA/15AR	12±2	4±2	Sim	Sim	V-2

Fonte: Próprio autor.

Conforme exposto na Tabela 20, todas as amostras foram classificadas como V-2, esta classificação foi atribuída aos materiais tendo em vista que todos eles apresentaram um tempo de queima (t_1 e t_2) inferior a 30 s, um tempo total de queima (t_1+t_2) menor que 250 s para todas as amostras testada em cada composição e além disso, para todas as amostras durante a queima houve gotejamento sob chama que promoveu a ignição do algodão posicionado abaixo dos corpos de prova. Pela reunião deste conjunto de características observadas durante o ensaio de flamabilidade, os materiais foram classificados como V-2 assim como descrito pela norma. Além desta classificação, o que também pôde ser inferido por meio deste ensaio de flamabilidade é que a adição de AR ao polímero foi responsável por uma ligeira redução no tempo de queima do material, promovendo assim a extinção da chama de forma mais rápida para todos os compósitos se comparados com PLA de referência.

Chow e Teoh (2014) também realizaram um estudo a respeito das propriedades de flamabilidade de compósitos de PLA/OMMT e retardante de chama a base de fósforo por meio do ensaio UL 94V. O que se pôde perceber deste estudo é que o compósito PLA/OMMT apresentou tempos de queima (t_1 e t_2) superiores aos do PLA puro, a saber: 6 e 12 s para t_1 , e 7 e 20 s para t_2 de PLA e PLA/OMMT, respectivamente. Além disso, o compósito PLA/OMMT não atingiu os critérios necessários para ser classificado segundo a norma UL 94V. no estudo realizado por Chow e Teoh (2014) os compósitos somente foram classificados segundo a norma conforme o retardante de chama a base de fósforo foi adicionada, de modo que maiores teores deste retardante permitiram a classificação V-0 dos compósitos. Esta tendência não foi observada para os compósitos produzidos no presente estudo,

tendo em vista que tanto t_1 quanto t_2 foram inferiores aos do material de referência para todos os compósitos PLA/AR, além disso, todos eles atingiram ao menos a classificação V-2 somente como a presença de AR na matriz polimérica.

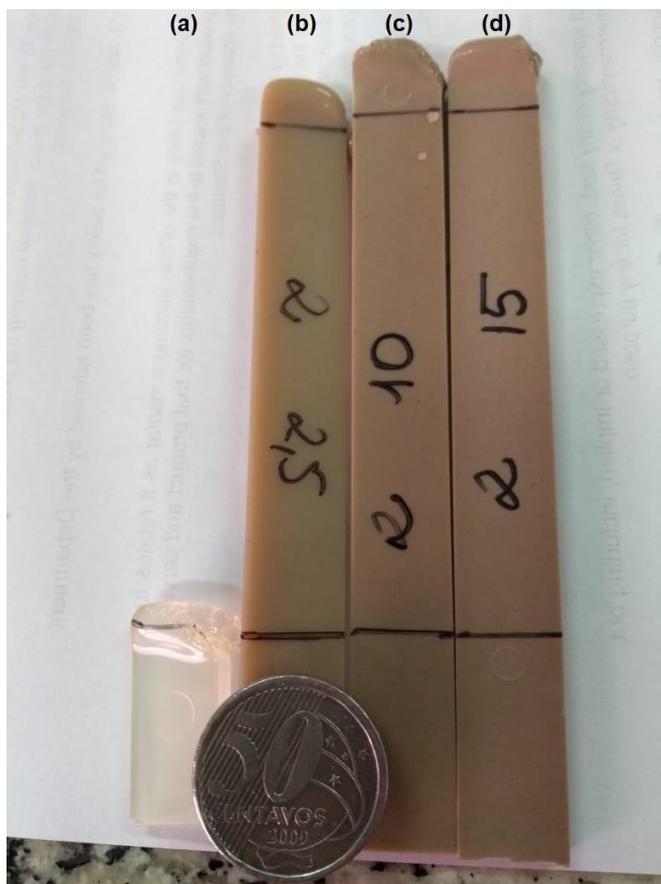
Fukushima et al. (2010) também realizou o ensaio UL 94V em seus compósitos, a partir dos resultados, foi possível observar que, assim como aconteceu no estudo de Chow e Teoh (2014), o compósito PLA/CLO apresentou tempos de queima superiores ao do material de referência: t_1 equivalente a 9 e 58 s para PLA e PLA/CLO respectivamente; e t_2 de 10 s para PLA enquanto PLA/CLO apresentou queima total; sendo assim o compósito não pode ser classificado segundo a vertente da norma para queima vertical.

Apesar dos materiais produzidos no presente estudo terem recebido a classificação V-2, é importante destacar que conforme observado nos estudos de Chow e Teoh (2014) e Fukushima et al. (2010) os compósitos produzidos por eles apresentaram tempo de queima superior ao material de referência e não puderam ser classificados segundo a UL 94V. Esta tendência não foi observada no presente estudo, ou seja, todos os compósitos PLA/AR apresentaram tempo de queima (t_1 e t_2) inferiores aos do PLA puro e ainda foram passíveis de classificação segundo a norma.

Com relação ao teste de queima horizontal (UL 94HB), como exposto na seção 5.6 o intuito do ensaio foi determinar a taxa de queima linear dos compósitos e do material de referência produzidos no presente estudo quando sob queima na posição horizontal.

Pela realização do ensaio verificou-se que apenas para o material de referência houve queima em que a chama ultrapassou tanto as marcas de 25 mm quanto de 100 mm, com isso, foi possível calcular a taxa de queima linear (Equação 3) que correspondeu a 23,5 mm/min, a qual está em conformidade com a norma (inferior a 40 mm/min) permitindo assim atribuir a classificação HB para o PLA. Já com relação aos compósitos, acredita-se que a adição de argila refratária foi responsável pelo processo de extinção da chama antes mesmo dela atingir a marca de 25 mm para todos os corpos de prova testados em todas as composições (Figura 28).

Figura 28 - Corpos de prova após ensaio UL 94HB: (a) PLA; (b) PLA/2,5AR; (c) PLA/10AR; (d) PLA/15AR



Fonte: Próprio autor.

Apesar de a chama ter se extinguido antes da marca de 25 mm para os compósitos, o que também foi possível perceber foi que para os compósitos PLA/10AR e PLA/15AR, o processo de extinção ocorreu de forma mais rápida do que para PLA/2,5AR; sendo assim um indício de que maiores teores de AR têm maior influência no processo de auto extinção da chama no compósito.

Este resultado para a UL 94HB se difere de outros resultados encontrados em literatura para compósitos PLA/argila. No estudo realizado por Fukushima et al (2010), por exemplo, o compósito PLA/CLO, com 3% de argila, apresentou uma taxa de queima linear superior ao do polímero puro, a saber 31 e 39 mm/min para PLA e PLA/CLO respectivamente; além disso, o compósito apresentou queima total sem auto extinção da chama e durante a queima houve a formação de uma camada carbonácea na sua superfície do compósito, a qual preveniu o gotejamento do material durante a queima.

Tendência semelhante à descrita por Fukushima et al. (2010) também foi apresentada nos estudos de Murariu et al. (2010) o qual estudou compósitos PLA / sulfato de cálcio / silicatos laminados organicamente modificados (OMLS), os compósitos produzidos utilizaram duas argilas distintas: Bentone 104 ou Cloisite 30B com teores de 3% em massa. Para o ensaio UL 94HB, observou-se que os compósitos PLA/OMLS apresentaram taxa de queima linear de 47 e 42 mm/min para PLA-3%B104 e PLA-3%C30B, respectivamente, sendo superiores à do material de referência que correspondeu a 25 mm/min, além disso estes compósitos também sofreram queima sem gotejamento e houve a formação de camada carbonácea em suas superfícies.

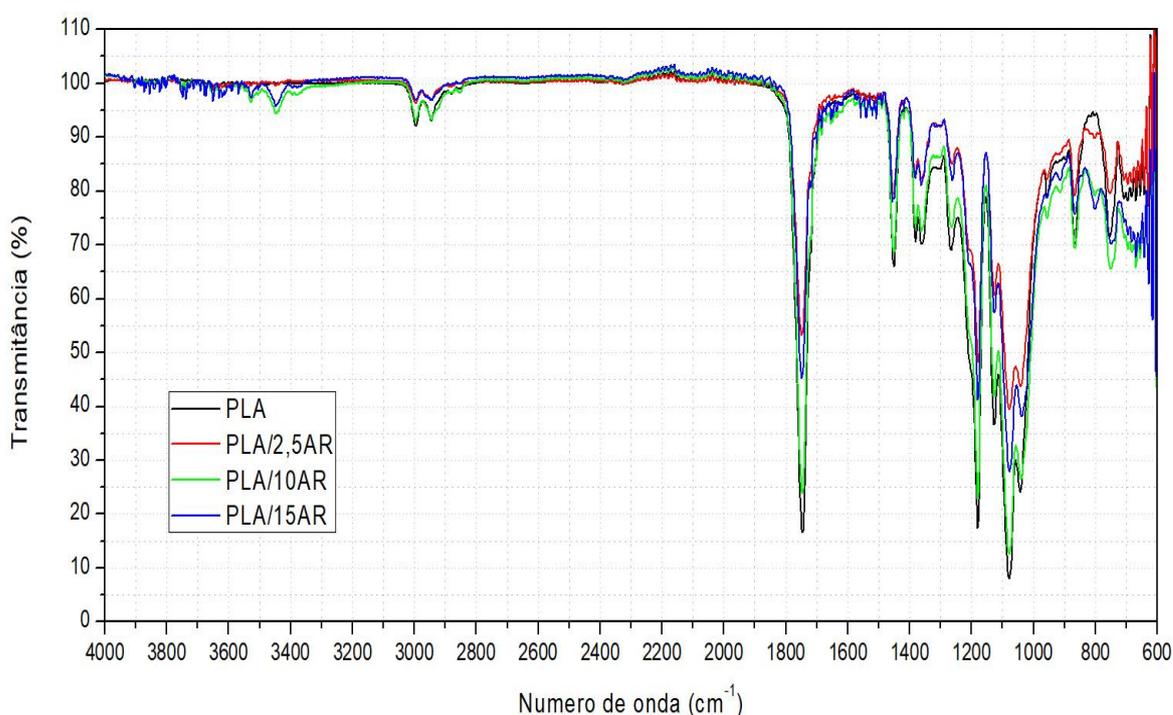
Como pode ser observado pelo resultado obtido no ensaio UL 94HB do presente estudo, bem como pelos dados comparativos de literatura, PLA apresenta uma taxa de queima linear relativamente baixa que pode ser explicada devido ao gotejamento do material em combustão que é responsável pela retirada do polímero da zona de pirólise, reduzindo assim a taxa de suporte de combustível (FUKUSHIMA et al., 2010; MURARIU et al., 2010). Além disso, diferentemente dos estudos apresentados em literatura, os compósitos produzidos não apresentaram taxa de queima linear superior à do material de referência; pelo contrário, todos os compósitos exibiram auto extinção de chama, sendo assim um resultado muito bom no que diz respeito à incorporação de AR para o retardamento de chama.

Ainda durante a realização deste ensaio, notou-se que ao decorrer do processo de queima todos os compósitos, bem como PLA, apresentaram uma característica semelhante a um borbulhamento, o qual é característico do PLA formando poros em sua superfície. Com relação aos compósitos PLA/AR, todas as composições também apresentaram borbulhamento, o que pode ter ocorrido neste caso, e acabou por favorecer o processo de auto extinção de chama nos compósitos, foi que o borbulhamento foi responsável por transportar partículas de argila para a superfície do compósito por meio das bolhas formadas pelos produtos de degradação do material, além disso as partículas também podem ter sido direcionadas para a superfície devido as suas baixas energias livres de superfície (CHOW; TEOH, 2014). Com esse transporte das partículas para a superfície do material, acredita-se que houve a formação de uma camada cerâmica, mesmo que descontínua, a qual pode ter sido responsável por impedir o maior contato entre a frente de chama e a matriz polimérica, promovendo a auto extinção de chama.

6.2.5 FTIR

Os grupos orgânicos de PLA e dos compósitos PLA/AR, antes e após o ensaio de flamabilidade, foram determinados por análise FTIR conforme Figuras 29 e 30 respectivamente, com destaque para os grupos e ligações químicas características de cada banda presentes na Tabela 21 (YOUNG; LOVELL, 2011; CAMPBELL; PETHRICK; WHITE, 2000).

Figura 29 - Espectro FTIR para PLA e compósitos PLA/AR



Fonte: Próprio autor.

Pela análise do espectro FTIR presente na Figura 29, foram determinados os prováveis grupos químicos com os respectivos tipos de vibração para cada ligação (Tabela 21). De forma geral, percebeu-se a vasta predominância de bandas com ligações químicas característica do polímero, envolvendo primordialmente ligações entre C, O e H, apenas com uma redução na intensidade das bandas conforme o teor de AR no compósito aumentou.

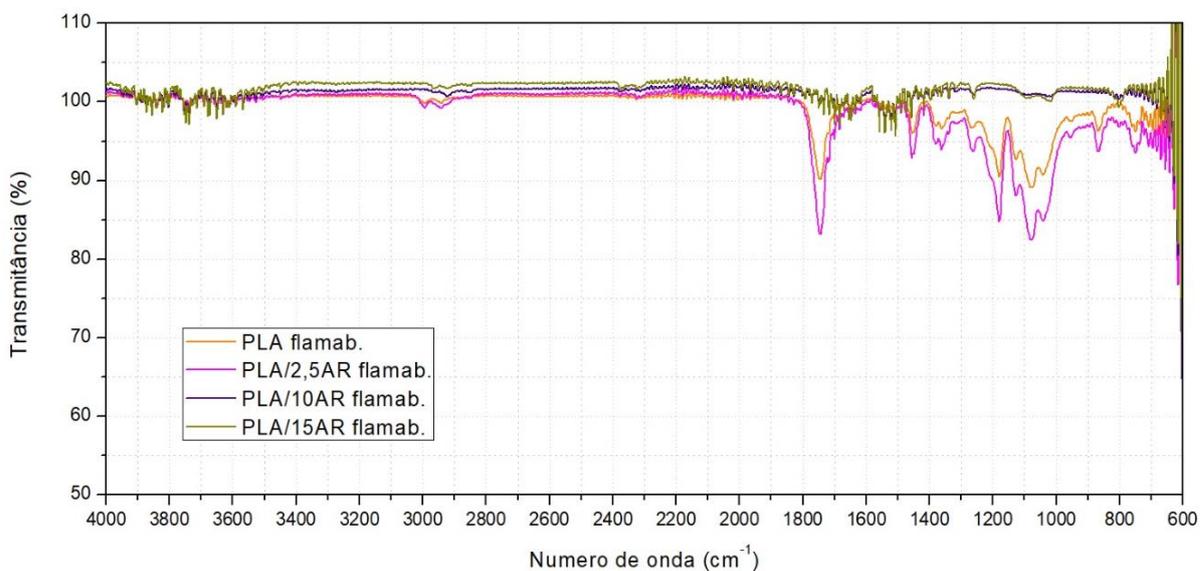
Tabela 21 – Grupos químicos prováveis presentes nas amostras PLA e PLA/AR

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupos químicos prováveis
745	C-C alicíclico (alongamento)
801	C-Cl (alongamento)
870	O-O alongamento
1049	C-C alicíclico (alongamento) / Si-O-Si (alongamento)
1079	C-O-C alongamento assimétrico / Si-O-Si (alongamento)
1181	C-C alicíclico (alongamento)
1271	C-C alicíclico (alongamento)
1357	CH ₃ dobramento
1383	CH ₃ (dobramento)
1448	CH ₂ dobramento
1748	C=O / C=C alongamento
2939	C-H alongamento
3003	C-H alongamento
3454	O-H alongamento
3532	O-H (alongamento)

Fonte: Adaptado de Campbell, Pethrick e White (2000) e Young e Lovell (2011).

Além disso, cabe destacar que no espectro (Figura 29) identificou-se uma banda de absorção na faixa de 800 cm⁻¹ a qual seria característica de uma ligação C-Cl com vibração de alongamento. Tendo em vista que esta banda só surge para os compósitos PLA/AR, acredita-se que o Cl estivesse presente no material na forma de uma impureza proveniente do próprio equipamento (resíduo de outros materiais extrudados ou mesmo de limpeza), pois pela análise química previamente realizada na argila (seção 5.1.1) não havia sido identificada a presença deste elemento no material. Outro fator que merece atenção diz respeito às bandas entre 3454-3532 cm⁻¹ observadas apenas nos compósitos PLA/10AR e PLA/15AR, levando-se a inferir assim, que esta banda é característica de possíveis ligações O-H (ligação estrutural) presentes na argila refratária.

Figura 30 - Espectro FTIR para PLA e compósitos PLA/AR após realização do ensaio de flamabilidade



Fonte: Próprio autor.

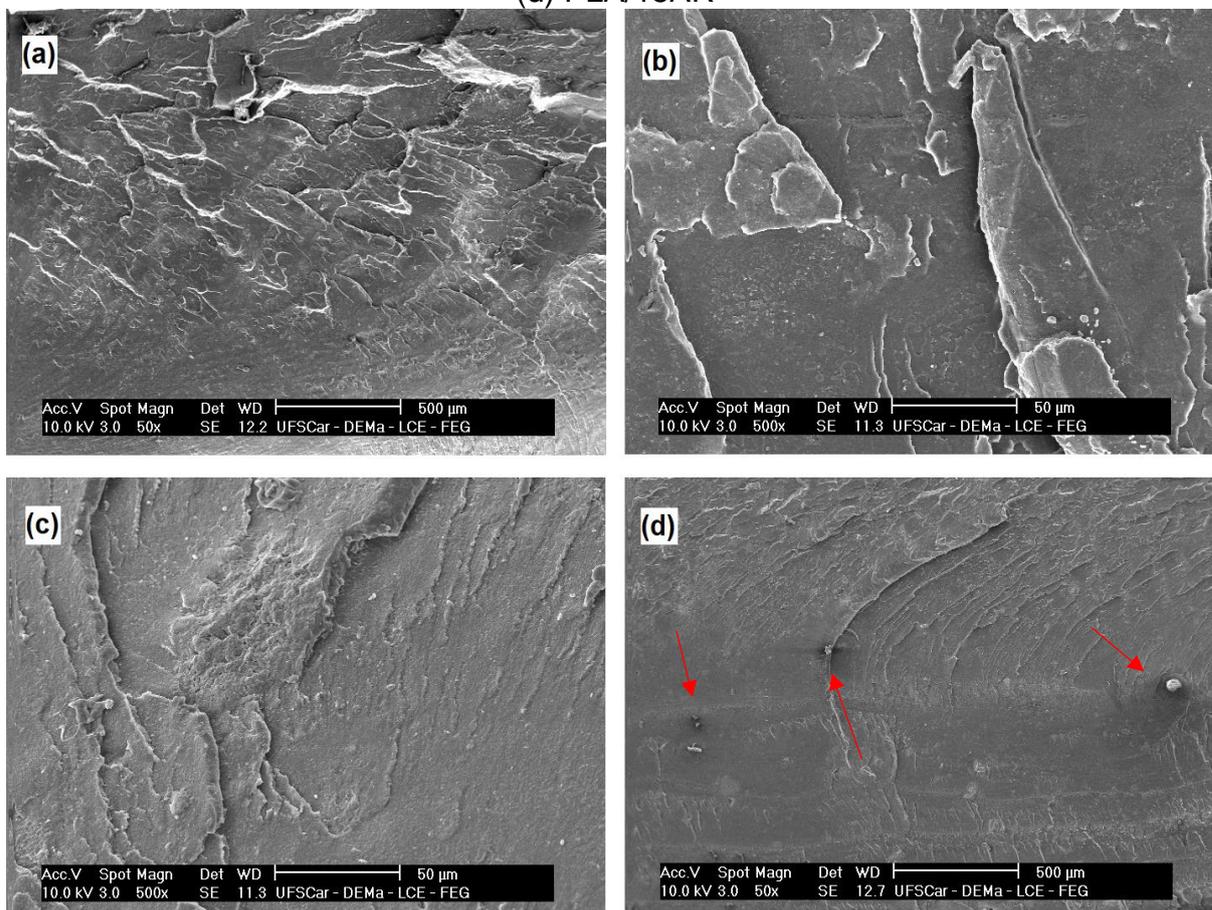
Após a realização do ensaio de flamabilidade nas amostras, a espectroscopia FTIR foi realizada na região do material que passou pelo processo de queima. Conforme espectro obtido (Figura 30), pôde-se perceber que as bandas de absorção sofreram uma forte redução em intensidade, no entanto se mantiveram nas mesmas faixas de número de onda que as bandas identificadas para as amostras que não passaram pelo ensaio de flamabilidade. As maiores reduções em intensidade ocorreram para os compósitos com 10 e 15% de argila refratária, sendo assim um indicativo da maior presença de argila na superfície do compósito, promovendo assim redução na intensidade de bandas características do polímero. No entanto, as maiores diferenças percebidas neste espectro foram com respeito à extinção das bandas entre 3454-3532 cm^{-1} que pode ter sido decorrente da decomposição da matéria orgânica presente na argila ou mesmo da eliminação de água de ligação estrutural da argila.

6.2.6 Microscopia eletrônica de varredura

Os materiais injetados foram avaliados através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o intuito de se observar a distribuição da argila refratária na matriz polimérica de PLA e a qualidade da interface do compósito. Foram analisadas

as superfícies de quebra criogênica (Figura 31) e as superfícies de impacto (Figura 32) do material de referência e dos compósitos.

Figura 31 - Superfície de fratura criogênica: (a) PLA; (b) PLA/2,5AR; (c) PLA/10AR e (d) PLA/15AR



Fonte: Próprio autor.

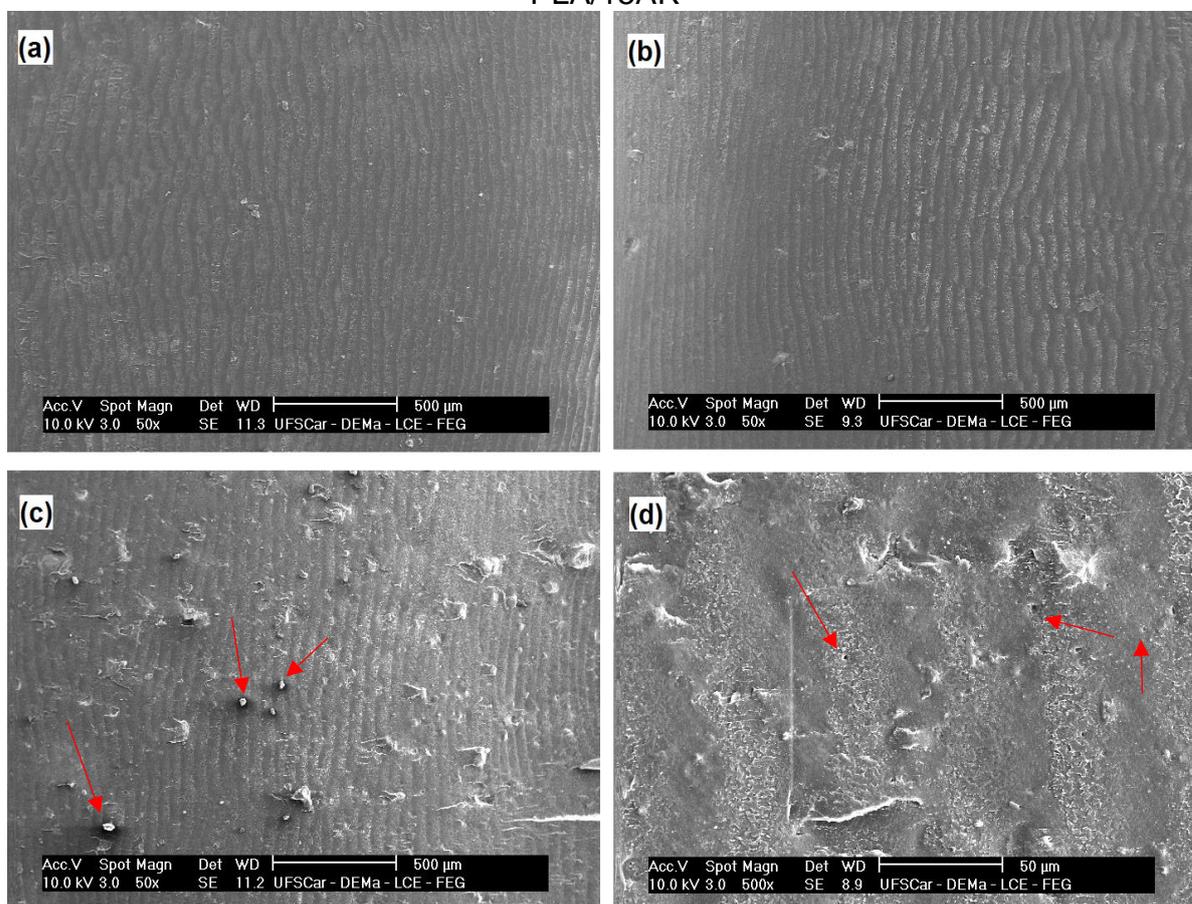
Pela observação da Figura 31, pode-se notar que tanto PLA quanto PLA/AR apresentaram um tipo de fratura frágil com facetas relativamente planas, o que era de se esperar tendo em vista que PLA trata-se de um polímero que não apresenta uma grande deformação plástica. Pode-se ainda perceber que AR se mostrou bem dispersa na matriz polimérica tanto para o compósito com uma menor concentração de AR, Figura 31 (b), quanto para aqueles com maiores teores, Figura 31 (c).

Na Figura 31 (d) foi possível observar uma boa dispersão da argila no polímero e uma interface não homogênea, conforme indicado pelas setas, observando-se a existência de vazios entre os materiais, o que tende a comprometer a adesão entre matriz/reforço. Um fator importante a se destacar pela observação das micrografias, diz respeito aos tamanhos de partícula de AR que se mostraram bem pequenos,

sendo responsáveis por maior área superficial para contato, fator este que pode ser um aliado na promoção de uma melhoria e/ou manutenção das propriedades dos materiais.

A superfície de impacto do material de referência e dos compósitos PLA/AR também foi analisada por MEV, conforme exposto na Figura 32. Por meio da observação das micrografias de impacto percebe-se que todas as amostras apresentaram uma superfície bem característica de fratura por impacto com veios bem marcantes ao longo de toda a superfície (Figura 32 (a) e (b)).

Figura 32 - Superfície de impacto: (a) PLA; (b) PLA/2,5AR; (c) PLA/10AR e (d) PLA/15AR



Fonte: Próprio autor.

Observou-se também uma heterogeneidade na interface da matriz/reforço para as partículas maiores em destaque na Figura 32 (c); além disso, também foi possível identificar a presença de vazios, Figura 32 (d), cuja existência se apresenta como um indicativo do descolamento das partículas de AR da matriz polimérica.

7 CONCLUSÕES

Por meio dos ensaios foi possível perceber que, no que diz respeito às análises térmicas realizadas, a incorporação de diferentes teores de AR na matriz PLA não promoveu uma grande influência na estabilidade térmica do material, tendo em vista que a T_g tanto dos materiais não injetados, quanto dos injetados sofreu apenas pequenas variações que não se mostraram muito significativas tendo em vista que a mesma se manteve dentro do limite para PLA. Ainda com relação à estabilidade térmica, acredita-se que o objetivo desta pesquisa de produzir compósitos com diferentes teores de AR sem comprometimento das propriedades intrínsecas do polímero foi atingido, tendo em vista que as reduções em propriedades térmicas sofridas não foram significativas.

Com relação aos ensaios mecânicos foi observada uma pequena redução nas tensões de ruptura e deformações, tanto de escoamento quanto de ruptura. No entanto, tais reduções não se mostraram tão acentuadas tendo em vista que altos teores de AR foram utilizados na produção dos compósitos. Correlacionando tais resultados mecânicos com a MEV foi possível analisar a interação matriz/reforço, inferindo-se que AR e a matriz polimérica apresentaram uma boa interação, haja visto que AR estava relativamente bem dispersa na matriz, o que também favoreceu que as propriedades mecânicas não fossem seriamente prejudicadas.

Os resultados mostraram-se muito satisfatórios e promissores uma vez que diversos estudos na literatura fazem uso de argilas na produção de compósitos de PLA, mas para atingirem melhores resultados mecânicos, os autores, em sua grande maioria, empregam argilas organicamente modificadas com o intuito de melhorar a interação interfacial entre polímero e argila e normalmente argilas de custo mais elevado; além disso, mesmo com essa modificação superficial, os resultados encontrados em literatura ainda sofrem redução quando comparados com PLA puro.

Nesta pesquisa optou-se por não realizar a modificação superficial da AR devido ao fato de que a argila em questão trata-se de um material com baixo índice de plasticidade, ou seja, possui uma quantidade insignificante de água retida em sua estrutura, e com isso acreditava-se que a compatibilidade entre os materiais seria maior do que a apresentada por outras argilas estudadas por outros autores, fato este que foi confirmado pelos resultados dos ensaios mecânicos, MEV e de inflamabilidade.

Ainda, o método de processamento também teve influência nas propriedades mecânicas das amostras produzidas, sendo possível perceber que o objetivo de determinar o método de produção que promoveria melhor interação entre os materiais foi atingido. Para materiais processados por extrusão e conformados por injeção observou-se uma redução em propriedade mecânica, inferior, no entanto à apresentada pelos materiais processados no reômetro Haake. Uma explicação para tal diferença diz respeito à melhor homogeneização entre AR e PLA promovida durante o processo de extrusão, permitindo assim uma melhor dispersão da AR na matriz polimérica. Além disso, os materiais processados por extrusão apresentaram uma elevação no módulo de elasticidade para todos os compósitos quando comparados com o material de referência, sinalizando um resultado promissor haja vista que a incorporação de altos teores de AR na matriz polimérica não prejudicou as propriedades de $\sigma \times \mathcal{E}$, sendo assim um resultado bastante interessante no que diz respeito ao custo final do material.

O fato da adição da argila refratária, mesmo em maiores teores, não ter prejudicado as características do polímero é bastante positivo, e aliando-se ao fato de que, mesmo a AR estando na forma de particulado micrométrico, apenas sua adição à matriz polimérica foi capaz de promover auto extinção de chama de forma mais rápida nos compósitos produzidos do que a apresentada pelo material de referência (uma consequente melhoria em termos de flamabilidade) entende-se que o objetivo da pesquisa foi atingido de forma altamente satisfatória, de forma a reduzir o custo final do material bem como melhorar suas características de flamabilidade conforme observado pelos ensaios da UL 94.

A utilização da AR nesta pesquisa apresentou melhores resultados de flamabilidade do que os obtidos com o uso de montmorillonita - fato provavelmente associado à sua maior refratariedade e baixo índice de plasticidade, o que possibilitou maior compatibilidade entre cerâmica/polímero sem a retenção de água - diferentemente do que se vê na literatura, em que a questão da água retida na estrutura da montmorillonita pode também ser vista como positiva para a redução da propagação da chama e aliada à sua capacidade de esfoliação de suas camadas que possibilita uma melhor dispersão na matriz polimérica acaba fazendo com que esta argila seja amplamente utilizada nos estudos a respeito de retardância de chamas do PLA. Assim, a partir dos resultados obtidos, acredita-se que a refratariedade da argila contribua de maneira muito mais eficiente para a retardância de chama do que a

quantidade de água estrutural retida nas camadas argilosas, como proposto em alguns artigos.

Outra questão importante a ser salientada é que, como mencionado na justificativa deste projeto, a argila refratária aqui empregada não tem sido utilizada pela indústria, acumulando-se a céu aberto ou em galpões, já que ela é consequência da exploração de outros minérios de interesse. Assim, os resultados obtidos mostraram-se muito promissores sob o ponto de vista industrial, contribuindo também para a questão do passivo ambiental da indústria que a armazena, haja vista que essa pesquisa trouxe uma importante aplicação para tal argila, que é muito mais acessível e barata do que aquelas estudadas na maioria dos artigos envolvendo a produção de compósitos de PLA e cerâmica para aplicações de retardância de chamas; como exemplo, na literatura normalmente são encontrados artigos utilizando-se montmorillonita como material cerâmico para tal fim e normalmente essa argila passa por processos de modificação superficial na busca de melhor interface, o que encarece sua utilização, além do fato desta argila estar se tornando mais escassa devido à grande utilização em produtos de cerâmica tradicional, encarecendo ainda mais sua utilização.

REFERÊNCIAS

- ALVES, T. S. et al. Inflamabilidade de Nanocompósitos de Polipropileno/Argila Organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 24, n. 3, p. 307-313, 2014.
- 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 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 D256-10**: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. 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.
- AS'HABI, L. et al. Effect of clay type and polymer matrix on microstructure and tensile properties of PLA/LLDPE/clay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 130, n. 2, p. 749-758, apr. 2013.
- BOCZ, K. et al. Flax fibre reinforced PLA/TPS biocomposites flame retarded with multifunctional additive system. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v. 106, p. 63-73, aug. 2014.
- BOESEL, L. F.; GEUS, M. de; THÖNY-MEYER, L. Effect of PLA crystallization on the structure of biomimetic composites of PLA and clay. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 129, n. 3, p.1109-1116, 26 nov. 2012.
- BRANCO, P. M. **Minerais Argilosos**. CPRM Serviço Geológico do Brasil. 2014. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas---Rede-Ametista/Canal-Escola/Minerais-Argilosos-1255.html>>. Acesso em: 29 jun. 2018.
- 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.
- BUDINSKI, K. G.; BUDINSKI, M. K. **Engineering Materials: Properties and Selection**. 9th ed. New Jersey: Pearson Prentice Hall, 2010. 774 p.
- CAMPBELL, D; PETHRICK, R. A; WHITE, J. R. **Polymer characterization: physical techniques**. 2. ed Boca Raton, FL: CRC Press, 2000. viii, 481 p., il.

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.I.], v. 126, n. 3, p.987-997, 16 apr. 2012.

CHAPPLE, S.; ANANDJIWALA, R.; RAY, S. S. Mechanical, thermal, and fire properties of polylactide/starch blend/clay composites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S.I.], v. 113, n. 2, p.703-712, 8 nov. 2012.

CHAWLA, K. K. **Composite Materials: Science and Engineering**. New York: Springer, 1987.

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

CHOW, W. S.; TEOH, E. L. Flexible and flame resistant poly(lactic acid)/organomontmorillonite nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.I.], v. 132, n. 2, aug. 2014.

CHOW, W. S.; TEOH, E. L.; KARGER-KOCSIS, J. Flame retarded poly(lactic acid): A review. **Express Polymer Letters**, [S. I.], v. 12, n. 5, p. 396-417, 2018.

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

FALUDI, G. et al. PLA/lignocellulosic fiber composites: Particle characteristics, interfacial adhesion, and failure mechanism. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.I.], v. 131, n. 4, 21 sept. 2013.

FELIX, T. **Produção de compósitos e nanocompósitos de poliestireno de alto impacto com propriedades antichamas**. 2010. 98p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

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.I.], v. 39, n. 6, p.933-961, sept. 2008.

FUKUSHIMA, K. et al. Effect of expanded graphite/layered-silicate clay on thermal, mechanical and fire retardant properties of poly(lactic acid). **Polymer Degradation and Stability**, [S.I.], v. 95, n. 6, p.1063-1076, june 2010.

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

JAHNO, V. D. **Síntese e caracterização do poli (L-ácido láctico) para uso como biomaterial**. 2005. 94p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

JESSON, D. A.; WATTS, J. F. The Interface and Interphase in Polymer Matrix Composites: Effect on Mechanical Properties and Methods for Identification. **Polymer Reviews**, [S.l.], v. 52, n. 3, p.321-354, July 2012.

KAHL, C. et al. Advanced short fiber composites with hybrid reinforcement and selective fiber-matrix-adhesion based on polypropylene – Characterization of mechanical properties and fiber orientation using high-resolution X-ray tomography. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S.l.], v. 111, p.54-61, Aug. 2018.

KIM, Y. H. et al. Thermal, Mechanical, and Rheological Characterization of Polylactic Acid/Halloysite Nanotube Nanocomposites. **Journal of Macromolecular Science, Part B**, [S.l.], v. 55, n. 7, p.680-692, 16 May 2016.

KONTOU, E.; NIAOUNAKIS, M.; GEORGIOPOULOS, P. Comparative study of PLA nanocomposites reinforced with clay and silica nanofillers and their mixtures. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 122, n. 3, p.1519-1529, May 2011.

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.

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.

LIAO, F. et al. A novel efficient polymeric flame retardant for poly (lactic acid) (PLA): Synthesis and its effects on flame retardancy and crystallization of PLA. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v. 120, p. 251-261, Oct. 2015.

LIU, J. et al. The influence of multiple modified MMT on the thermal and fire behavior of poly (lactic acid) nanocomposites. **Polymers for Advanced Technologies**, [S.l.], v. 26, n. 6, p.626-634, 12 Mar. 2015.

LIU, R. et al. Effects of two types of clay on physical and mechanical properties of poly(lactic acid)/wood flour composites at various wood flour contents. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 127, n. 4, p. 2566-2573, May 2012.

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, abr./maio/jun. 2013.

MARTINS, P. A. **Uso de aditivos não tóxicos como retardantes de chama em ABS**. 2013. 152 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

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, Sept. 2008.

MURARIU, M. et al. New trends in polylactide (PLA)-based materials: "Green" PLA–Calcium sulfate (nano)composites tailored with flame retardant properties. **Polymer Degradation and Stability**, [S.I.], v. 95, n. 3, p.374-381, mar. 2010.

NAJAFI, N.; HEUZEY, M. C.; CARREAU, P. J. Polylactide (PLA)-clay nanocomposites prepared by melt compounding in the presence of a chain extender. **Composites Science and Technology**, [S.I.], v. 72, p. 608-615, mar. 2012.

NIEDDU, E. et al. Preparation and biodegradation of clay composites of PLA. **Reactive & Functional Polymers**, [S.I.], v. 69, p. 371-379, june 2009.

NUONA, A. et al. Starch/polylactide sustainable composites: Interface tailoring with graphene oxide. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S.I.], v. 69, p.247-254, fev. 2015.

OCK, H. G.; AHN, K. H.; LEE, S. J. Effect of electric field on polymer/clay nanocomposites depending on the affinities between the polymer and clay. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.I.], v. 133, n. 25, p.1-6, 16 mar. 2016.

PAUL, M. et al. New nanocomposite materials based on plasticized poly(l-lactide) and organo-modified montmorillonites: thermal and morphological study. **Polymer**, [S.I.], v. 44, n. 2, p.443-450, jan. 2003.

PLUTA, M. et al. Polylactide/Montmorillonite Nanocomposites and Microcomposites Prepared by Melt Blending: Structure and Some Physical Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.I.], v. 86, p.1497-1506, 2002.

PRAPRUDDIVONGS, C.; SOMBATSOMPOP, N.; JAYARAMAN, K. Effect of organoclay incorporation on mechanical, barrier and thermal properties and anti-bacterial performance of PLA and PLA composites with triclosan and wood flour. **Polymers and Polymers Composites**, [S.I.], v. 22, n. 7, p. 643-652, 2014.

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

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

SHESAN, O. J. et al. Fiber-Matrix Relationship for Composites Preparation. **Composites from Renewable and Sustainable Materials [working Title]**, [S.I.], 26 jul. 2019. IntechOpen. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.84753>.

STOCLET, G. et al. Elaboration of poly(lactic acid)/halloysite nanocomposites by means of water assisted extrusion: structure, mechanical properties and fire performance. **Rsc Adv.**, [S.I.], v. 4, n. 101, p.57553-57563, 2014.

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

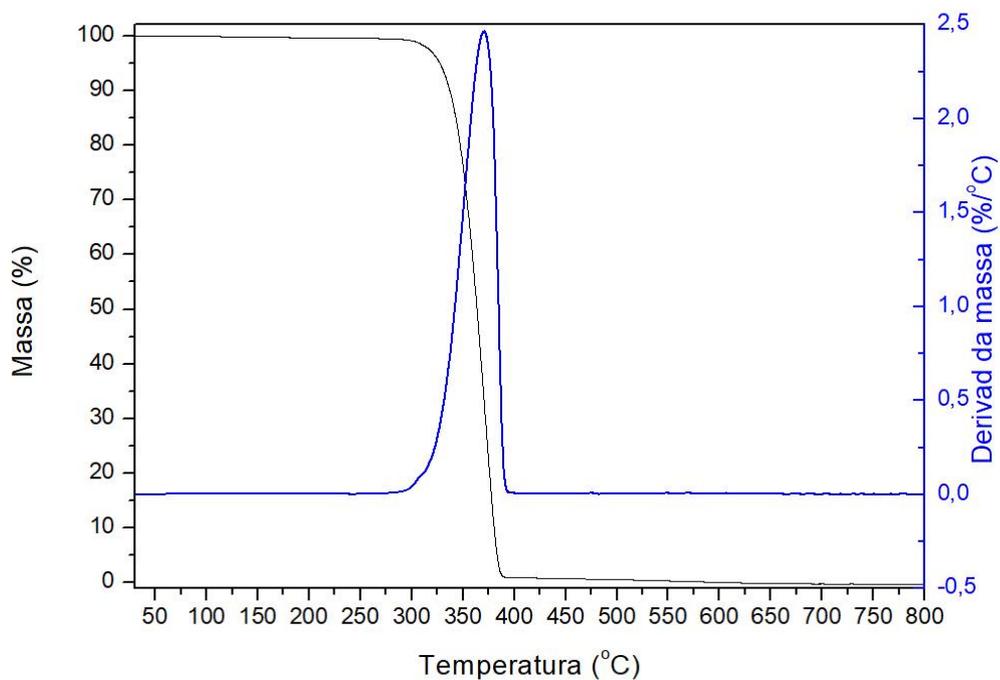
VICENZI, J.; KONZEN, C. R.; BERGMANN, C. P. Avaliação das propriedades de uma argila refratária aditivada com um rejeito industrial à base de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 43., 1999, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis, 1999.

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

YOUNG, R. J; LOVELL, P. A. **Introduction to polymers**. 3rd ed Boca Raton: CRC Press, 2011. xx, 668 p., il., grafs.

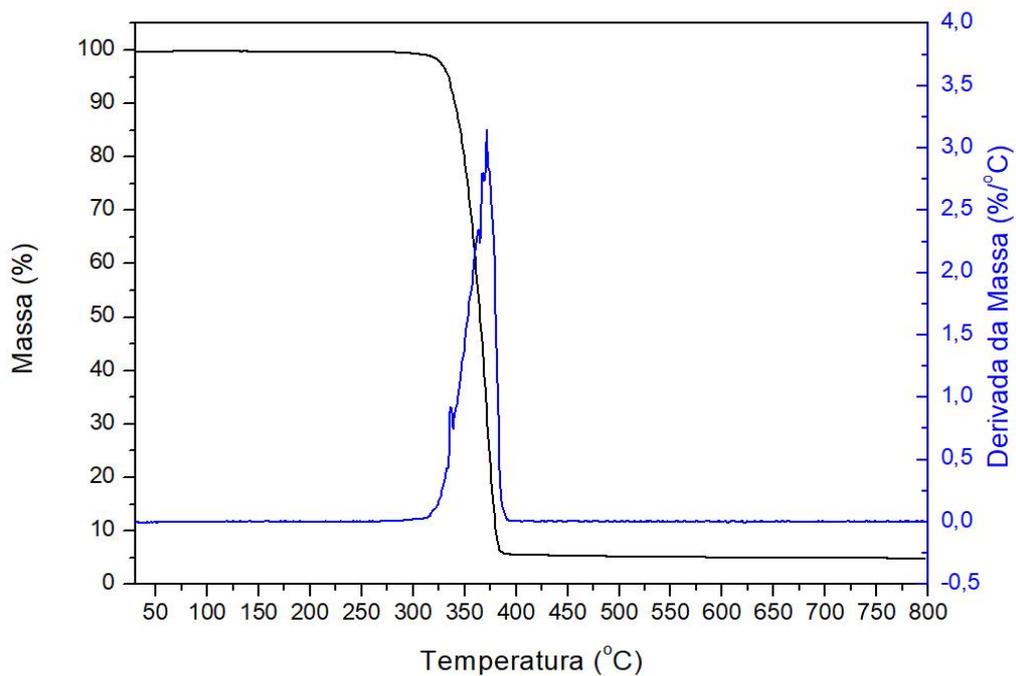
APÊNDICE A – Curvas Termogravimétricas e Curvas Termogravimétricas Derivadas para PLA e Compósitos PLA-AR

Figura 33 – Curvas TG e DTG para PLA



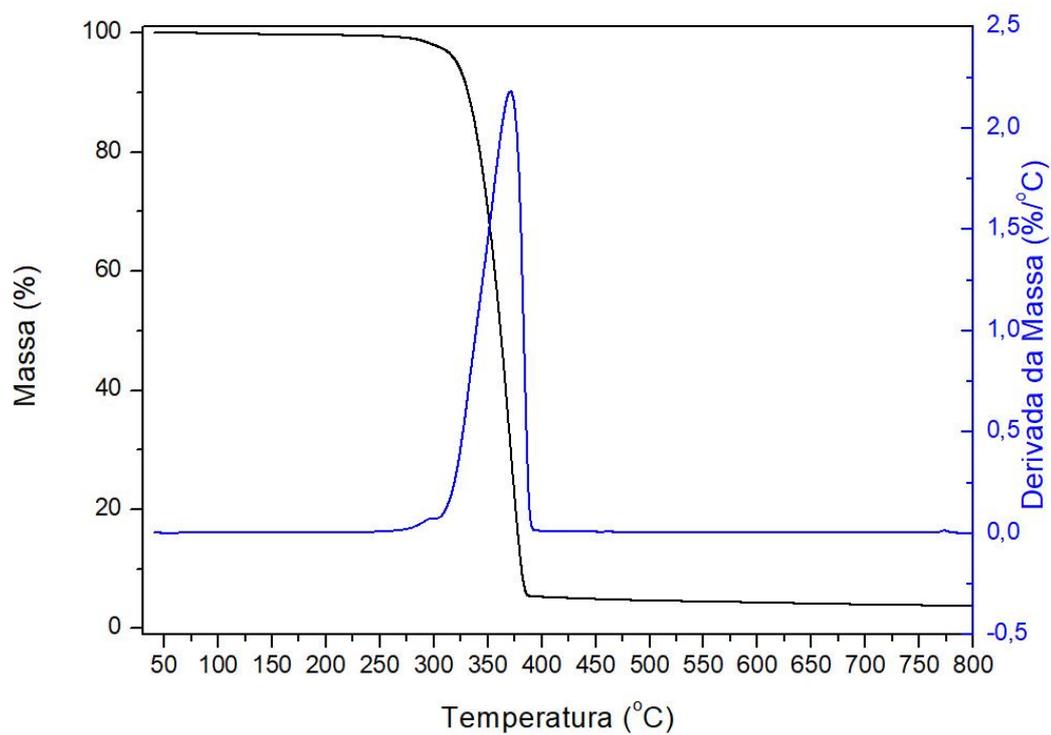
Fonte: Próprio autor.

Figura 34 – Curvas TG e DTG para PLA-2,5AR



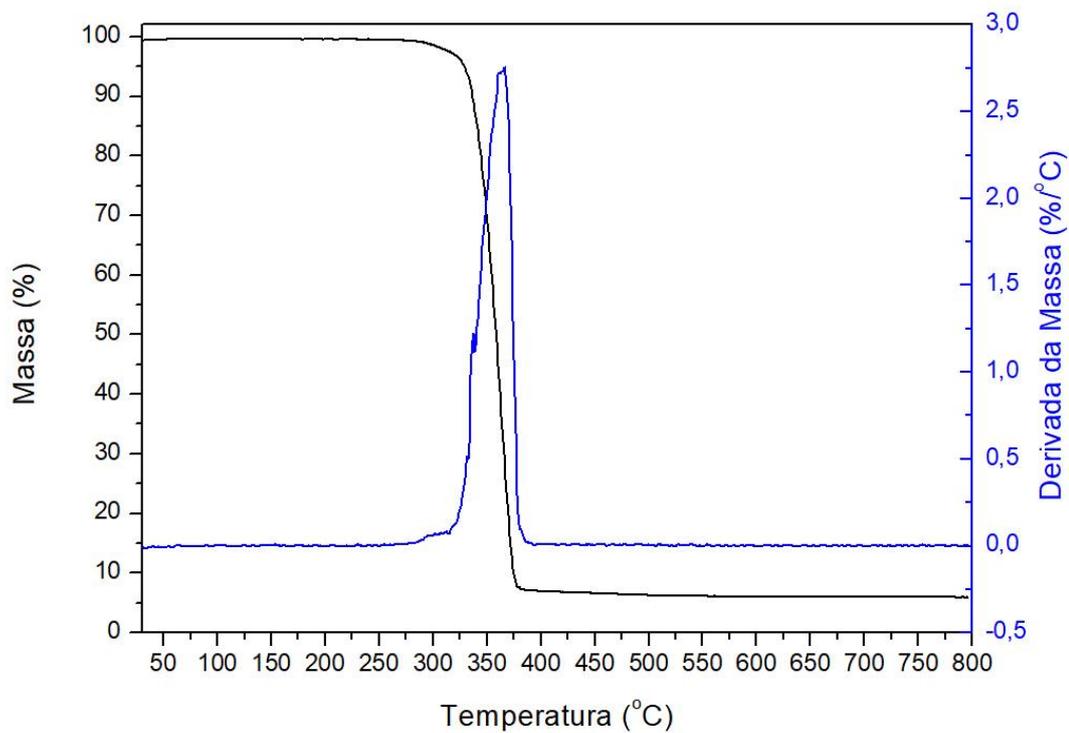
Fonte: Próprio autor.

Figura 35 – Curvas TG e DTG para PLA-5AR



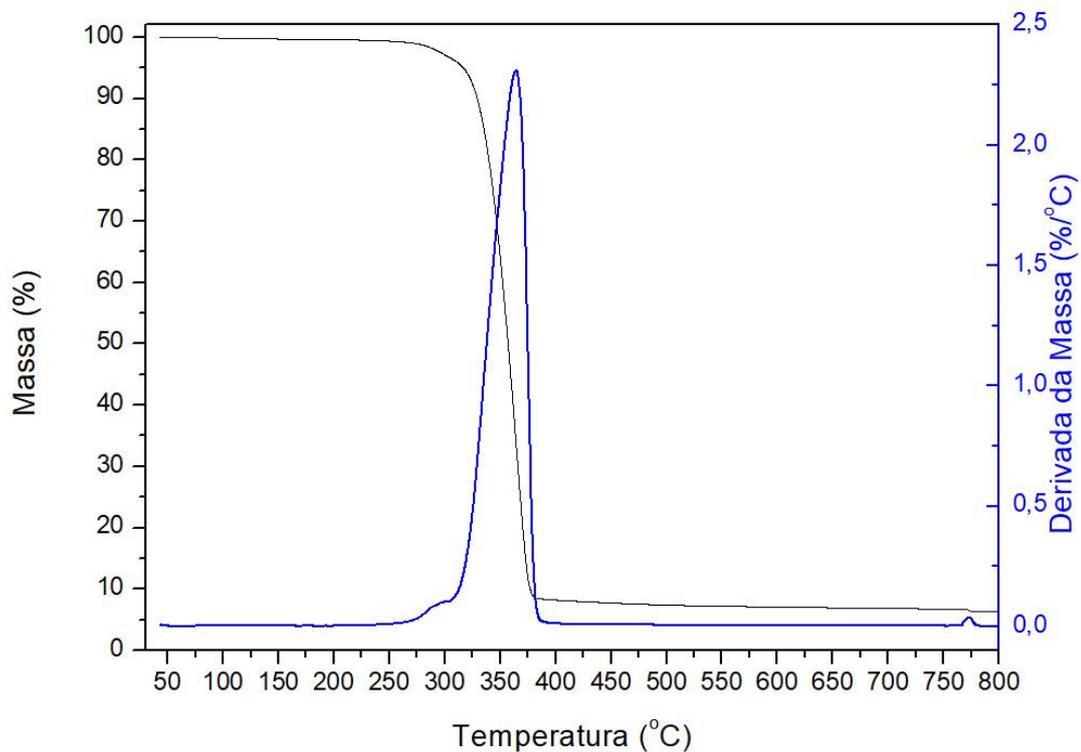
Fonte: Próprio autor.

Figura 36 – Curvas TG e DTG para PLA-7,5AR



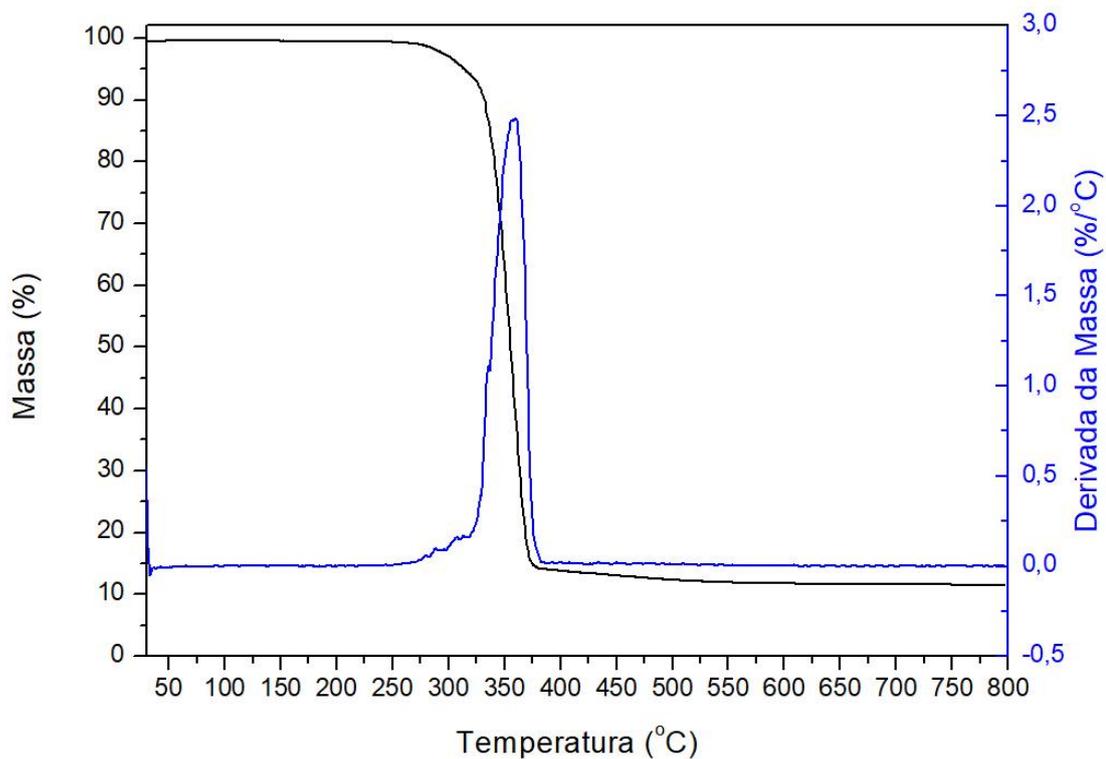
Fonte: Próprio autor.

Figura 37 – Curvas TG e DTG para PLA-10AR



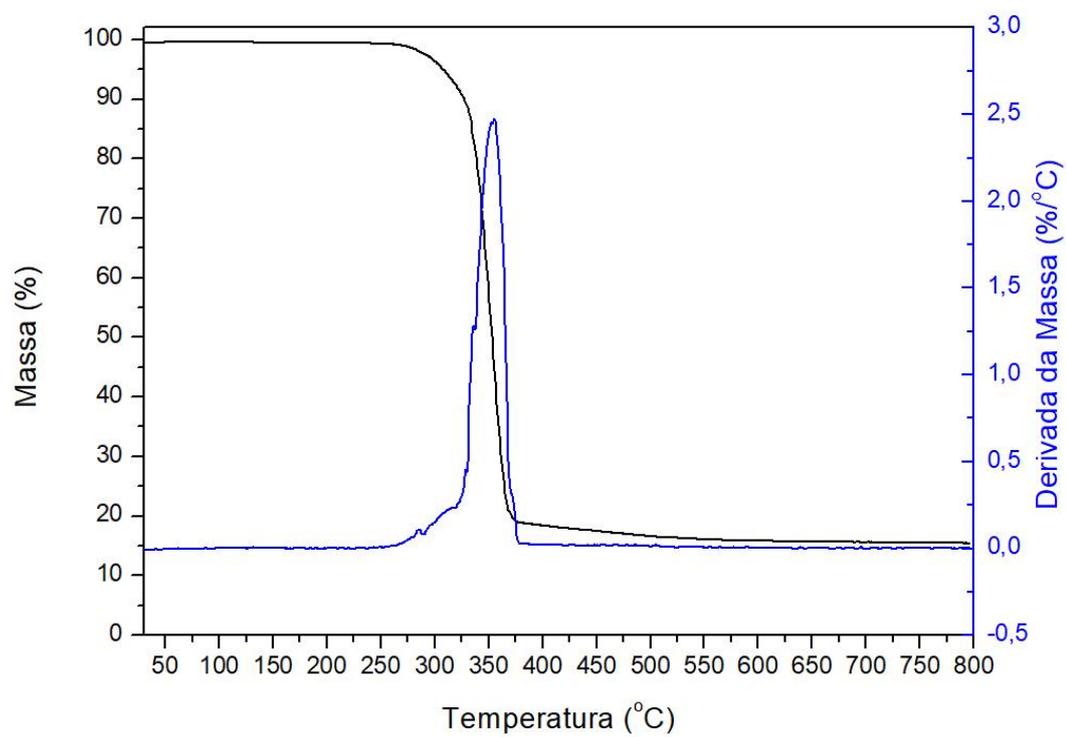
Fonte: Próprio autor.

Figura 38 – Curvas TG e DTG para PLA-15AR

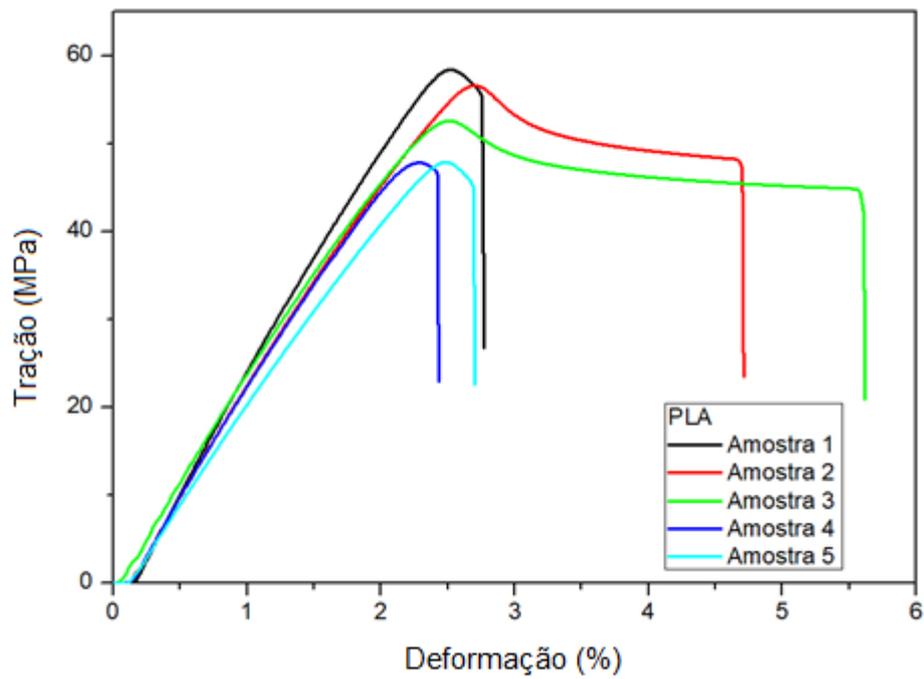


Fonte: Próprio autor.

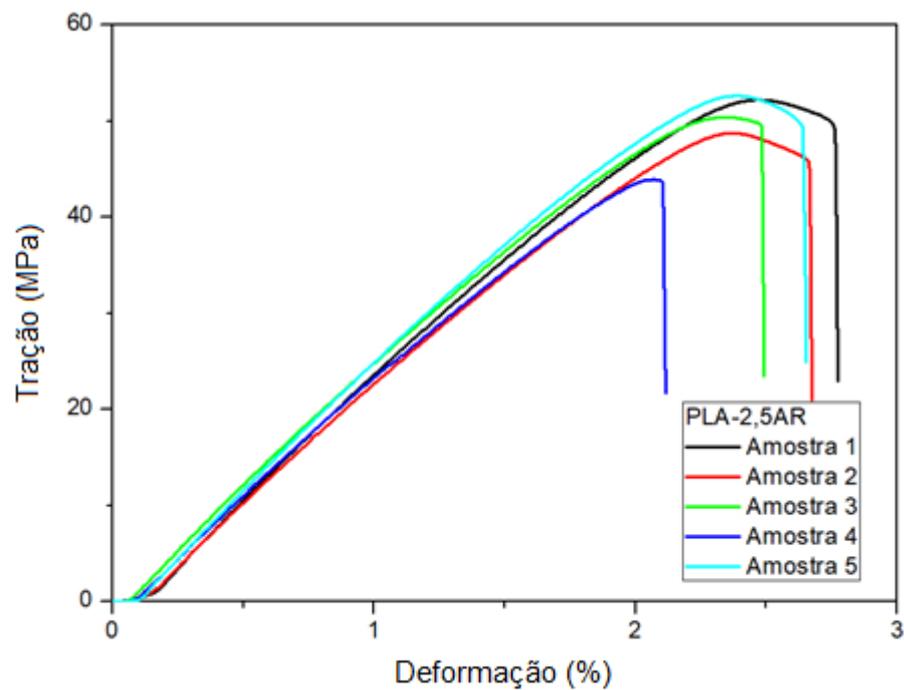
Figura 39 – Curvas TG e DTG para PLA-20AR



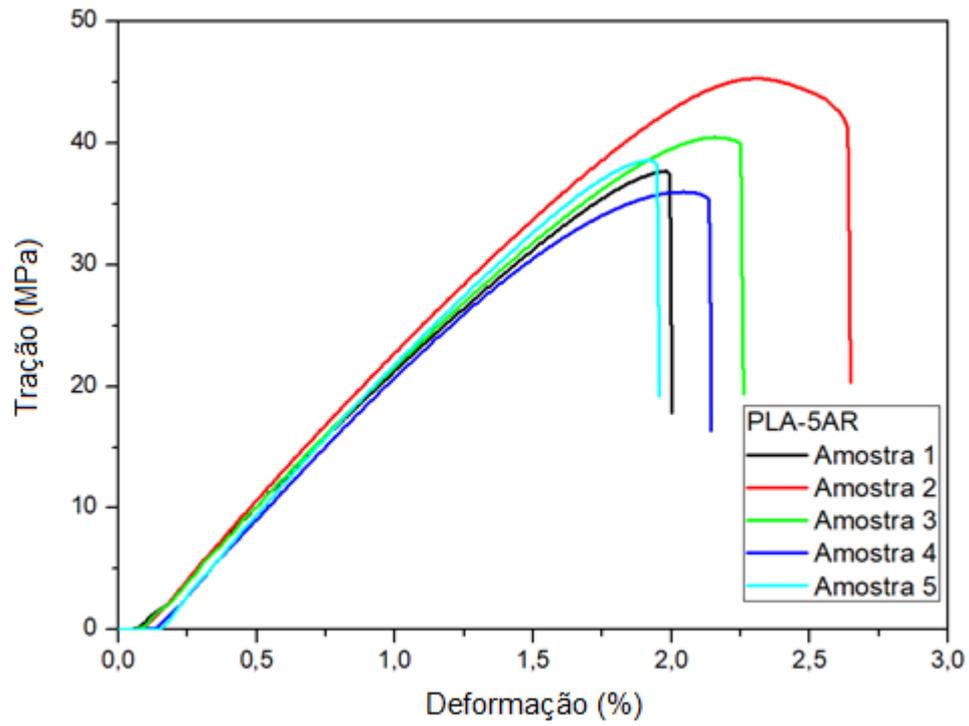
Fonte: Próprio autor.

APÊNDICE B – Curvas Tensão *versus* Deformação para PLA e CompósitosFigura 40 - Curvas $\sigma\varepsilon$ para PLA

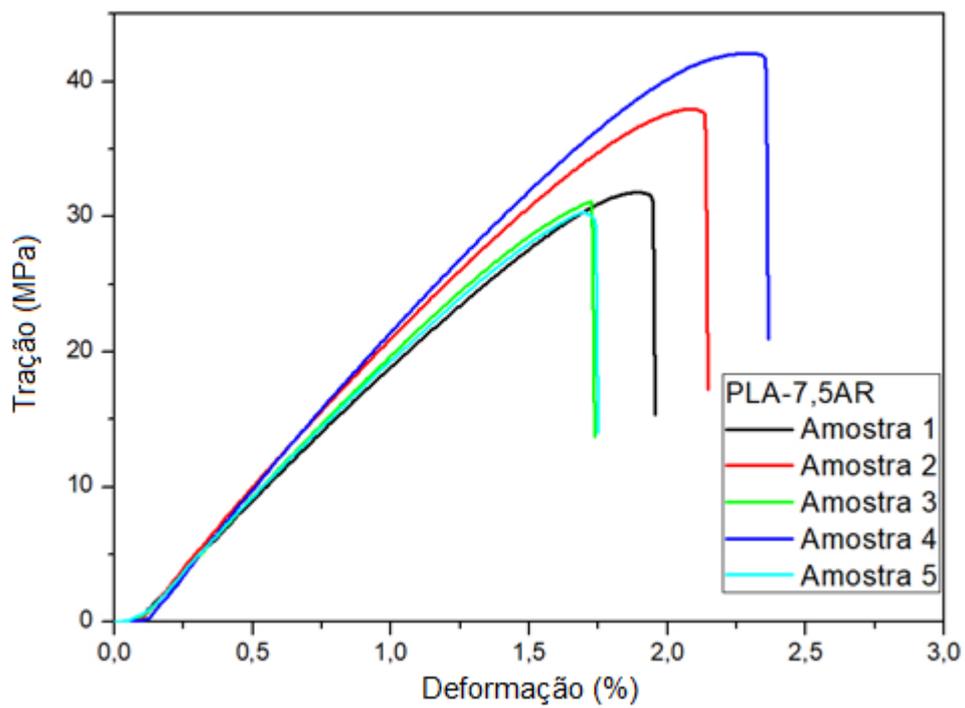
Fonte: Próprio autor.

Figura 41 - Curva $\sigma\varepsilon$ para PLA-2,5AR

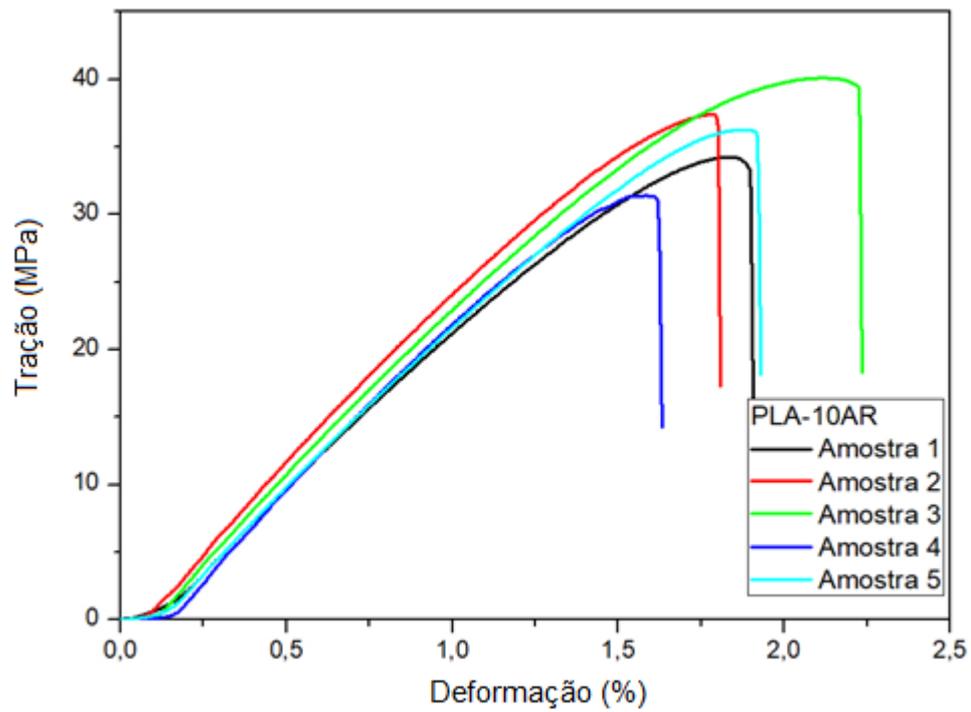
Fonte: Próprio autor.

Figura 42 - Curva $\sigma \times \varepsilon$ para PLA-5AR

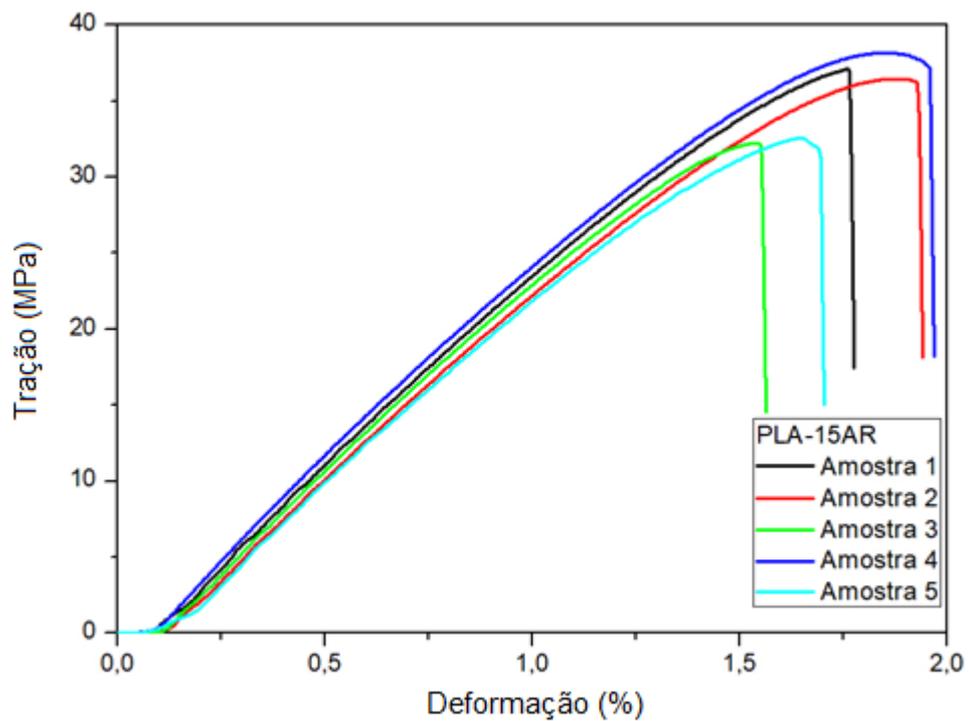
Fonte: Próprio autor.

Figura 43 - Curva $\sigma \times \varepsilon$ para PLA-7,5AR

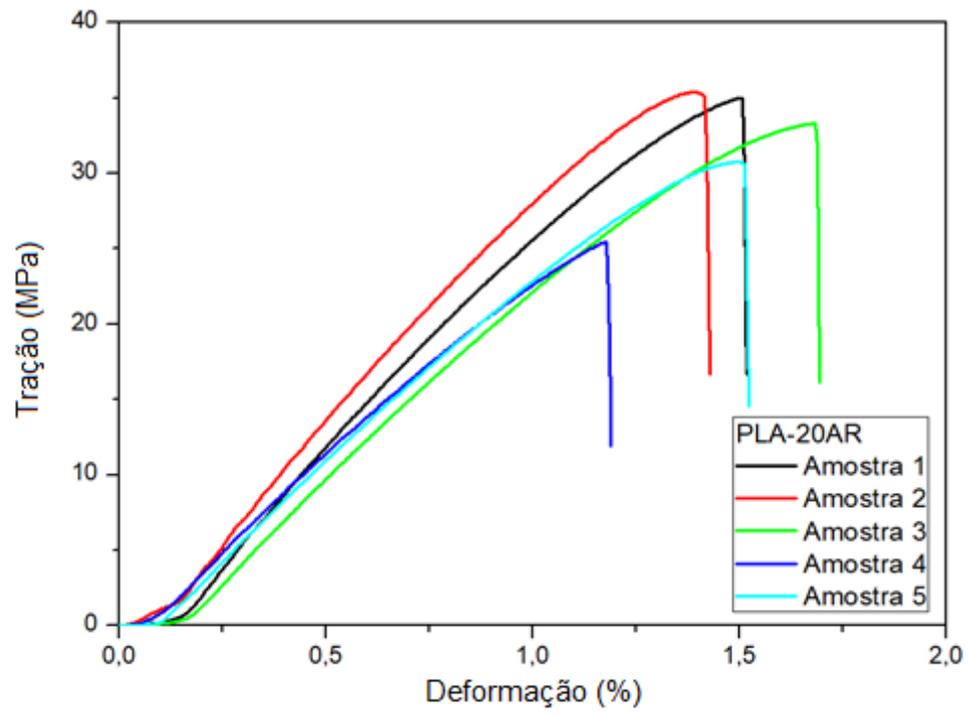
Fonte: Próprio autor.

Figura 44 - Curva $\sigma \times \epsilon$ para PLA-10AR

Fonte: Próprio autor.

Figura 45 - Curva $\sigma \times \epsilon$ para PLA-15AR

Fonte: Próprio autor.

Figura 46 - Curva $\sigma \times \epsilon$ para PLA-20AR

Fonte: Próprio autor.

APÊNDICE C – Resultados da Análise Estatística ANOVA

Figura 47 - Análise estatística ANOVA para escolha das composições com melhor desempenho mecânico

Descriptive Statistics				
	Sample Size	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
2,5AR	5	47,438	2,59296	1,15961
5AR	5	38,532	2,2362	1,00006
7,5AR	5	34,294	5,19703	2,32418
10AR	5	35,42	3,35438	1,50012
15AR	5	34,782	2,87049	1,28372
20AR	5	31,896	4,03364	1,8039

One Way ANOVA					
Overall ANOVA					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	5	760,33102	152,0662	12,24777	5,73363E-6
Error	24	297,97988	12,41583		
Total	29	1058,3109			

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
0,71844	0,09508	3,52361	37,06033

Means Comparisons									
Tukey Test									
		MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
PLA/5AR	PLA/2,5AR	-8,906	2,22853	5,65171	0,00625	0,05	1	-15,79646	-2,01554
PLA/7,5AR	PLA/2,5AR	-13,144	2,22853	8,34113	5,84446E-5	0,05	1	-20,03446	-6,25354
PLA/7,5AR	PLA/5AR	-4,238	2,22853	2,68942	0,42516	0,05	0	-11,12846	2,65246
PLA/10AR	PLA/2,5AR	-12,018	2,22853	7,62657	2,01837E-4	0,05	1	-18,90846	-5,12754
PLA/10AR	PLA/5AR	-3,112	2,22853	1,97486	0,72869	0,05	0	-10,00246	3,77846
PLA/10AR	PLA/7,5AR	1,126	2,22853	0,71455	0,99548	0,05	0	-5,76446	8,01646
PLA/15AR	PLA/2,5AR	-12,656	2,22853	8,03144	9,98259E-5	0,05	1	-19,54646	-5,76554
PLA/15AR	PLA/5AR	-3,75	2,22853	2,37973	0,5554	0,05	0	-10,64046	3,14046
PLA/15AR	PLA/7,5AR	0,488	2,22853	0,30968	0,99992	0,05	0	-6,40246	7,37846
PLA/15AR	PLA/10AR	-0,638	2,22853	0,40487	0,9997	0,05	0	-7,52846	6,25246
PLA/20AR	PLA/2,5AR	-15,542	2,22853	9,86289	4,43463E-6	0,05	1	-22,43246	-8,65154
PLA/20AR	PLA/5AR	-6,636	2,22853	4,21118	0,06375	0,05	0	-13,52646	0,25446
PLA/20AR	PLA/7,5AR	-2,398	2,22853	1,52176	0,88605	0,05	0	-9,28846	4,49246
PLA/20AR	PLA/10AR	-3,524	2,22853	2,23632	0,61787	0,05	0	-10,41446	3,36646
PLA/20AR	PLA/15AR	-2,886	2,22853	1,83144	0,78478	0,05	0	-9,77646	4,00446

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.

Homogeneity of Variance Test					
Levene's Test(Absolute Deviations)					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	5	21,57752	4,3155	2,00248	0,11461
Error	24	51,72203	2,15508		

At the 0,05 level, the population variations are not significantly different.

Fonte: Próprio autor.

Figura 48 - ANOVA para resistência à tração dos materiais injetados

Descriptive Statistics				
	Sample Size	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
PLA	5	53,41	0,78572	0,35138
2,5AR	5	50,908	0,84769	0,3791
10AR	5	46,53	0,9788	0,43773
15AR	5	47,51	1,63435	0,7309

One Way ANOVA					
Overall ANOVA					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	3	150,09762	50,03254	40,30762	1,09869E-7
Error	16	19,86028	1,24127		
Total	19	169,9579			

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
0,88315	0,02247	1,11412	49,5895

Means Comparisons									
Tukey Test									
		MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
PLA/2,5AR	PLA	-2,502	0,70463	5,02157	0,01276	0,05	1	-4,51793	-0,48607
PLA/10AR	PLA	-6,88	0,70463	13,80832	2,2383E-7	0,05	1	-8,89593	-4,86407
PLA/10AR	PLA/2,5AR	-4,378	0,70463	8,78675	6,66152E-5	0,05	1	-6,39393	-2,36207
PLA/15AR	PLA	-5,9	0,70463	11,84143	1,66115E-6	0,05	1	-7,91593	-3,88407
PLA/15AR	PLA/2,5AR	-3,398	0,70463	6,81986	9,70686E-4	0,05	1	-5,41393	-1,38207
PLA/15AR	PLA/10AR	0,98	0,70463	1,96688	0,52253	0,05	0	-1,03593	2,99593

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.

Homogeneity of Variance Test					
Levene's Test(Absolute Deviations)					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	3	1,0541	0,35137	0,73642	0,5455
Error	16	7,63404	0,47713		

At the 0.05 level, the population variations are not significantly different.

Fonte: Próprio autor.

Figura 49 - ANOVA para deformação sob tração dos materiais injetados

Descriptive Statistics				
	Sample Size	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
PLA	5	4,72	0,648	0,28979
2,5AR	5	3,992	0,87377	0,39076
10AR	5	4,362	0,88098	0,39398
15AR	5	2,698	0,44494	0,19898

One Way ANOVA					
Overall ANOVA					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	3	11,65858	3,88619	7,20513	0,00282
Error	16	8,62984	0,53936		
Total	19	20,28842			

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
0,57464	0,18626	0,73441	3,943

Means Comparisons									
Tukey Test									
		MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
PLA/2,5AR	PLA	-0,728	0,46448	2,21654	0,42352	0,05	0	-2,05688	0,60088
PLA/10AR	PLA	-0,358	0,46448	1,09	0,86644	0,05	0	-1,68688	0,97088
PLA/10AR	PLA/2,5AR	0,37	0,46448	1,12654	0,85495	0,05	0	-0,95888	1,69888
PLA/15AR	PLA	-2,022	0,46448	6,15637	0,0025	0,05	1	-3,35088	-0,69312
PLA/15AR	PLA/2,5AR	-1,294	0,46448	3,93983	0,05771	0,05	0	-2,62288	0,03488
PLA/15AR	PLA/10AR	-1,664	0,46448	5,06637	0,01197	0,05	1	-2,99288	-0,33512

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.

Homogeneity of Variance Test					
Levene's Test(Absolute Deviations)					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	3	0,27998	0,09333	0,43692	0,72962
Error	16	3,41763	0,2136		

At the 0.05 level, the population variations are not significantly different.

Fonte: Próprio autor.

Figura 50 - ANOVA para módulo de elasticidade dos materiais injetados

Descriptive Statistics				
	Sample Size	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
PLA	5	3,3654	0,07041	0,03149
2,5AR	5	3,618	0,10875	0,04863
10AR	5	3,8798	0,08817	0,03943
15AR	5	4,2062	0,05814	0,026

One Way ANOVA					
Overall ANOVA					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	3	1,94552	0,64851	92,85196	2,46841E-10
Error	16	0,11175	0,00698		
Total	19	2,05727			

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
0,94568	0,02218	0,08357	3,76735

Means Comparisons									
Tukey Test									
	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL	
2,5 PLA	0,2526	0,05286	6,7586	0,00106	0,05	1	0,10138	0,40382	
10 PLA	0,5144	0,05286	13,76336	2,52128E-6	0,05	1	0,36318	0,66562	
10 2,5	0,2618	0,05286	7,00476	7,48079E-4	0,05	1	0,11058	0,41302	
15 PLA	0,8408	0,05286	22,49657	0	0,05	1	0,68958	0,99202	
15 2,5	0,5882	0,05286	15,73797	0	0,05	1	0,43698	0,73942	
15 10	0,3264	0,05286	8,73321	7,14417E-5	0,05	1	0,17518	0,47762	

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.

Homogeneity of Variance Test					
Levene's Test(Absolute Deviations)					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	3	0,0046	0,00153	0,78648	0,51884
Error	16	0,03121	0,00195		

At the 0.05 level, the population variations are not significantly different.

Fonte: Próprio autor.

Figura 51 - ANOVA para resistência ao impacto dos materiais injetados

Descriptive Statistics				
	Sample Size	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
pla	10	26,82229	0,72011	0,22772
2,5AR	10	28,36383	0,97739	0,30908
10AR	10	28,20819	0,844	0,2669
15AR	10	28,18804	1,02163	0,32307

One Way ANOVA					
Overall ANOVA					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	3	15,54476	5,18159	6,41697	0,00135
Error	36	29,06934	0,80748		
Total	39	44,6141			

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
0,34843	0,03221	0,8986	27,89559

Means Comparisons									
Tukey Test									
	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL	
2,5 pla	1,54155	0,40187	5,42488	0,00262	0,05	1	0,45923	2,62386	
10 pla	1,3859	0,40187	4,87715	0,00758	0,05	1	0,30358	2,46822	
10 2,5	-0,15565	0,40187	0,54773	0,97995	0,05	0	-1,23796	0,92667	
15 pla	1,38575	0,40187	4,80624	0,00866	0,05	1	0,28344	2,44807	
15 2,5	-0,17579	0,40187	0,61864	0,97158	0,05	0	-1,25811	0,90652	
15 10	-0,02015	0,40187	0,0709	0,99995	0,05	0	-1,10246	1,06217	

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.

Homogeneity of Variance Test					
Levene's Test(Absolute Deviations)					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	3	0,29705	0,09902	0,29349	0,82982
Error	36	12,14531	0,33737		

At the 0.05 level, the population variations are not significantly different.

Fonte: Próprio autor.

Figura 52 - ANOVA para resistência à flexão dos materiais injetados

Descriptive Statistics				
	Sample Size	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
pla	5	101,688	0,94598	0,42305
2,5AR	5	102,782	1,71801	0,76832
10AR	5	98,154	1,94778	0,87107
15AR	5	97,724	0,52224	0,23355

One Way ANOVA					
Overall ANOVA					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	3	95,73242	31,91081	16,13083	4,28133E-5
Error	16	31,652	1,97825		
Total	19	127,38442			

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
0,75152	0,01405	1,4065	100,087

Means Comparisons									
Tukey Test									
	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL	
PLA/2,5AR PLA	1,094	0,88955	1,73925	0,6178	0,05	0	-1,45098	3,63898	
PLA/10AR PLA	-3,534	0,88955	5,61838	0,00541	0,05	1	-6,07898	-0,98902	
PLA/10AR PLA/2,5AR	-4,628	0,88955	7,35763	4,57015E-4	0,05	1	-7,17298	-2,08302	
PLA/15AR PLA	-3,964	0,88955	6,302	0,00203	0,05	1	-6,50898	-1,41902	
PLA/15AR PLA/2,5AR	-5,058	0,88955	8,04124	1,79234E-4	0,05	1	-7,60298	-2,51302	
PLA/15AR PLA/10AR	-0,43	0,88955	0,68362	0,96169	0,05	0	-2,97498	2,11498	

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.

Homogeneity of Variance Test					
Levene's Test(Absolute Deviations)					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	3	4,62361	1,5412	2,99775	0,06167
Error	16	8,22591	0,51412		

At the 0,05 level, the population variations are not significantly different.

Fonte: Próprio autor.

Figura 53 - ANOVA para módulo de flexão dos materiais injetados

Descriptive Statistics				
	Sample Size	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
pla	5	3,4242	0,06896	0,03084
2,5AR	5	3,8072	0,13471	0,06024
10AR	5	4,26	0,14106	0,06308
15AR	5	4,6084	0,09564	0,04277

One Way ANOVA					
Overall ANOVA					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	3	4,01989	1,33996	103,17887	1,11175E-10
Error	16	0,20779	0,01299		
Total	19	4,22768			

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
0,95085	0,02831	0,11396	4,02495

Means Comparisons									
Tukey Test									
	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL	
PLA/2,5AR PLA	0,383	0,07207	7,51506	3,67549E-4	0,05	1	0,1768	0,5892	
PLA/10AR PLA	0,8358	0,07207	16,39971	0	0,05	1	0,6296	1,042	
PLA/10AR PLA/2,5AR	0,4528	0,07207	8,88465	5,86437E-5	0,05	1	0,2466	0,659	
PLA/15AR PLA	1,1842	0,07207	23,23587	0	0,05	1	0,978	1,3904	
PLA/15AR PLA/2,5AR	0,8012	0,07207	15,72081	0	0,05	1	0,595	1,0074	
PLA/15AR PLA/10AR	0,3484	0,07207	6,83616	9,48601E-4	0,05	1	0,1422	0,5546	

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.

Homogeneity of Variance Test					
Levene's Test(Absolute Deviations)					
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	3	0,01082	0,00361	0,91355	0,45649
Error	16	0,06315	0,00395		

At the 0,05 level, the population variations are not significantly different.

Fonte: Próprio autor.