Priscila Alves Martins

Uso de aditivos não tóxicos como retardantes de chama em ABS

São Paulo
2013

Priscila Alves Martins

Uso de aditivos não tóxicos como retardantes de chama em ABS

Dissertação apresentada ao departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de mestre em Ciências no Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Área de concentração:
Engenharia de Materiais.

Orientador: Profº Dr.
Jorge Alberto Soares Tenório.

São Paulo
2013

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sobresponsabilidade única do autor e com anuência do orientador.

São Paulo, 11 de Julho de 2013.

_____

Assinatura do autor

_____

Assinatura do orientador

Martins, Priscila
Uso de aditivos não tóxicos como retardantes de chama em ABS / P. Martins. --São Paulo, 2013.
152 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Polímeros (Materiais) 2.Materiais compósitos poliméricos I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Aos meus amados pais:
Terezinha e Juvenal.

As minhas queridas e amadas irmãs:
Patrícia, Karina e Adriana.

E minha amadíssima sobrinha:
Melissa.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por seu tão grande amor por mim, pela realização deste trabalho e durante minha vida pela sua presença constante!

Ao meu orientador, o Profº Dr. Jorge Alberto Soares Tenório, por ter me acolhido no Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Metalurgia extrativa (LAREX), um grupo que se destaca pela excelência em suas pesquisas. Pelo apoio durante todo o meu mestrado.

À Profª Dra Ticiane Sanches Valera, pelo acolhimento no Laboratório de Análises e Processamento de Polímeros (LabPol), que se destaca pelas pesquisas de alto nível desenvolvidas na área de polímeros. Por sua dedicação, apoio e conversas ao longo desse trabalho.

À minha família pelo amor e apoio constantes!

Às minhas amigas Tatiana e a Natália, pela amizade, pelas conversas, pela ajuda em tantos momentos, em especial pelas ocasiões divertidas e de alegria durante o mestrado.

À Leice do laboratório de polímeros, pela revisão do meu trabalho, pelas conversas e a ajuda em tantos momentos durante o mestrado.

Aos amigos e colegas do LAREX: ao Denis, ao Eduardo, ao Victor, ao Girley, ao Filipe, ao Vicente, ao Hugo, a Adriana, a Luciana, a Daniela, o Kameoka, a Viviane, a Flavia, a Solange e demais alunos do grupo pela companhia, ajuda e momentos de distração.

Aos amigos e colegas do laboratório de Polímeros: a Camila, ao Pedro, ao Fabio, ao Vitor, ao Douglas, e em especial ao Kléber pela companhia e ajuda em diversas fases dos experimentos, especialmente para o processamento dos compósitos.

Ao Veríssimo, ao Rubens e ao Danilo, técnicos da Escola Politécnica. A Juliana e a Célia do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), ao Rogério e ao Arnaldo da Universidade Federal do ABC (UFABC) pelo apoio e ajuda no desenvolvimento das análises.

Aos meus amigos de outros laboratórios e a todas as pessoas envolvidas direta ou indiretamente nesse trabalho.

À Universidade de São Paulo, a Escola Politécnica, e prioritariamente ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT), pela disposição do espaço físico e equipamentos para a realização deste trabalho.

À todos os funcionários pelo o auxílio em diferentes momentos.

As empresas que forneceram material para realização desta pesquisa: a Alcoa, Activas, Chemtra, Cristal global, Algicor, Sulóxidos, Evonik Degussa, Southern Clay Products, Dishman e Clariant.

À CAPES pelo financiamento desse estudo, através da bolsa de mestrado.

"Se o Senhor não edificar a casa, em vão trabalham os que a edificam; se o Senhor não guardar a cidade em vão vigia a sentinela."

Salmos 127.1

O homem trabalha e Deus abençoa a obra de suas mãos.

RESUMO

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

Os retardantes de chama são usados em diversos produtos, especialmente na indústria de eletroeletrônico. A irrevogável finalidade dos retardantes é proteger a vida das pessoas, reduzindo ferimentos e a destruição de propriedades. Contudo, devido à percepção dos riscos ambientais e toxicológicos presentes nas composições comerciais halogenadas e tóxicas, o seu uso está sendo proibido. Apesar da comum comercialização, novas pesquisas têm se desenvolvido visando à substituição destes retardantes, acompanhando medidas legais. Este trabalho visa estudar uma alternativa de aditivo retardante de chama livre de halogênio, tendo como matriz polimérica o copolímero de ABS, combinando aditivos: argila organofílica Cloisite 20A, argila Cloisite Na^+ tratada com sal quaternário de fosfônio, polifosfato de amônio, melamina, partículas micrométricas e nanométricas de hidróxido de alumínio, dióxido de titânio e sílica formando assim um compósito. Para a caracterização foram realizados ensaios de térmicos de TGA e DSC, ensaios mecânicos de resistência à tração e resistência ao impacto Izod sem entalhe, avaliação da morfologia através de MEV e MEV-FEG, análise de difração de Raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho acoplado ao acessório de reflexão atenuada (FTIR-ATR), ensaios de retardância à chama com base na norma ASTM D635-10 e norma UL 94. Por meio dos resultados foi possível observar efeitos da adição dos aditivos na obtenção de compósitos de ABS com aditivos retardante de chama inertes, que atingiram classificação V-0 e V-2 na Ul 94, com redução da velocidade propagação da chama entre 18% e 80% conforme a ASTM D635.

Palavras-chave: ABS, aditivos retardantes de chama não halogenados, nanocompósitos, compósitos.

ABSTRACT

MARTINS, P. M. **Use of additives no toxic with flame retardant at ABS.** 2013. Thesis (Master) – Department of Metallurgical and Materials Engineering, Polytechnic School, University of São Paulo, São Paulo, 2013.

The flame retardant are used in several products, specialty for electrical and electronics industry. The irrevocable finality from flame retardant is fires protection to help safeguard of people, reduce injury and reduce destruction of property. However, due the perception of environmental risk and toxicity in composites commercial with halogen and toxic, it has been prohibited. Despite the common commercialization news researches has been developing to substitute this flame retardant, together accompany the new position of law. This work wanted to study an alternative of additive free halogen flame retardant, with polymer matrix the ABS copolymer, combinations the additive: organoclay Cloisite 20A, organoclay Cloisite Na^+ treated with quaternary phosphonium salt, ammonium polyphosphate, melamine, micrometric and nanometric particles of aluminum hydroxide, titanium dioxide and silica forming that a composite. To characterization was doing thermal test of TGA and DSC, mechanical test of tensile and impact Izod strength, morphologia available through of MEV and MEV-FEG, X-ray diffraction analysis(XRD), infrared spectroscopy with attenuated total reflectance accessory (FTIR-ATR), flame retardant test based the ASTM D635-10 norm and UL 94 norm. Although the result was possible to observe effects about the addition the additive to obtain the ABS composite with inert flame retardant additives, that achieved V-0 and V-2 on the Ul 94, with reduction of linear burning rate between 18% to 80% from ASTM D635.

Keywords: ABS, halogen free flame retardance additives, nanocomposites, composites.

Sumário

1. Introdução 14
2. Introdução Teórica 15
2.1. Equipamentos Elétricos e Eletrônicos 15
2.2. Acrilonitrila Butadieno Estireno – ABS 16
2.3. Argila 18
2.4. Compósito 21
2.5. Nanocompósito 22
2.6. Retardância à chama 26
2.6.1. Combustão em Polímeros 29
2.6.2. Funcionamento dos Retardantes de chama 30
2.6.3. Testes de Inflamabilidade 32
2.6.3.1. Taxa de Combustão 32
2.6.3.2. Norma Ul94 34
2.6.3.3 Índice Limite de Oxigênio (LOI) 36
2.6.3.4. Calorímetro de cone 37
2.6.4. Retardantes de chama convencionais para ABS 39
2.6.5. Retardantes de chama não tóxicos 40
3. Objetivos 62
4. Metodologia 63
4.1. Materiais 63
4.1.1. Copolímero de ABS 63
4.1.2. Argilas 64
4.1.3. Sal quaternário 65
4.1.4. Aditivos Retardantes de chama 65
4.2. Métodos 70
4.2.1. Preparação das Amostras – Primeira Etapa 71
4.2.2. Obtenção dos Compósitos – Primeira Etapa 72
4.2.3. Obtenção da Argila Montmorilonita Cloisite Sódica – Segunda Etapa 74
4.2.4. Preparação das Amostras – Segunda Etapa 76
4.2.5. Obtenção dos Compósitos – Segunda Etapa 78
4.2.6. Caracterização dos Compósitos 81
5. Resultados e Discussão 88
5.1 Primeira Etapa 88

5.1.1 Morfologia 89
5.1.2 Análise de Difração de Raios-X 94
5.1.3 Ensaios de Resistência ao Impacto Izod sem Entalhe 96
5.1.4 Ensaio de Resistência à Tração 97
5.1.5. Ensaio de TGA 100
5.1.6 Ensaio de DSC 105
5.1.7 Ensaio de Retardância à chama 105
5.2 Segunda Etapa 108
5.2.1. Ensaios de Retardância à chama 108
5.2.2 Morfologia 113
5.2.3. Análise de Difração de Raios-X 124
5.2.4. Análise de IFTR-ATR 128
5.2.5. Ensaio de Resistência ao Impacto Izod sem Entalhe 131
5.2.7. Ensaio de TGA 139
6. Conclusão 144
Referência bibliográfica 146

Lista de Figuras

Figura 1: Obtenção de ABS por polimerização enxertado (Modificado). Fonte: (http://www.textoscientificos.com/polimeros/abs) 17
Figura 2: Estrutura cristalina de uma esmectita em vista estereoscópica (Carastan, 2007). 18
Figura 3: Partículas de Montmorilonita. 19
Figura 4: Esquema de troca de cátions em argila (Paiva et al, 2008)..... 20
Figura 5: Micrografia de partículas de argila..... 20
Figura 6: Comparação entre o mundo macroscópico e o mundo nanométrico. (Fonte: www.braskem.com.br)..... 22
Figura 7: Tipos de nanocargas. (Fonte: www.braskem.com.br). 23
Figura 8: A primeira ilustração mostra a estrutura intercalada, a segunda a estrutura intercalada e flocada, e por fim, a terceira apresenta a estrutura esfoliada (Jtong, 2006)..... 24
Figura 9: Combustão de um computador sem retardante de chama. (Fonte: http://7comnews.blogspot.com.br/2010/03/mitos-e-verdades-sobre-tecnologia.html). 26
Figura 10: Trisbromoneopentylphosphate que é utilizado no copolímero de ABS. 27
Figura 11: 1,2- Bis (pentabromofenílico) etano um retardante de chama comumente comercializado. 27
Figura 12: Locais onde foram encontrados resíduos de retardantes de chama halogenados. Fonte: (Poeira), (Poeira doméstica), (Manteiga de amendoin), (Rio Hudson), (Peixe) e (Crianças e brinquedos) - Montagem de várias imagens. 28
Figura 13: Etapas de propagação da chama (Loughbrough, R., 1991)..... 30
Figura 14: Aparato para o ensaio da norma ASTM D635 visto de frente (ASTM D635-10, 2010)..... 33
Figura 15: Aparato para o teste da UL 94 (Norma UL94, 2000)..... 34
Figura 16: Aparato do teste de LOI (Kiliaris e Papspyrides, 2010). 36
Figura 17: Esquema de um calorímetro de cone (Fonte-adaptado: www.thefullwiki.org). 37
Figura 18: Esquema da estrutura química do APP de fase I..... 68
Figura 19: Esquema da estrutura química do APP de fase II. 68
Figura 20: Estrutura química da Melamina..... 70
Figura 21: Fluxograma do processamento..... 74
Figura 22: Fluxograma do processamento da segunda etapa. 80
Figura 23: Ensaio de Retardância à chama, baseado na ASTM D635. 86
Figura 24: Ensaio de Retardância à chama, baseado na Norma UL 94..... 87
Figura 25: Micrografia do ABS..... 89
Figura 26: Micrografia da amostra ABS/AO/ATH..... 90
Figura 27: Micrografia da amostra ABS/AO/ATH/MMT..... 91
Figura 28: Micrografia da amostra ABS/AO/TiO_2/MMT..... 92
Figura 29: Micrografia da amostra ABS/ AO/TiO_2/MMT, com ampliação de 10.000X. 93
Figura 30: Curva de difração de Raios-X da argila Cloisite 20A..... 94
Figura 31: A curva de difração de Raios-X dos compósitos com argila..... 95
Figura 32: Ensaio de resistência ao impacto Izod sem entalhe. 96
Figura 33: Módulo de elasticidade..... 97
Figura 34: Alongamento na ruptura..... 98
Figura 35: Resistência à tração..... 99

Figura 36: DTG da amostra de ABS. 101
Figura 37: DTG da amostra de ABS/AO/ATH. 101
Figura 38: DTG da amostra de ABS/AO/TiO_2/MMT. 103
Figura 39: Resíduo pós-queima ensaio de retardância à chama. 106
Figura 40: Micrografia da composição ABS/APP/MEL/OMMT processada uma vez. 115
Figura 41: Micrografia da composição ABS/APP/MEL/OMMT processada uma vez com ampliação de 25.000x. 116
Figura 42: Micrografia da composição ABS/APP/MEL/OMMT processada duas vezes. 117
Figura 43: Micrografia da composição ABS/APP/MEL/SIL processada uma vez. 118
Figura 44: Micrografia da composição ABS/APP/MEL/SIL processada uma vez com ampliação de 20.000x. 119
Figura 45: Micrografia da composição ABS/APP/MEL/SIL processada duas vezes. 120
Figura 46: Micrografia da composição ABS/APP/MEL/SIL processada duas vezes com ampliação de 25.000x. 121
Figura 47: Micrografia da composição ABS/DECA/AO processada uma vez com ampliação de 5.000x. 122
Figura 48: Micrografia da composição ABS/DECA/AO processada uma vez com ampliação de 25.000x. 122
Figura 49: Micrografia do polifosfato de amônio. 124
Figura 50: Curvas de difração de Raios-X das argilas. 125
Figura 51: A curva de difração de Raios-X dos compósitos com argila. 126
Figura 52: Espectroscopia de Infravermelho para o compósito ABS/APP/MEL/SIL. 129
Figura 53: Espectroscopia do infravermelho com destaque para a região do pico de ligação PH. 129
Figura 54: Ensaio de resistência ao Impacto Izod pelo Método A. 131
Figura 55: Ensaio de resistência ao Impacto Izod pelo Método B. 132
Figura 56: Módulo de elasticidade para as amostras processadas uma vez. 133
Figura 57: Módulo de elasticidade para as amostras processadas duas vezes. 134
Figura 58: Alongamento na ruptura processada uma vez. 136
Figura 59: Alongamento na ruptura processada duas vezes. 136
Figura 60: Resistência à tração pelo Método A. 137
Figura 61: Resistência à tração pelo Método B. 138
Figura 62: Análise de DTG do ABS e a amostra ABS/APP/MEL/OMMT obtida pelo método A e B. 140
Figura 63: DTG da composição ABS/APP/MEL/SIL amostra A, B e o ABS. 141
Figura 64: DTG do ABS e amostra comercial processada uma e duas vezes. 142

Lista de Tabelas

Tabela 1: Composições possíveis para o copolímero de ABS (Wiebeck e Harada, 2005)..... 16
Tabela 2: Propriedades copolímero de ABS. Fonte: Modificado - (Wiebeck e Harada, 2005) e (BPF UK, 2012). 17
Tabela 3: Critérios de avaliação do teste de queima vertical da Norma UL94. 35
Tabela 4: Formulação 1 do ABS para atingir V-0 (Chemtra). 39
Tabela 5: Formulação 2 do ABS para atingir V-0 (Chemtra). 39
Tabela 6: Formulação 3 do ABS para atingir V-0 (Chemtra). 40
Tabela 7: Retardantes de chama livre de halogênio usado em ABS. 44
Tabela 8: Trabalhos com o polifosfato de amônio..... 46
Tabela 9: Trabalhos que utilizaram retardantes de chama a base fósforo..... 50
Tabela 10: Trabalho com o uso de argila e ensaios de chama. 58
Tabela 11: Principais propriedades do ABS GA 800 (Ficha técnica fornecida pela Activas). 64
Tabela 12: Características das argilas Montmorilonita. 64
Tabela 13: Estrutura química do sal quaternário de fosfônio..... 65
Tabela 14. Composição das amostras – primeira etapa. 72
Tabela 15: Composição das amostras - segunda etapa. 77
Tabela 16: Análise de EDS para amostra ABS/AO/ATH. 90
Tabela 17: Análise de EDS para a amostra ABS/AO/ATH/MMT..... 91
Tabela 18: Análise de EDS para a amostra ABS/AO/TiO_2/MMT..... 92
Tabela 19: Espaçamento basal das argilas e os compósitos da primeira etapa. 95
Tabela 20: Temperaturas de degradação térmica dos nanocompósitos, conforme o T_{onset}, T_{pico} e T_{offset}. 103
Tabela 21: Temperaturas de decomposição dos nanocompósitos a 10% e 50% de perda de massa. 104
Tabela 22: Análise Termogravimétrica dos nanocompósitos. 105
Tabela 23. Ensaio de Retardância à chama. 106
Tabela 24: Ensaio de Retardância à chama pela ASTM D635. 109
Tabela 25: Ensaio de Retardância à chama pela norma UL94. 112
Tabela 26: Fórmula química e elementos dos componentes. 114
Tabela 27: Análise de EDS para composição ABS/APP/MEL/OMMT processada uma vez..... 115
Tabela 28: Análise de EDS para composição ABS/APP/MEL/SIL processada uma vez. 118
Tabela 29: Análise de EDS para composição ABS/APP/MEL/SIL processada duas vezes. 121
Tabela 30: Análise de EDS da composição ABS/DECA/AO processada uma vez..... 123
Tabela 31: Espaçamento basal das amostras da segunda etapa. 127
Tabela 32: Comparação da intensidade dos picos de fósforo, com a ligação PH. 130
Tabela 33: Temperatura de decomposição dos compósitos obtidos. 140
Tabela 34: Temperaturas de decomposição dos compósitos a 10% e 50% de perda de massa. 141
Tabela 35: Temperatura de decomposição da amostra comercial ABS/DECA/AO..... 142

1. Introdução

Diversos produtos que permeiam o cotidiano das pessoas possuem aditivos retardantes de chama, sendo esta uma forma de proteger e garantir a segurança, pois atuam na diminuição da propagação do fogo em casos de incêndios, evitando mortes e perda de propriedades (Dawson e Landry, 2005; 2007). Este trabalho aborda a problemática dos retardantes de chama halogenados e tóxicos, e pretende propor soluções inovadoras desenvolvida dentro do Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Metalurgia Extrativa (LAREX) e do Laboratório de Análise e Processamento de Polímeros (LabPol), no Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais (PMT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP).

Os retardantes de chama convencionais apresentam em suas composições componentes halogenados com bromo, estes materiais são tóxicos e podem ser um risco para a saúde humana e para o meio ambiente. Durante o processamento de materiais poliméricos eles são incorporados, entretanto estudos recentes mostram que eles permanecem na natureza por um período indeterminando, podendo ser encontrados em rios, lagos, na pele humana, na pele de animais e até mesmo em brinquedos infantis (Ali *et al*., 2011; Skinner, 2011; Takigami *et al.*, 2009). Esses componentes bromados halogenados são bioacumulativos e estão associados a diversas doenças, que podem conduzir a morte (Schecter et al, 2012).

Diante desse cenário, a preocupação com a saúde das pessoas e a natureza, fez com que os retardantes de chama halogenados recebessem severas críticas. Na Europa foi criada uma legislação que restringe o seu uso, a diretiva RoHS (Diretiva, 2003).

Pesquisadores do mundo têm se empenhando no estudo e desenvolvimento de materiais alternativos não tóxicos e eficientes retardantes de chama, buscando desenvolver novas formulações de aditivos retardantes de chama para manter a qualidade dos produtos e principalmente proteger a saúde das pessoas. Por meio do desenvolvimento de novos materiais, como compósitos e nanocompósitos. Neste trabalho é proposta a preparação de materiais compósitos, tendo como matriz polimérica o copolímero grafitizado de ABS.

2. Introdução Teórica

Neste capítulo são apresentadas definições referentes aos materiais em estudo. Inicialmente tem-se uma revisão bibliográfica sobre os equipamentos eletroeletrônicos, tendo em foco os materiais poliméricos que normalmente compõem a carcaça dos equipamentos, avaliando respectivos cuidados relacionados ao fogo. A revisão da literatura contempla itens sobre o copolímero ABS, argilas, compósitos, nanocompósitos, combustão em polímeros, retardância à chama, testes de inflamabilidade, retardantes de chama convencionais para o ABS e retardantes de chama não halogenados.

2.1. Equipamentos Elétricos e Eletrônicos

Os equipamentos elétricos e eletrônicos permeiam a vida das pessoas. Alguns desses equipamentos são: monitores LCD de computador, televisores, rádios, telefones fixos e móveis. A indústria de elétricos e eletrônicos atua com crescimento ascendente, de acordo com a ABINEE – Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica atingiu faturamento no valor de R$ 124 bilhões em 2010, e para 2012 as empresas do setor tiveram crescimento de 5%, atingindo um faturamento de R$ 145 bilhões (ABINEE, 2012).

A carcaça de equipamentos elétricos e eletrônicos é formada por materiais poliméricos, constituídos por compostos com aditivos retardantes de chama, em sua plenitude são componentes bromados halogenados, que são tóxicos e trazem sérios riscos a saúde humana e ao meio ambiente. Portanto, devido à percepção dos riscos ambientais e toxicológicos dos retardantes de chama a base de bromo, seu uso está sendo restringidos (Schlummer *et al.*, 2006; Dawson *et al.*, 2007; Diretiva, 2003).

Diversos fabricantes de retardantes de chama tem buscado se adequar a norma européia RoHS, a Diretiva 2002/95/CE apresenta uma avaliação de risco que restringe o uso de componentes perigosos em equipamentos eletroeletrônicos. Como os retardantes de chama halogenados, por exemplo: o polibromobifenilo (PBB) e éter de difenilo polibromado (PBDE). A diretiva RoHS indica que esses retardantes de chama devem ser utilizados

somente em última estância, ou seja, caso não exista uma alternativa para substituí los (Diretiva, 2003).

Deste modo, este trabalho propõe formulações alternativas de retardantes de chama não halogenados a serem utilizados na fase matriz do copolímero de ABS, que possui aplicações em equipamentos eletroeletrônicos. Para tal serão adicionados micropartículas e/ou nanopartículas de óxidos, argila organofílica e retardantes de chama livres de halogênio, obtendo assim compósitos do copolímero de Acrilonitrila Butadieno Estireno.

2.2. Acrilonitrila Butadieno Estireno – ABS

O principal material de estudo desse trabalho é o copolímero grafitizado (ou enxetado) de Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS). Nesta seção serão apresentados detalhes sobre a sua origem, composição, aplicação e áreas em desenvolvimento.

Os copolímeros são materiais poliméricos que possuem dois ou mais meros distintos, esses meros podem ser combinados de formas diferentes, sendo de maneira aleatória, alternada, em blocos, grafitizado como é o caso do ABS.

Para esse tipo de copolímero três tipos de meros são utilizados, em que a combinação dos monômeros de Acrilonitrila e Estireno formam uma estrutura linear e são grafitizado com monômeros de Polibutadieno. Assim as formulações podem ter diferentes concentrações dos monômeros (Wiebeck e Harada, 2005), como pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1: Composições possíveis para o copolímero de ABS (Wiebeck e Harada, 2005).

Polímero	Comum	Variações
Butadieno	20%	20-30%
Acrilonitrila	25%	20-30%
Estireno	55%	20-60%

O ABS é um copolímero termoplástico e possui formulação química: $(C_8H_8 \cdot C_4H_6 \cdot C_3H_3N)_n$. O copolímero de ABS originou da tentativa de misturar o copolímero de Poliestireno e Acrilonitrila (SAN) com a borracha de Butadieno para modificar sua resistência ao impacto, porém o material final obteve propriedades ruins. Com a copolimerização do

SAN enxertado com o Polibutadieno foi possível obter um material polimérico com boas propriedades de Resistência ao Impacto.

Na Tabela 2 podem ser vistas propriedades do copolímero de ABS.

Tabela 2: Propriedades copolímero de ABS. Fonte: Modificado - (Wiebeck e Harada, 2005) e (BPF UK, 2012).

Propriedades	Unidade	Mínimo	Máximo
Tensão de tração na ruptura	MPa	38	58
Módulo de elasticidade	MPa	1900	2700
Alongamento na ruptura	%	2	3,1
Resistência ao impacto Charpy	KJ /m^2	12	36
Densidade	g/cm^3	1,02	1,06
Fluidez	Cm^3/10min	2	35
Vicat (B)	°C	94	112
Resistência ao impacto entalhado	KJ/m^2	10	20
Coeficiente térmico de expansão	°C	70.10^{-6}	90.10^{-6}
Inflamabilidade – Norma UL94	HB		

A estrutura do copolímero de ABS é apresentada na Figura 1, a qual mostra a estrutura química de cada monômero e uma ilustração do copolímero SAN (na cor vermelho) enxertado no Polibutadieno (na cor azul).

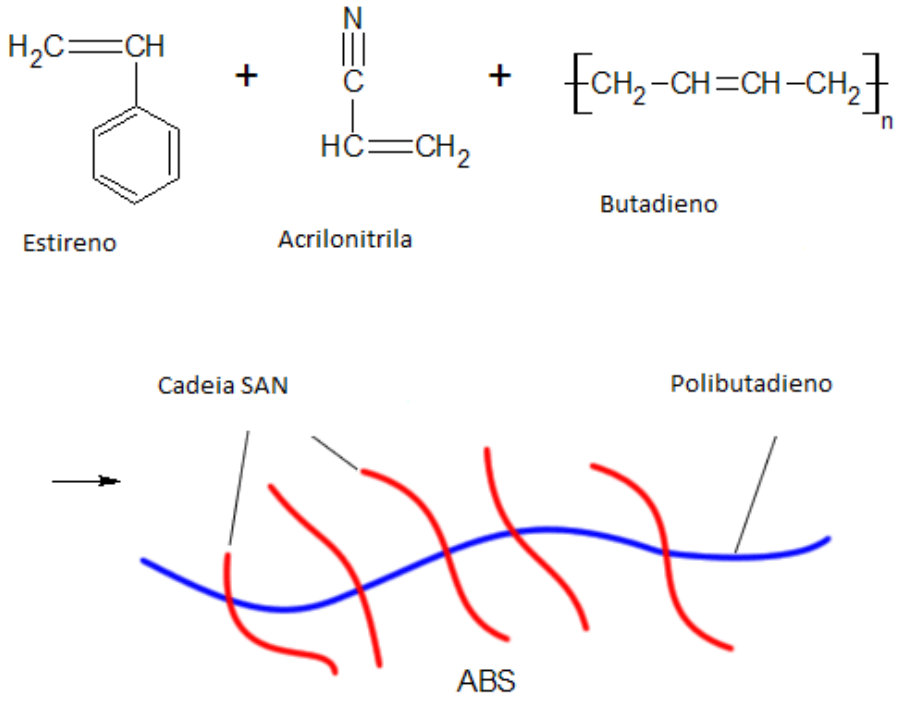


Figura 1: Obtenção de ABS por polimerização enxertado (Modificado). Fonte: (http://www.textoscientificos.com/polimeros/abs)

Dawson e Landry (2005) apresentam o copolímero de ABS como o segundo plástico mais utilizado pela indústria de equipamentos elétricos e eletrônicos. Ele é um plástico de engenharia, presente na carcaça de equipamentos eletroeletrônicos, tais como: monitores LCD de computador, teclados, televisores, rádios e brinquedos. Além disso, possui aplicações em painéis de automóveis e capacetes de futebol americano.

2.3. Argila

A argila é essencialmente formada por partículas cristalinas de um ou mais mineral, que são rochas concebidas de processos geológicos, por isso a mesma é conhecida como argilomineral. Adquire plasticidade depois de umedecido com água (Grim, 1953).

As argilas ideais para obtenção de nanocompósitos poliméricos são os argilominerais, essas argilas pertencem à família dos filossilicatos e esmectitas com estrutura cristalina do tipo 2:1. Essa estrutura cristalina consiste em dois planos de folhas formadas por unidade tetraédrica de sílica, com uma folha central formada por unidades repetitivas de octaedros de hidróxido de alumínio, ou cátions trocavéis, como pode ser visto na Figura 2. (Associação Internacional de Estudos sobre Argilas apud Delbem *et al.* 2010; Souza-Santos, 1975).

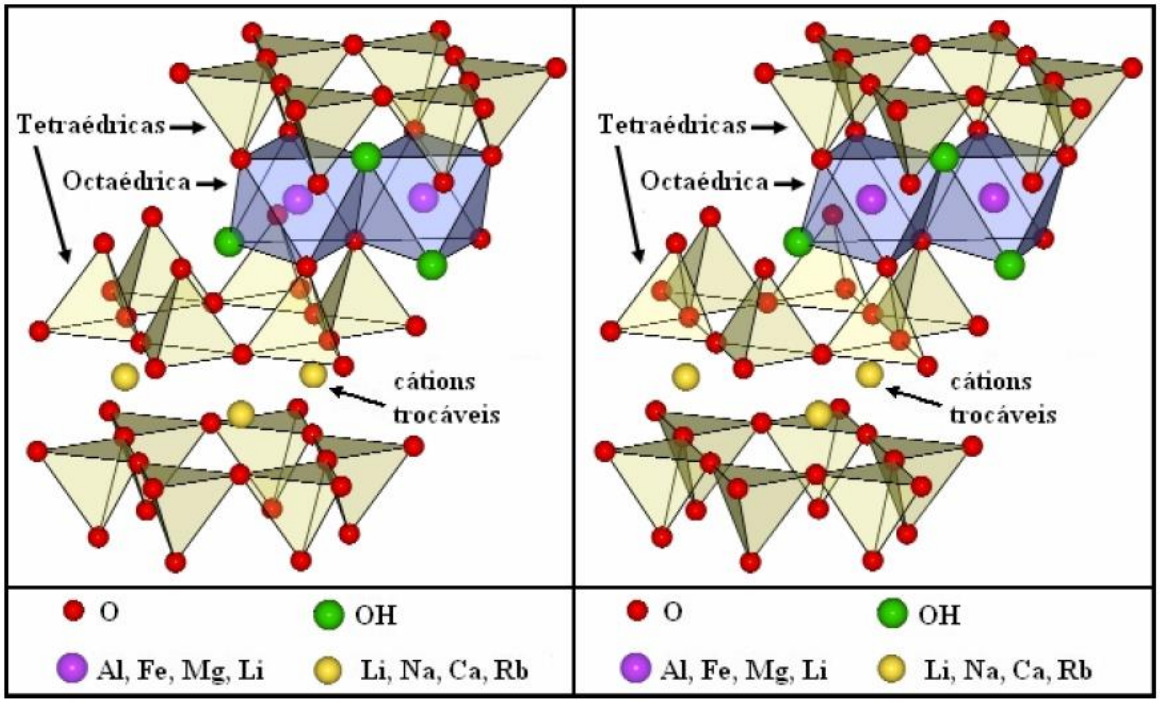


Figura 2: Estrutura cristalina de uma esmectita em vista estereoscópica (Carastan, 2007).

A combinação dessas folhas forma uma camada, que tem cerca de 1 nm de espessura e as placas tem dimensões laterais que variam de 30 nm até micrômetros, dependendo do argilomineral (AIPEA – Associação Internacional de Estudos sobre Argilas, Delbem *et al.* 2010, Souza-Santos, 1975; Amurin, 2010; Carastan, 2007; Freitas, 2010; Lins, 2010).

A Figura 3 apresenta uma imagem de partícula da argila Montmorilonita.

Figura 3: Partículas de Montmorilonita.
(Fonte: http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/filossilicatos/montmorilonita.html).

O argilomineral possue a propriedade de troca iónica, em que os íons fixados na superfície, entre as camadas e, a unidade estrutural que pode ser alterada para outros íons em aquoso ambiente. A capacidade de troca catiônica (CTC) é a abilidade dos filossilicatos de modificar a afinidade química em sua superfície através da troca iônica e catiônica orgânica e inorgânica. Essa é a propriedade mais importante dos argilominerais, porque as suas propriedades físicas estão dependentes dos cátions permutáveis transportados por uma argila. Esta propriedade é medida em mili equivalente por 100 gramas (Delbem et al, 2010).

As camadas são capazes de se empilhar tendo um espaçamento entre elas denominado espaçamento basal. Nos argilominerais Montmorilonita anidros existe cátion intercalado na forma anidra. Quando esses materiais são colocados em água ou em ambientes úmidos, os cátions trocáveis se hidratam quando a água penetra nas galerias, ocorrendo um aumento do espaçamento basal, o qual pode até atingir 10Å. Os cátions interlamelares são suscetíveis a serem trocados por sais organofílicos, como por exemplo o sal quaternário de amônio. Essa troca dos cátions é realizada para o aumento do espaçamento basal (máximo de 10Å) e melhora a afinidade da superfície da argila com a matriz polimérica (Souza-Santos, 1975).

Como eles possuem íons fixados na superfície, entre as camadas e dentro do reticulado cristalino, que podem ser trocados por reação química por outros íons em solução aquosa sem que traga modificação cristalina. A capacidade de troca iônica é uma importante propriedade, visto que os íons permutáveis influenciam sobre as propriedades físico-químicas e tecnológicas, uma exemplificação pode-se observada na Figura 4 (Paiva et al, 2008).

A Figura 4 exibe no primeiro estágio a argila em seu estado sólido, num segundo estágio a argila em contato com a água, onde inicia a troca catiônica e no terceiro estágio é visível o aumento do espaçamento basal, devido à entrada do surfactante catiônico nas galerias da argila.

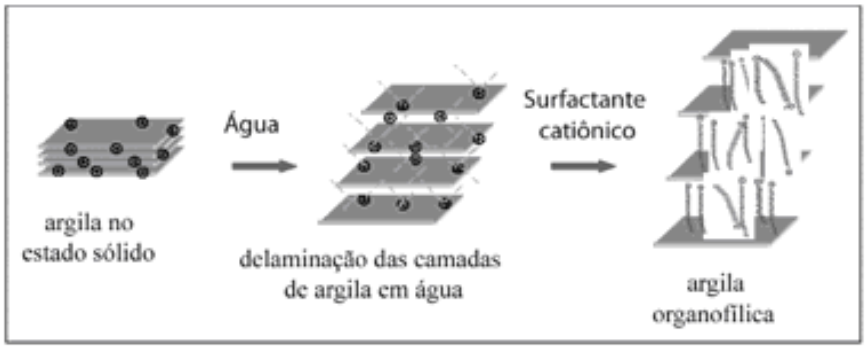


Figura 4: Esquema de troca de cátions em argila (Paiva et al, 2008).

A Figura 5 apresenta uma micrografia mostrando a morfologia de partículas de argila. É possível observar a formação das lamelas, que aparecem de maneira empilhada.

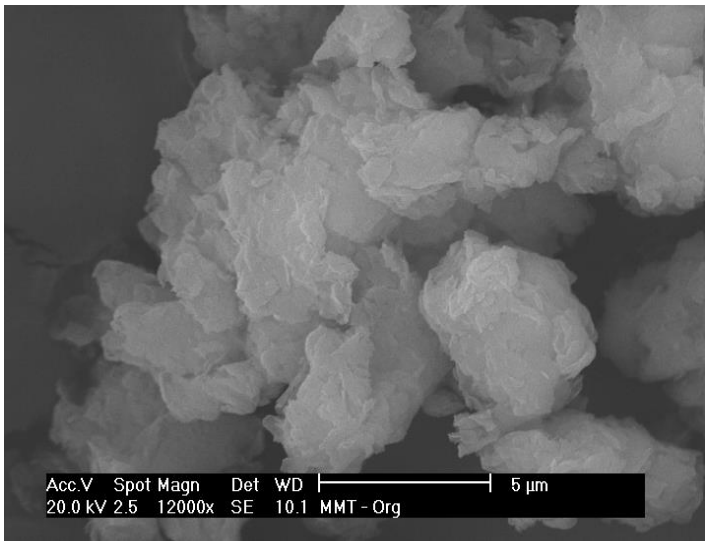


Figura 5: Micrografia de partículas de argila.

Vários trabalhos científicos utilizaram a argila Montmorilonita para formação de nanocompósitos (Isitman e Kaynak, 2011, 2010a, 2010b; Ramírez-Vargas *et al.* 2011; Kiliaris e Papspyrides, 2010; Kong *et al.* 2008; Laachachi *et al.* 2007; Amurin, 2010; Freitas, 2010; Lins, 2007 e Carastan, 2007).

As vantagens de se utilizar a argila estão associadas ao fato de ser um recurso mineral natural, fácil de encontrar na natureza, não é tóxico, não é prejudicial à saúde, possui baixo custo, é usado com teor de concentração de aproximadamente 5% e através de métodos de engenharia pode alcançar propriedades desejadas (Jtong, 2006).

Portanto, a combinação de argila com retardantes de chama livre de halogênio apresentam-se como uma alternativa atrativa, pois através do aumento do espaçamento interlamelar, formado após a argila ser organicamente modificada, permite a intercalação da matriz polimérica, com a argila e os retardantes de chama adicionados, produzindo novas propriedades (Kiliaris e Papspyrides, 2010).

2.4. Compósito

Os materiais compósitos podem ser definidos como a mistura de dois ou mais materiais que tenham propriedades físicas e químicas distintas, sendo possível formar uma mistura com mais de uma fase.

O principal objetivo do compósito é gerar um tipo de material que tenha um melhor desempenho em diversas propriedades quando comparado ao material sem aditivos, e em especial neste trabalho as propriedades de retardância à chama.

Desta forma, é importante uma combinação das características de cada material que fará parte do compósito. Um desses materiais deve garantir a ligação entre a matriz polimérica e a fase dispersa (reforço).

Como supracitado, os materiais compósitos possuem uma fase continua (matriz) sendo permeada por uma fase descontinua (reforço). A fase matriz pode ser quaisquer dos três tipos de materiais: metálicos, cerâmicos e poliméricos. Nesse trabalho a matriz polimérica é o copolímero de ABS, que possui como fase descontinua os aditivos retardantes de chama e a argila montmorilonita atua na interface entre a matriz e o reforço, mudando a interação dos retardantes de chama com a matriz polimérica de ABS.

2.5. Nanocompósito

Em 1959 em uma palestra na Sociedade Americana de Física, com o título: “Há muito espaço lá embaixo”. Richard Feynman (Nobel de Física em 1965) dissertou sobre um futuro em que se poderiam desenvolver novos materiais através de mudanças no nível atômico, ou seja, em escala nanométrica.

Na Figura 6 pode se observar a relação das escalas do mundo macroscópico e o mundo nanométrico.

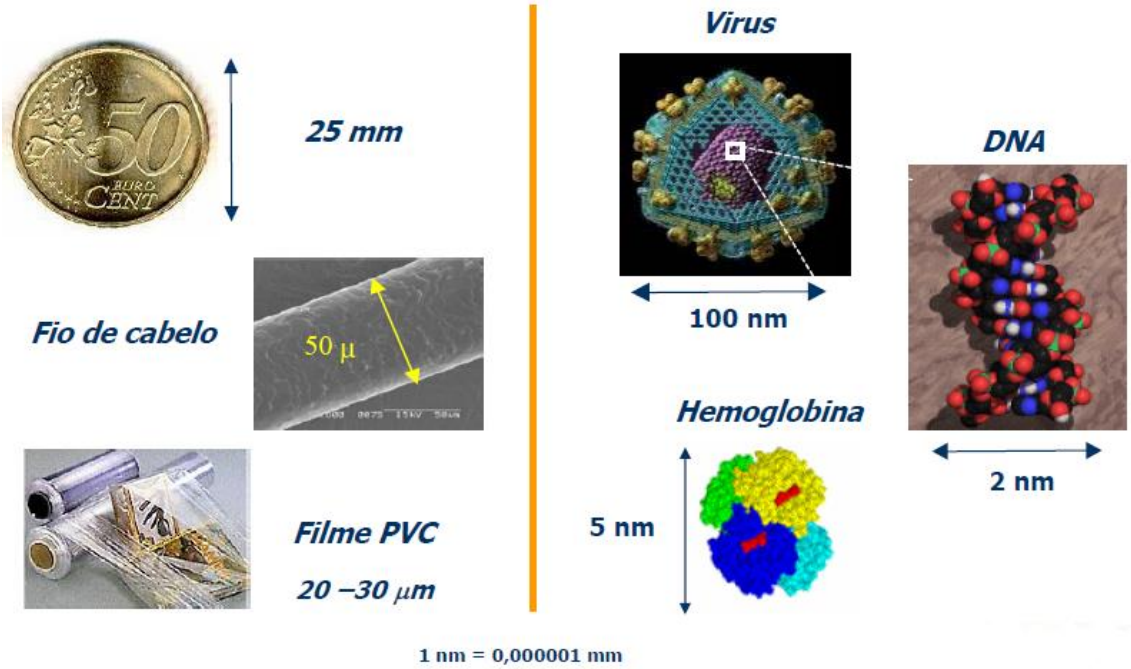


Figura 6: Comparação entre o mundo macroscópico e o mundo nanométrico. (Fonte: www.braskem.com.br).

Atualmente a humanidade acompanha um vasto desenvolvimento na área da nanotecnologia, e em relação aos materiais poliméricos a mudança ocorre com os nanocompósitos.

O nanocompósito é o desenvolvimento e a produção de resinas com novas características e propriedades macroscópicas, por meio do uso de aditivos especiais em escala nanométrica, geralmente são compostos inorgânicos como: argilas, nanotubos de carbono, ou aditivos químicos como a sílica, carbonato de cálcio e óxido de zinco. Essa área tem ganhando atenção devida as peculiares e fascinantes propriedades (Jtong, 2006).

As partículas podem ter diferentes morfologias, como: nanopartículas esféricas em três dimensões (3-D), nanopartículas em camadas como placas em duas dimensões (2-D) e nanofibras unidimensionais (1-D).

A Figura 7 apresenta os tipos de morfologia nanométricas.

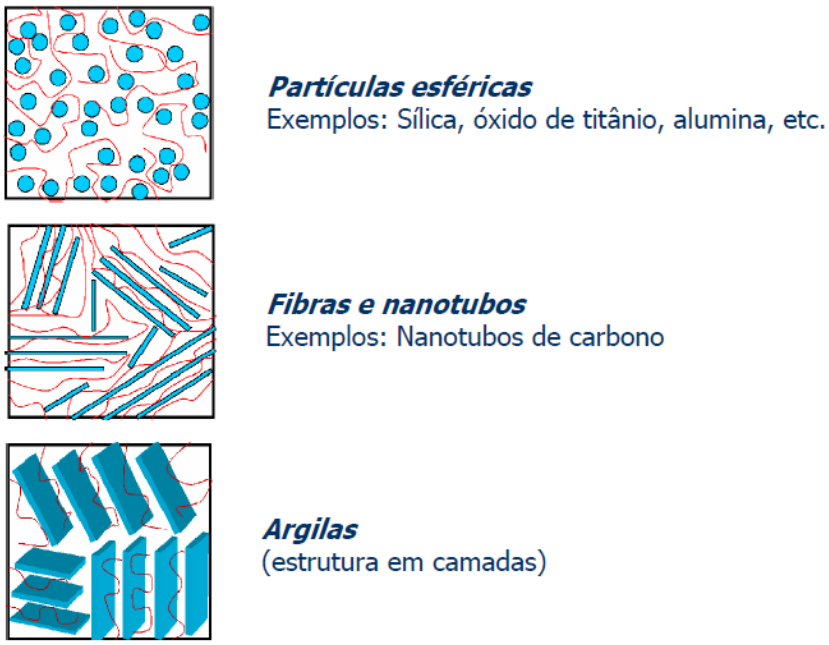


Figura 7: Tipos de nanocargas. (Fonte: www.braskem.com.br).

As principais modificações das propriedades estão relacionadas com a resistência mecânica, estabilidade térmica e dimensional, propriedades barreira e retardância à chama (Qi et al, 2001).

Os nanocompósitos podem ser obtidos com três tipos principais de estruturas: microcompósitos, intercalados e esfoliados. Essas microestruturas estão descritas em seguida.

A Figura 8 apresenta as microestruturas possíveis de se observar em nanocompósitos, onde as placas mais escuras são as argilas e a estrutura linear o polímero.

Figura 8: A primeira ilustração mostra a estrutura intercalada, a segunda a estrutura intercalada e flocada, e por fim, a terceira apresenta a estrutura esfoliada (Jtong, 2006).

- **Microcompósito**: é uma situação em que ocorre pouca interação da superfície da argila com a matriz polimérica, nesse caso os polímeros não consegue penetrar entre as camadas e as partículas possuem dimensões micrométricas, essas partículas são denominadas de tactóides, formando materiais que são semelhantes aos compósitos convencionais (Hussain et al, 2006).
- **Estrutura Intercalada**: as moléculas do polímero penetram entre as camadas do silicato, gerando uma estrutura bem ordenada de multicamadas nanométricas que se alternam entre camadas poliméricas e camadas de argila inorgânicas. Neste caso, as partículas de argila mantêm parte de sua estrutura empilhada da forma original. No entanto, os processos de difusão das moléculas no espaço interlamelar são fundamentais para a obtenção das fases intercaladas (Hussain et al, 2006).
- **Estrutura esfoliada**: Nesse caso as partículas de argila são completamente dispersas na matriz polimérica de forma uniforme. A configuração esfoliada é de interesse, pois maximiza as interações entre o polímero e a argila, fazendo com que toda a superfície das camadas fique disponível para o polímero, ou seja, geram alterações significativas nas propriedades dos polímeros. Muitas propriedades associadas com esse tipo de estrutura na matriz polimérica dependem diretamente do grau de esfoliação das lamelas da argila (Hussain et al, 2006).

Normalmente não há formação de uma estrutura do tipo 100% intercalada ou esfoliada, mas é possível observar uma predominância de umas delas (Jtong, 2006).

A obtenção de um nanocompósito em uma matriz polimérica pode ser feita através das seguintes técnicas:

- Polimerização em *in situ* (Kornmanna et al, 2001);
- Polimerização em solução (Isitman e Kaynak, 2010a, 2010b);
- Processamento no estado fundido (*melt blending*) (Isitman e Kaynak, 2010a, 2010b; Shon, 2011);
- Essas técnicas podem ser combinadas, de forma a obter um nanocompósito intercalado ou esfoliado, ou seja, para otimizar a formação de nanoestrutura (Carastan, 2007).

A técnica a se utilizar nesse trabalho é o processamento no estado fundido. Por meio dessa técnica, os nanocompósitos termoplásticos podem ser processados por métodos convencionais, tais como: a extrusão e a moldagem por injeção. A vantagem desse método é a sua utilização em indústrias. Como a intercalação no estado fundido não se utiliza de solventes orgânicos, portanto, não é necessário o descarte. E possibilita minimizar os custos, devido à sua compatibilidade com os processos de transformação de termoplásticos utilizados na indústria (Ray e Okamoto, 2003).

Wang, S. *et al*. (2003) apresentou um trabalho sobre a síntese e caracterização de nanocompósito de PC/ABS com MMT, variando as concentração de ABS e PC entre 19% e 95% em massa. A composição com 76% em massa de PC, 18% em massa de ABS e 5% em massa de argila exibiu uma estrutura intercalada, com melhora na estabilidade térmica, pois com 5% de perda de massa, conforme ensaio de TGA foi observado aumento de 7°C, com o PC/ABS de 409 °C para o PC/ABS com argila de 416°C (Wang, S. et al, 2003).

Segundo Isitman e Kaynak (2010a) em um estudo com o Poli (metil-2-metilpropenoato), popularmente conhecido como poli(metracrilato de metila) (PMMA), com cargas de nanoargila e/ou de nanotubos de carbono foram combinadas com o organofosforados retardantes de chama, apresentaram melhoras de propriedades de retardância à chama com redução atingindo 66% em massa do pHRR e propriedades mecânicas, exibiu um aumento do módulo de elasticidade de 3,6 GPa para 4,1 GPa no PMMA com nanoargilas. O melhor resultado foi visto com relação à estabilidade térmica e formação intumescente para o PMMA com nanotubos de carbono, conforme ensaio de TGA que apresentou aumento de 17°C na temperatura de decomposição a 50°C.

Em outro estudo Isitman e Kaynak (2010b), com HIPS (Poliestireno de Alto Impacto) foram utilizadas nanocargas de argila montmorilonita modificada em conjunto com

hidróxido de alumínio, popularmente conhecida como alumina tri-hidratada (ATH), e apresentou bons resultados como retardante de chama, conforme ensaios segundo a Norma UL94 com redução na velocidade propagação da chama de 44 mm/min para 16 mm/min, o índice limite de oxigênio (LOI) aumento de 18% para 22%, e redução de 30% no pico da taxa de liberação de calor pHRR.

2.6. Retardância à chama

O retardante de chama tem como função atrasar a propagação do fogo, ou atrasar o tempo de *flashover*, dando tempo às pessoas para escapar do fogo em caso de incêndio (Dawson e Landry, 2005; 2007).

A Figura 9 exibe um acidente com computador produzido com material sem retardantes de chama.

Figura 9: Combustão de um computador sem retardante de chama. (Fonte: http://7comnews.blogspot.com.br/2010/03/mitos-e-verdades-sobre-tecnologia.html).

Portanto, a irrevogável finalidade dos retardantes de chama é proteger a vida das pessoas, reduzindo ferimentos, a destruição de propriedades, e diminuindo os poluentes locais oriundos da queima (Dawson e Landry, 2005; 2007).

Dawson e Landry (2005, 2007) apresentaram uma estimativa de que 190 vidas são salvas por ano, através do uso de retardantes a chama em televisores nos EUA.

Os retardantes de chama comercializados convencionalmente possuem componentes halogenados com bromo, exemplos podem ser visto na Figura 10 e na Figura 11, com suas respectivas fórmulas químicas.

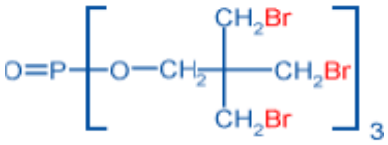


Figura 10: Trisbromoneopentylphosphate que é utilizado no copolímero de ABS.

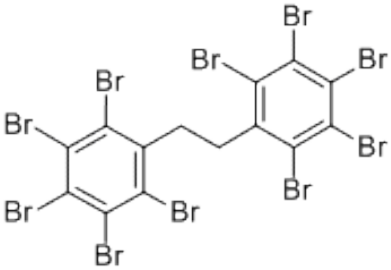


Figura 11: 1,2- Bis (pentabromofenílico) etano um retardante de chama comumente comercializado.

Nos últimos anos os retardantes de chama têm recebido propagandas negativas devido à percepção dos riscos a natureza e toxicológicos para a vida, por possuirem composição com halogenados com bromo, pois o bromo durante a combustão libera dioxinas e furanos.

Diversos artigos científicos abordam a problemática, dentre eles pode-se citar Ali *et al.* (2011), Takigami *et al.* (2009) e Skinner (2011) que constataram a permanência dos bromados no ecossistema durante um tempo indeterminado, sendo encontrados porções no ar, nos rios, em seres humanos (na pele), em animais, na poeira doméstica e em brinquedos infantis, isso corresponde aos resíduos da produção e descarte, além do próprio uso e consumo de materiais com retardantes de chama.

Infelizmente um estudo recente, encontrou resíduo de retardante de chama halogenado em alimentos, em uma manteiga de amendoin e em carnes gordurosa nos Estados Unidos. O que ressalta o risco e os perigos de sua utilização, uma vez que permanece na natureza contaminando o meio ambiente, os lençóis freáticos, podendo

chegar aos alimentos e ocasionando doenças degenerativas às pessoas (Schecter et al, 2012).

Schecter *et al.* (2012) encontro hexabromociclodecano (HBCD) em alimentos, e este é um retardante de chama halogenado largamente utilizado em diversos produtos polímericos, contudo é bioacumulativo e segunda a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) ele foi encontrado em diversos lugares do mundo (US EPA, 2010).

Na Figura 12 podem ser visto os lugares que foram encontrados resíduos desses retardantes de chama tóxicos, sendo estes locais: na poeria doméstica e no ar (Ali et al, 2011), em brinquedos infantis (Takigami et al, 2009), em rios (Skinner, 2011), em peixes (Skinner, 2011), e em alimentos, como a manteiga de amendoin (Schecter et al, 2012).

Figura 12: Locais onde foram encontrados resíduos de retardantes de chama halogenados. Fonte: (Poeira), (Poeira doméstica), (Manteiga de amendoin), (Rio Hudson), (Peixe) e (Crianças e brinquedos) - Montagem de várias imagens.

Conforme Ali *et al.* (2011) registra que até o momento foram determinados 75 diferentes tipos de retardantes halogenados bromados.

O principal uso dos retardantes de chama é para a indústria de eletroeletrônico, sendo equivalente ao consumo de 50% da indústria que produz, é seguido pela indústria de construção civil e a automobilística (Henman, 1987).

Devido a essas percepções de riscos tóxicologicos e a permanência no meio, tem surgido novas legislações, principalmente nos EUA e na Europa como a avaliação de risco RoHS (Diretiva, 2003) e a REACH na Alemanha, diversos fabricantes de retardantes de chama tem buscado se adequar as restrições dos resíduos perigosos presentes em equipamentos eletroeletrônicos. Pode-se salientar que os retardantes de chama utilizados na atualidade em um futuro próximo sairão de circulação (Schlummer *et al.*, 2006; Dawson e Landry, 2007; Levchik e Weil, 2007).

2.6.1. Combustão em Polímeros

A combustão em um polímero pode ocorrer da seguinte maneira:

$$\text{Hidrocarboneto} + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

O processo de combustão em materiais poliméricos acontece em cinco etapas. A primeira é o **aquecimento** devido a uma fonte de calor entrar em contato com o material potencializando os combustíveis. A segunda é a **pirólise**, início do processo de degradação do material. Na terceira etapa os hidrocabornetos reagem com o oxigênio do ar produzindo chama e calor, portanto, o **ponto de ignição** é alcançado, assim ocorre um rápido aumento da temperatura. A quarta etapa é a **propagação** da chama até finalmente haver **extinção da chama,** que é a quinta etapa (Gallo e Agnelli, 1998).

A Figura 13 apresenta as cinco etapas do processo de combustão em polímeros.

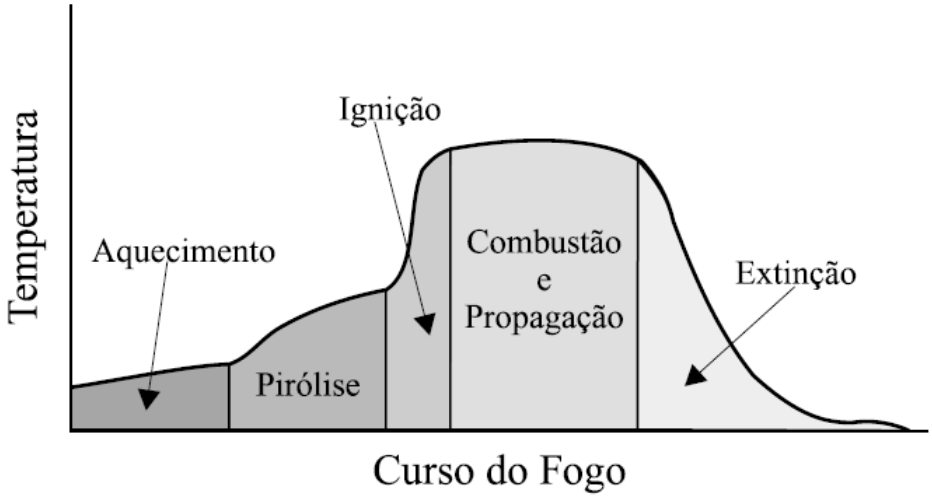


Figura 13: Etapas de propagação da chama (Loughbrough, R., 1991).

A saber, os polímeros termofixos e reticulados possuem maior dificuldade de ignição, do que polímeros termoplásticos (Gallo e Agnelli, 1998).

Para a maioria dos materiais a temperatura de ignição está na faixa de 275°C a 475°C. A inflamabilidade do material é avaliada pelo tempo de ignição ou a mínima quantidade calor absorvida para a ignição, essa propriedade também está associada à rapidez que o material pode atingir o ponto de ignição (Levchik, 2007).

2.6.2. Funcionamento dos Retardantes de chama

Os retardantes de chama são um tipo de aditivo utilizado em termoplásticos. Cujo principal objetivo é aumentar o tempo que o material inicia o processo de combustão ou tornam a propagação da chama mais lenta, depois de iniciada a combustão. Esse feito é obtido pela supressão da chama quando a fonte de calor é removida, alguns polímeros apresentam esse comportamento de forma natural, por exemplo: o Poli (Cloreto de Vinila) (PVC), o Poli(2,6 Dimetil Oxifenileno) (PPO) e o Poli (Sulfeto de Fenileno) (PPS).

Os compostos halogenados (Família 7A da Tabela Periódica) possui efetividade de acordo com a sequência: F < Cl < Br < I, de acordo com Gallo e Agnelli (1998):

> Na realidade, os agentes fluorados e os iodados não apresentam qualquer efeito retardante de chama. Os fluorados devido ao fato da ligação R-F ser tão forte, que ela não se dissocia para dar origem aos radicais F**.**, não permitindo desta forma o estabelecimento do mecanismo de retardância de chama. Por outro lado, os agentes iodados, ao se decomporem, geram radicais I., de tão baixa energia, que não são capazes de roubar o próton de uma ligação C-H, para gerar o ácido iodídrico, o que também não permite o estabelecimento do mecanismo de retardância de chama. Dos dois halogênios

restantes, o **Bromo é o mais efetivo**, porque ele apresenta o balanço mais adequado entre a facilidade de formar o radical livre X e a habilidade deste, de gerar o ácido halogenídrico correspondente.

As características desejáveis para um retardante de chama (Levchik, 2007)*:*

- Efeito durável com pequenas concentrações, portanto, cargas dispersas na fase matriz polimérica;
- Gerar pouca fumaça;
- Não gerar gases tóxicos e ter baixa toxicidade;
- Fácil incorporação na matriz polimérica;
- Não corroer os equipamentos durante o processamento;
- Não alterar as propriedades de interesse dos polímeros, como: cor, aparência superficial, estabilidade, propriedades mecânicas e etc.
- Ter baixo custo.

Os retardantes de chama possuem diferentes modos de atuação, podendo ser: por **ação química**, onde a reação limita a propagação da chama, ou por **ação física**, resfriamento, produzindo gases incombustíveis que reduzem os suprimentos de O_2 e forma uma camada carbonizada protetora, inibindo a combustão (Laoutid *et al*., 2008; Gallo e Agnelli, 1998; Levchik, 2007).

Também podem ser obtidos efeitos sinergéticos através da combinação de retardantes de chama com diferentes modos de ação, embora possam ser produzidos efeitos complementares ou antagônicos (Gallo e Agnelli, 1998).

Os retardantes de chama podem ser classificados como:

Inorgânicos: Quando adicionados à formulação atuam como barreiras, exemplo: o hidróxido de alumínio, o trióxido de antimônio e compostos com boro.

Orgânicos não reativos: Esses não são incorporados à matriz polimérica. Exemplos: compostos de fósforo, cloro ou bromo.

Orgânicos reativos: Compostos halogenados enxertados na cadeia polimérica, portanto ocorre uma reação química com a matriz polimérica.

Mecanismo Intumescente: A ação intumescente consiste em formar uma camada de carbonizada em volta do polímero para reduzir o processo de combustão, diminuindo a temperatura e suprimindo as fumaças geradas pelos gases liberados da decomposição do material (Levchik, 2007).

Informações adicionais sobre retardância à chama, o mecanismo de funcionamento, literatura geral e artigos de revisão podem ser consultados nos seguintes trabalhos: Morgan e Wilkie (2007); Kiliaris e Papspyrides (2010); Laoutid *et al.* (2008); Levchik e Weil (2007); Morgan e Bundy (2007); Gallo e Agnelli(1998) e Song (1995).

2.6.3. Testes de Inflamabilidade

A combustão em polímeros é avaliada através do ponto de ignição, a propagação da chama e liberação do calor. Dependendo da aplicação do material polimérico um ou mais testes de chama devem ser realizados. Existem numerosos testes de inflamabilidade com variações na quantidade de amostras, de escala, ou na representatividade de uma situação real, e alguns são semelhantes (Laoutid *et al.*, 2008; Gallo e Agnelli, 1998; Levchik, 2007).

Três testes são comuns de encontrar na literatura de retardância à chama, sendo eles: a classificação da norma UL94, o índice limite de oxigênio (LOI) e o teste com calorímetro de cone.

A norma ASTM D635 mede a taxa de combustão durante a queima, e é semelhante à norma UL94 para medir se o material é de fácil combustão, portanto, necessitada de usar aditivos retardantes de chama.

Maiores informações sobre essas normas são descritas nos tópicos seguintes.

2.6.3.1. Taxa de Combustão

Esse tópico foi baseado na norma (ASTM D635-10, 2010):

O ensaio visa medir a taxa de combustão de materiais polímericos. O teste é realizado na direção horizontal, sendo necessário no mínimo três corpos de prova para o

ensaio. O corpo de prova é marcado em três regiões como pode ser visto na Figura 14, uma com 100 mm para medir a propagação da chama, 5 mm que é a região onde a chama deve permanecer para aquecer o polímero, e 25 mm é a região por onde a chama poderá se propagar antes de iniciar a medida com o cronômetro.

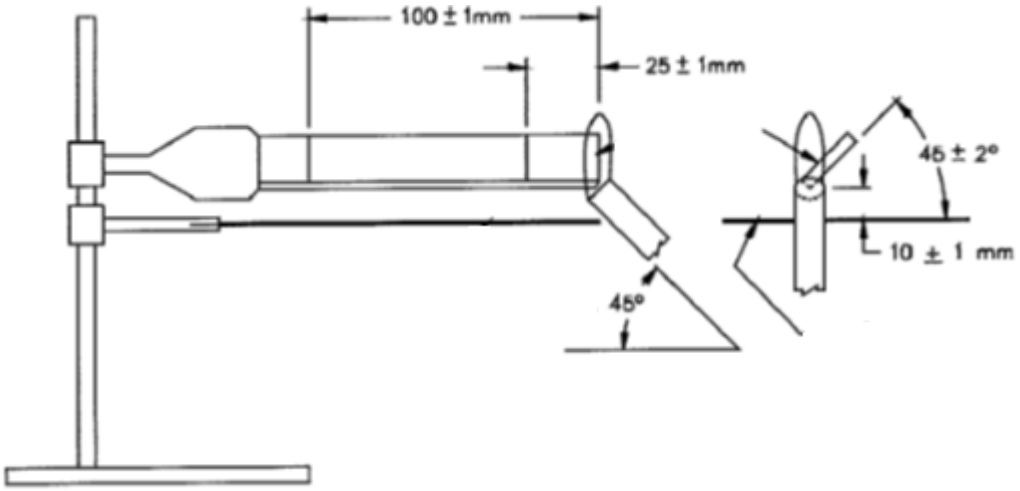


Figura 14: Aparato para o ensaio da norma ASTM D635 visto de frente (ASTM D635-10, 2010).

Para obter a taxa de combustão que a chama leva para percorrer, considera-se a distância fixa de 70 mm por onde ela se propaga. O tempo que a chama leva para percorrer está distância é medido com o cronômetro. Assim, será calculado o valor da velocidade de propagação da chama no corpo de prova, usando uma equação: velocidade é igual a distância (mm) pelo tempo (min). Ou seja, $V=\Delta S \backslash \Delta t$.

A amostra ensaiada pode ser classificada como HB (queima na horizontal), quando:

- O corpo de prova queima depois dos 25 mm de referência, mas não apresenta combustão total, não atingindo a marca dos 100 mm.
- A chama atinge a marca dos 100 mm, contudo a velocidade de propagação da chama não ultrapassa 40 mm/min, para os corpos de prova com espessura entre 3 e 13 mm.
- Ou quando a velocidade de propagação da chama atinge 75 mm/min para os corpos de prova com espessura menor do que 3 mm.

2.6.3.2. Norma Ul94

Esse tópico foi baseado na (Norma UL94, 2000)**:**

O teste *Underwriters' Laboratories* UL-94 foi projetado para avaliar a combustão de materiais plásticos em diversas aplicações. O teste mede a capacidade de ignição e a velocidade de propagação da chama em materiais poliméricos expostos a uma pequena chama. É aceito como padrão internacionalmente. As principais classificações possíveis através desse teste são: **V-0**, **V-1** e **V-2** que indicam baixa inflamabilidade e capacidade de extinguimento da chama durante o ensaio. Contudo um ensaio horizontal preliminar pode classificar o material como HB (Levchik, 2007), conforme a norma da ASTM D635.

O corpo de prova possui dimensão de 120 x 13 mm, dependendo do plástico e da aplicação podem ter a seguintes espessuras: 3,2 mm; 1,6 mm e 0,8 mm.

A Figura 15 apresenta como é realizado o ensaio na direção vertical.

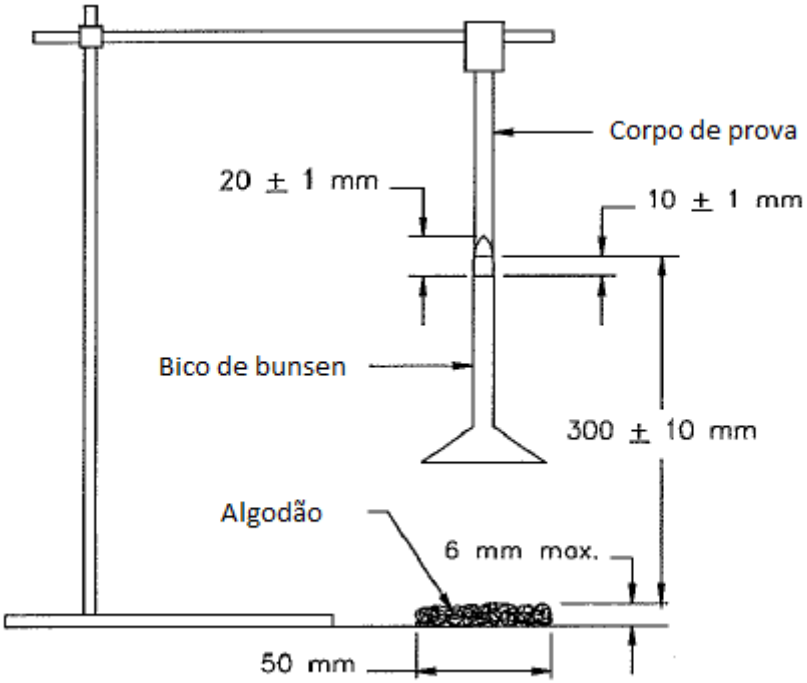


Figura 15: Aparato para o teste da UL 94 (Norma UL94, 2000).

Um algodão cirúrgico é colocado 300 mm abaixo do corpo de prova para detectar a combustão por gotejamento que pode queimar o algodão. O bico de Bunsen com chama

calibrada a 20 mm é aplicado na amostra durante 10 s. Depois de cada aplicação o tempo de autocombustão é registrado. A segunda aplicação da chama é imediatamente após a extinção na amostra na primeira aplicação.

A **classificação V-0** é dada ao material que se extinguiu em menos de 10s, que a média do tempo da combustão de cinco amostras ensaiadas não excedeu 50s para duas aplicações do bico de Busen. O tempo 1 (t1) é a medida da primeira queima. O tempo 2 (t2) é a medido após ser reacesso a chama, essa é a segunda queima. O tempo 1 e o tempo 2 não deve ultrapassar 30s. E o tempo de incandescência é o tempo 3 (t3). O material não pode queimar a braçadeira que prende o corpo de prova e não deve apresenta gotejamento inflamável.

A **classificação V-1** é dada ao material que se extinguiu em menos de 30s, que a média do tempo da combustão de cinco amostras ensaiadas não excedeu 250s para as duas aplicações do bico de Busen. O tempo de queima e incadescência do material, depois de medidas iniciais do tempo 1 e 2, não deve ultrapassar 60s. O material não pode queimar a braçadeira que prende o corpo de prova e não deve apresenta gotejamento inflamável.

A **classificação V-2** é dada quando é satisfeito os critérios de V-1, contudo ocorre gotejamento inflamável no algodão.

A Tabela 3 mostra as possíveis classificações para um material ensaiado.

Tabela 3: Critérios de avaliação do teste de queima vertical da Norma UL94.

Condições	V-0	V-1	V-2
O tempo de queima de cada amostra individual t1 e t2.	≤ 10s	≤ 30s	≤ 30s
O tempo total da queima de cada conjunto de amostras (t1 + t2 para 5 amostras)	≤ 50s	≤ 250s	≤ 250s
Tempo de queima mais tempo de brilho para cada amostra individual depois da segunda aplicação da chama (t2 + t3)	≤ 30s	≤ 60s	≤ 60s
Se alguma amostra queimou ou brilhou até a região que prende o corpo de prova	Não	Não	Não
Se o algodão entrou em ignição devido a partículas de chama ou se houve gotejamento	Não	Não	Sim

A classificação V-0 é a indicada para utensílios de uso doméstico, portanto, inclui os equipamentos eletroeletrônicos e o copolímero de ABS (Gallo e Agnelli, 1998).

2.6.3.3 Índice Limite de Oxigênio (LOI)

Esse tópico foi baseado na norma (LOI - ASTM D2863, 2010)*:*

Outro teste comumente realizado em laboratórios é o teste de índice limite de oxigênio (LOI). Este é padronizado internacionalmente pela ASTM D2863 e a ISO 4589. O tamanho e a forma dos corpos de prova não são rigorosamente especificados, esses possuem uma faixa de uso que depende do material a ser ensaiado. Geralmente são utilizados com dimensão de 100 x 65 x 3 mm (Kiliaris e Papspyrides, 2010).

A Figura 16 apresenta amostra posicionada para o ensaio de LOI. Ela fica verticalmente dentro de uma chaminé de vidro.

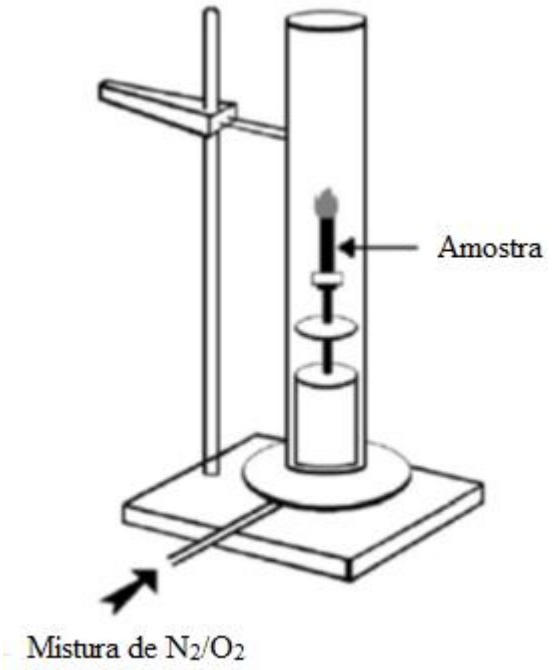


Figura 16: Aparato do teste de LOI (Kiliaris e Papspyrides, 2010).

A chaminé controlada com purga da mistura de oxigênio e nitrogênio. A chama do bico de Bunsen é aplicada no topo da amostra até a superfície inteira inflamar. N_2O_2

Se a amostra não inflamar depois de 30s, a concentração de oxigênio é aumentada. A amostra deve estar em combustão. Se a amostra continuar queimando por mais de 3 min depois de removida a fonte de ignição, ou se mais de 5 cm da amostra é consumida, uma nova amostra deve ser ensaiada a com concentração menor de oxigênio.

O LOI é o valor limite da concentração de oxigênio, a qual a amostra ensaiada é autoextinguida em menos de 3 min e menos de 5 cm de material consumido. Esse teste não representa um cenário ideal de fogo, mas é bom como uma ferramente de triagem, pois apresenta um valor numérico, em vez da classificação V-0, V-1 e V-2 como na norma UL94 (Levchik, 2007).

2.6.3.4. Calorímetro de cone

Esse tópico foi baseado na norma (ASTM E-1354, 2011)

O teste do calorímetro de cone é de bancada em média escala e que pode ser visto Figura 17.

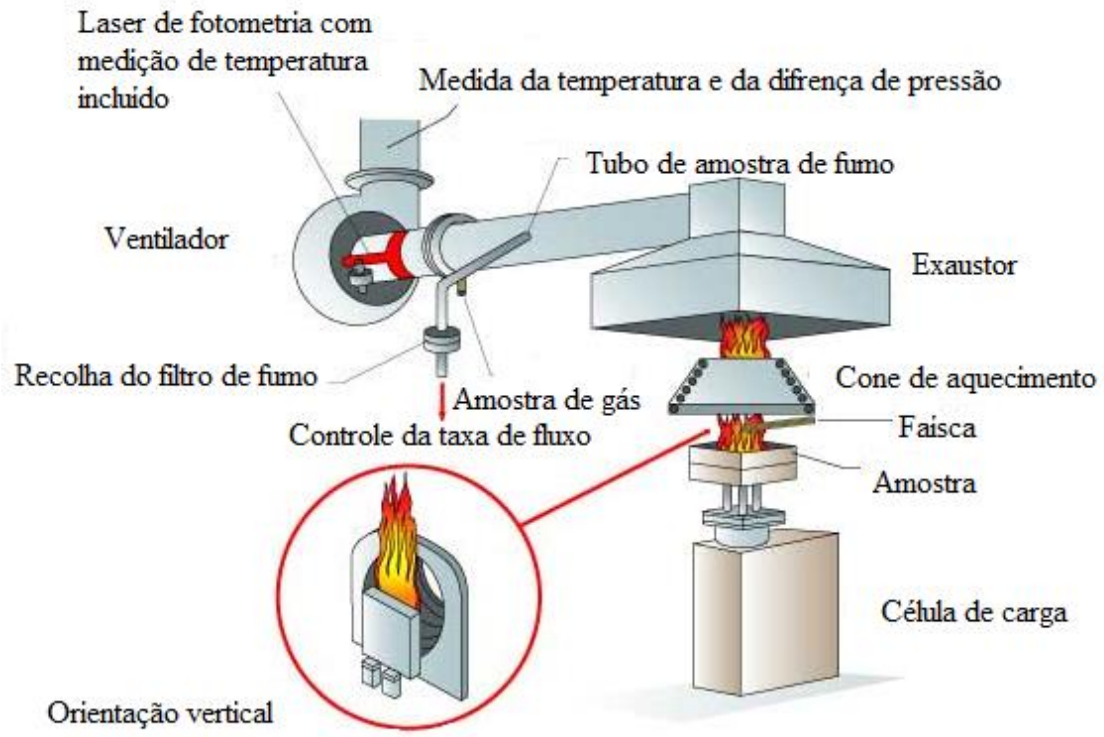


Figura 17: Esquema de um calorímetro de cone (Fonte-adaptado: www.thefullwiki.org).

O calorímetro de cone foi desenvolvido pelo NIST (Babrauskas, 1996), o qual ganhou popularidade na comunidade academica rapidamente, recebendo as seguintes normalizações: ISO 5660-1 e ASTM E–1354. Essa também é uma ferramenta de engenharia para proteção do fogo.

Ele mede o consumo de oxigênio durante a combustão, as amostras possuem dimensão de 100 x 100 mm em área e 50 mm de espessura. A liberação do calor é calculada pelo consumo de oxigênio. A amostra é exposta a um fluxo constante de calor oriunda de uma fonte cônica, a qual serve como simulação de vários cenários de fogo. A combustão é iniciada por uma pequena faísca de ignição e a inflamabilidade dos gases envolvidos são aquecidas pela amostra.

Através do ensaio do calorímetro de cone, que se pode medir:

- ✓ O tempo de ignição (TTI);
- ✓ O tempo de extensão da chama (TOF);
- ✓ A taxa de liberação de calor (HRR);
- ✓ A taxa de perda de massa (MLR);
- ✓ Pico da taxa de liberação de calor (pHRR);
- ✓ Calor total liberado (THR);
- ✓ Peso residual;
- ✓ Liberação de fumaça (TSR);
- ✓ Liberação total de CO (TCOR);

Os testes de inflamabilidade são escolhidos dependendo da aplicação que o material pretende ser usado. Os testes são apenas qualitativos e de díficil comparação entre si, mesmo assim Morgan e Bundy (2007) desevolveram um trabalho comparativo entre ensaios realizados usando a norma UL94 e o calorímetro de cone. E grosseiramente pode-se separar os materiais classificado em V-0/V-1 para uma taxa de liberação de calor (HRR_0) de 400 kW/m^2 e V-2/HB para valores mais altos que 400 kW/m^2, sendo o fluxo de calor constante a 30 kW/m^2.

2.6.4. Retardantes de chama convencionais para ABS

O copolímero de ABS como a maioria dos polímeros é de fácil combustão, portanto, o ABS possui classificação na norma UL94 como HB. A sua temperatura de rápida ignição ocorre a 390 °C, a autoignição ocorre a 480 °C e este possui LOI de 19% (Laoutid et al, 2008). Devido a essas características de fácil combustão é importante o uso de retardantes de chama em ABS, em aplicações com possíveis riscos de fogo, como por exemplo: o uso em equipamentos elétricos e eletrônicos.

A seguir estão apresentadas retardantes de chama convencionais utilizados em copolímero de ABS, cuja classificação na norma Ul94 é V-0, sendo está à classificação exigida para aplicação em usos domésticos (Gallo e Agnelli, 1998), conforme a Tabela 4 e Tabela 5. Essas informações foram fornecidas pela Chemtra, distribuidora de aditivos poliméricos. Todas essas composições por possuírem bromo são halogenadas e tóxicas.

Tabela 4: Formulação 1 do ABS para atingir V-0 (Chemtra).

ABS V-0	Composição em %
ABS	82,0
Decabromo	12
Trióxido de Antimônio	6

Tabela 5: Formulação 2 do ABS para atingir V-0 (Chemtra).

ABS V-0	Composição em %
ABS	76,8
FR-1524 (Tetrabromobisfenol A)	17,2
Trióxido de Antimônio	6

Formulações de retardantes de chama não halogenados foram revisadas por Kiliaris e Papspyrides (2010) com nanocompósitos em camadas de silicatos lamelares, formados com argila. Isso devido ao potencial para produção de materiais caracterizados pela mudança e melhora na retardância à chama e nas propriedades mecânicas.

Ma *et al.* (2011) apresentaram um trabalho com nanocompósitos polimérico combinando retardantes de chama tradicionais, retardantes de chama halogenados com bromo, e retardantes de chama a base fósforo ou intumescentes, para uma quantidade com nanocargas e argila (Ma et al, 2011).

Na Tabela 6 há uma formulação convencional com a presença de argila, contudo também é halogenada com bromo, esta apresentou V-0 e LOI 27,5% (Wang, S. et al, 2003). Preferida em relação à composição apresentada na Tabela 4, pois reduz pela metade a quantidade de trióxido de antimônio utilizado, substituindo em parte por argila que possui menor custo.

Tabela 6: Formulação 3 do ABS para atingir V-0 (Chemtra).

Aditivo	Composição em %
ABS V-0	77
Decabromo	15
Trióxido de antimônio	3
Argila OMMT	5

2.6.5. Retardantes de chama não tóxicos

Conforme Gallo e Agnelli (1998) na década 90 havia um cenário com avanço na produção de materiais poliméricos para aplicações diversas, contudo a cada ano incêndios em ambientes domésticos ou coletivos, se apresentou como necessidade estabelecer códigos, leis e normas que permitiam cobrir carências, fiscalização e controle quanto ao uso de polímeros em produtos comercialiazados.

Neste contexto, a comunidade científica propôs possibilidades de aperfeiçoamento dos polímeros quanto à prevenção de incêndio, através do desenvolvimento de aditivos retardantes de chama a serem utilizados nos materiais durante, ou antes, do processamento, como modo de reduzir a inflamabilidade dos mesmos (Gallo e Agnelli, 1998).

A solução para o problema da combustão dos materiais poliméricos no final da década de 90 se deu com o uso de combinações de retardantes de chama, em especial halogenados com bromo, devido a sua eficiência para aplicação em diversos tipos de polímeros, contudo devido aos riscos associado a toxicidades novas alternativas tem sido propostas (Gallo e Agnelli, 1998).

Dong *et al.* (2011) apresentaram um estudo com partículas de MgO com 200 nm em matriz de Policarbonato (PC), com composições crescentes até 4% em massa. O principal

resultado observado para o LOI foi com 2% em massa de MgO que exibiu aumento de 26,5% para 37%.

Yousefi *et al*. (2011) mostraram um trabalho que a retardância à chama foi melhorada no copolímero de ABS através do uso de nanocristais de PbS que foram incorporados durante o processamento em solução. Este mostrou aumento no valor do LOI de 19% para 26%.

Isitman e Kaynak (2011) usaram como matriz polimérica o Nylon (PA6), o Poli (Ácido Láctico) (PLA) e o PMMA, sendo os aditivos: a argila Cloisite 30A modificada com sal quaternário de amônia, retardantes de chama a base de metais fosfatados. Obtiveram redução no pico da taxa de liberação de calor em até 53%, determinado pelo ensaio do calorímetro de cone.

Nanopartículas de óxidos em compósits tem sido estudado devido ao comportamento de suas propriedades, em especial relativas à retardância à chama, como: resistência ao fogo, taxa de aquecimento, tempo de ignição, além da estabilidade térmica, como pode ser visto nos trabalhos seguintes:

Zhao *et al.* (2011) estudou o efeito sinergético de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO), considerando sua estabilidade térmica em um sistema com o copolímero de ABS e o Politeraftalato de etileno (PET), formando uma blenda de ABS/PET com Polifosfato de amônio (APP), com 1% ou 2% em massa de ZnO foi alcançado V-0 segundo a classificação da norma UL94 e LOI de 31%, contudo o ZnO acelera a degradação do APP componente do material (Zhao et al, 2011).

Laachachi *et al.* (2005) trabalharam com matriz de PMMA, usando aditivos de TiO_2, Fe_2O_3 e argila organofílica. Foram obtidos compósitos de PMMA com TiO_2 e Fe_2O_3. O compósito com TiO_2 apresentou aumento no tempo de ignição de 5 segundos. O compósito com Fe_2O_3 não exibiu variação no valor do tempo de ignição. Efeito sinergético foi visto entre TiO_2 e argila organofílica, com aumento do tempo de ignição em 12 segundos, o tempo para extinção aumentou 164s, o calor total liberado (THR) aumentou dez vezes, que foram os melhores resultados mostrados no artigo (Laachachi et al, 2005).

Vários trabalhos (Kiliaris e Papspyrides, 2010; Friederich *et al.*, 2010; Laachachi *et al.*, 2005, 2007; Wang, Z. *et al.* 2006; Woo K Y, 2007; Jin, 2009; Kim e Moon, 2009; Ou W et al, 2009; Lee, 2006) entre artigos e patentes, tem sido desenvolvidos utilizando o TiO_2 em aplicações com retardante de chama.

Tais como as duas patentes: Woo K Y (2007) com tema, "*Tecido retardante de chama para tintas de impressão jato de imagem real, com camada de tecido, uma camada de retardador, tinta e camada de absorção*" (Woo K Y, 2007), e Jin (2009) com o tema, "*Resina para piso industrial, é insaturada e possui estabilizador, endurecedor, plastificante, agente corante e retardador de chama*" (Jin, 2009).

Wang, Z. *et al.* (2006) mostrou uma aplicação, como revestimento de nanopartículas de TiO_2 em nanoLDHs (hidróxidos duplos lamelares nanométricos) em teste de proteção contra o fogo (curva de temperatura versus tempo), segundo a ISO834, com aumento de 20 mm a camada carbonizada, que atua como camada proteção ao fogo.

Para compreender o cenário dos aditivos retardantes de chama usados no copolímero de ABS, uma parte da literatura revisada foi dividida em quatro partes. Cada parte apresenta um objetivo específico, com opções que balizaram a escolha de novas formulações propostas nesse trabalho.

Os artigos estão apresentados na forma de uma tabela, na primeira coluna possui o título do trabalho e o autor, na segunda coluna está o objetivo de seu trabalho, na terceira coluna de forma resumida estão apresentados os materiais e métodos utilizados, na quarta coluna estão os principais ensaios realizados, e por fim, na quinta coluna mostra os resultados importantes obtidos pelo (s) autor (es), juntamente com a conclusão do trabalho.

Foram considerados os trabalhos que tiveram como método de preparação o processamento no estado fundido, pois é o método utilizado nesse trabalho. Sendo assim, os quatro objetivos foram:

1) Artigos que utilizaram o copolímero de ABS com retardantes de chama livre de halogênio. Estes trabalhos estão mostrados na Tabela 7.
2) Artigos que utilizaram Polifosfato de amônio como retardante de chama, em matriz polimérica de termoplásticos. Como pode ser visto na Tabela 8.
3) Artigos que utilizam retardantes de chama a base de fosfato, em matriz polimérica de termoplásticos. Apresentados na Tabela 9.
4) Artigos que utilizaram argila combinada com retardantes de chama, em matriz polimérica de termoplásticos. Veja na Tabela 10.

Trabalhos que utilizaram retardantes de chama livre de halogênio em suas formulações, tendo como matriz polimérica o ABS, foram: Yi (2011a, 2011b). É interessante observar a existência de pouca literatura sobre retardantes de chama livre de halogênio, tendo como matriz o copolímero de ABS.

A utilização de retardantes de chama a base de fosfato tem sido comum em diversas matrizes poliméricas, sendo essa a segunda classe de retardantes de chama mais comum. A primeira classe de retardantes de chama utilizados são os retardantes de chama com halogênio (Levchik, 2007). Assim foi feita uma revisão considerando os retardantes de chama a base de fosfato, conforme descrito na Tabela 9.

Trabalhos que usaram em suas formulações o retardante de chama polifosfato de amônio em copolímero de ABS são: Yi (2011a, 2011b) na Tabela 7 utilizaram o Polifosfato de amônio (APP) em suas composições. Este é muito utilizado em diversas matrizes poliméricas, como na blenda de ABS/PET e em outros polímeros Zhao *et al.* (2011); além dos trabalhos de Liu *et al.* (2008); Demir *et al.* (2005) e Wang, Z. *et al.* (2006) que utilizaram APP/PER/MEL em Nano-LDHs, que podem ser visto com maiores detalhes na Tabela 8.

Pesquisas com os retardantes de chama a base de fosfato em suas formulações pode ser vistas nos trabalhos exibidos na Tabela 9 (Sohn *et al.*, 2011; Cinausero *et al.*, 2011; Isitman e Kaynak, 2010a; Feyz *et al.*, 2010; Jang *et al.,* 2008; Laachachi *et al.*, 2007; Cui *et al.*, 2007). Além dos trabalhos já citados Demir *et al.* (2005) e Wang, Z. *et al*. (2006) na Tabela 8. Com argila organofílica nas suas formulações, temos Isitman e Kaynak (2010a) e Feyz *et al*. (2010) presentes na Tabela 9 e demais autores estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 7: Retardantes de chama livre de halogênio usado em ABS.

Artigo	Objetivo	Materiais e método	Ensaios	Resultados
Título (autor, ano)		Polímero, composição, preparação da amostra	Análises realizadas	Principais resultados e conclusão
Effect of a novel intumescent retardant for ABS with synergist Al(H2PO2)3 (Yi et al, 2011b)	Nesse trabalho uma poliamida, poli (hexametileno tereftalamida) (PA6T), foi utilizada como retardante de chama e agente de carbonização. Esta combinada com APP para formar um novo sistema retardante de chama (IFR) para o ABS. Al(H2PO2)3 também foi utilizado como agente sinergético.	ABS 60-75% em massa, com sistema intumescente de 25-40% em massa, formado por: 3-15% em massa PA6T, 15-30% em massa de APP, com 0-4% em massa de $Al(H2PO2)_3$ hypophosphite de alumínio. O APP atua como agente que cataliza a carbonização. Melhor resultado para a combinação: 2% de $Al(H2PO2)_3$ e APP/PA6T com razão de 5:1.	Ensaios com o LOI, UL94, TGA, FTIR, MEV. Para investigar a retardância à chama, degradação térmica e estrutura química e morfológica do resíduo da queima do novo sistema IFR/ABS.	Obteve-se LOI de 29% para composição de 5% em massa PA6T, 25% em massa de APP no ABS (70%), mas somente **V-1**. Assim foi incorporado Al(H2PO2)3, para formar o compósito ABS/APP/PA6T/Al(H2PO2)3 foi atingido **V-0**, para 2 ou 3% de Al(H2PO2)3 e APP/PA6T (5:1). Foi feito um sistema IFR e estes foram misturados ao ABS. Com 18,2% em massa de resíduo, estes foram analisados por FTIR e apresentou uma camada carbonizada, que ajuda a melhorar a retardância à chama funcionando como um escudo, por mecanismo intumescente.

Application of a novel halogen-free intumescent flame retardant for acrylonitrile-butadiene-styrene (Yi et al, 2011a)	Esse trabalho apresenta um novo retardante de chama intumescente, composto pelo PA4T poli (tetrametileno-tereftalamida) que atua como agente de carbonização e APP como fonte ácida e agente de ataque. Foi preparado o ABS com retardante de chama intumescente (IFR/ABS), investigado sua inflamabilidade e sua estabilidade térmica.	Materiais: Copolímero de ABS (0215-A), Pentaeritritol (PER), APP e PA4T, que foi sintetizado. **Foi obtido 30% de carga. APP/PA4T com razão 3:1**. Material para a síntese: cloreto de tereftaloilo (TPC), - 1,4-butanodiamina (BDA), trietilamina (TEA), cloreto de cálcio ($CaCl_2$), e N-metil-pirrolidona (NMP). O material foi seco em estufa a 100°C por 24h. Processado em extrusora dupla rosca, D= 25 mm, L/D=33, v=100 rpm, e com perfis de temperatura: 200, 210, 215, 220, 225 e 230°C. Após a extrusão os compósitos foram secos por 12h a 100°C, e foram injetados a 220-230 C.	LOI (GB/T 2406-93), UL94 (ASTM D3801), TGA, TG-FTIR para estudo da degradação térmica do compósito, observando o mecanismo de ação do retardante de chama, foi usado pellet dos compósitos com KBr, e MEV da camada carbonizada do obtido após LOI. Foi feita a caracterização estrutural do PA4T, com FTIR usando CF3COOD como solvente.	Apresentou boa retardância à chama a composição PA4T/APP/ABS (7,5/22,5/70), conforme os ensaios **LOI** passando de 18,5% para **30%**, e atingindo **V-1** segundo a classificação da UL94. O PA4T é eficiente como agente de carbonização, quando reage com o APP, conduzindo a reticulação e formando um material estável a altas temperaturas, o que provavelmente promoveu sua eficiência como retardante de chama. Além disso, revelou uma camada de carvão intumescente compacta e uniforme, formada após a combustão do compósito IFR/ABS, conforme visto pelo MEV.

Tabela 8: Trabalhos com o polifosfato de amônio

Artigo	Objetivo	Materiais e método	Ensaios	Resultados
Título (autor ano)		Polímero, composição, preparação da amostra	Análises realizadas	Principais resultados e conclusão
Synergistic Effect of Zinc Oxide on the Flame Retardant and Thermal Properties of Acrylonitrile–Butadiene–Styrene/ Poly(ethylene terephthalate)/ Ammonium Polyphosphate Systems (Zhao et al, 2011)	Nesse artigo o efeito sinergético do ZnO (micro-ZnO e nano-ZnO), o efeito de retardância à chama, as propriedades térmicas do sistema ABS/PET/APP foi investigado, para melhorar as propriedades da blenda.	ABS/PET/APP, Micro-ZnO (200-400nm), nano-ZnO (20-40nm), com composições de 1, 2, 3 e 5% de ZnO e APP entre 20-25% para a blenda.	TGA, FTIR, MEV, UL94 conforme a ASTM D 3801 e LOI.	1) Melhor na estabilidade térmica nas amostras ZnO e APP. 2) Aceleração da degradação. 3) APP atua como retardante de chama, mas apresentou ineficiência para composição maior ou igual a 30%. 4) 1% - 3% de (micro e nano) ZnO com APP no sistema apresentou **V-0** e LOI de 30%, ou seja, apresentou ótimos resultados enquanto retardante de chama. NOTA: A desvantagem é que o ZnO acelera a degradação do APP, que é um dos componentes que atua como retardante de chama no material.

The Investigation of Intumescent Flame-Retardant Polypropylene Using a New Macromolecular Charring Agent Polyamide 11 (Liu et al, 2008)	Nesse artigo a compatibilidade, o retardamento de chama e as propriedades mecânicas do APP/PER/PA11 foram analisados, como retardante de chama do PP, comparando com o sistema APP/PER/PA6, e também foi investigado o efeito sinergético do PA11 e PER.	PP, APP, PER, PA11, PA6, PP-G-MA (PP grafitizado com anidrido maleico). As cargas foram pré-misturadas no misturador e em seguida foram processadas em extrusora dupla rosca e injetados. Não há indicação das composições.	MEV, LOI (ASTM D2863-70), Resistência à Tração e ao Impacto Izod com entalhe.	PER e o PA11 apresentou boa compatibilidade com o sistema e sinergismo. O LOI 31% para o compósito APP/PER/PA11 e 29% para o compósito de APP/PER/PA6, sendo assim, observa-se diminuição na amostra com para o PA6. Para o PP enxertado com PA11 apresentou o mesmo LOI supracitado, 29%. Contudo o compósito de PP com PA6 apresentou LOI de 32%. A perda de massa ocorre para uma temperatura maior, ou seja, melhora na estabilidade térmica. Alta quantidade de resíduos sugere bom sinergismo das propriedades.

Synergistic effect of natural zeolites on flame retardant additives (Demir et al, 2005)	O objetivo desse trabalho foi aumentar a retardância à chama do PP e investigar a influencia do zeolita natural, nos aditivos de retardantes de chama APP e PER.	PP, Exolit 422 APP, o PER como tamanho de partícula menor que 75µm, e o zeolite natural como agente de sinergismo, menor que 50µm. E antioxidante, butil-hidroxi-tolueno foram usados nos experimentos. Foram obtidos 30% de carga. Razão 3:1 de APP e PER. Combinações de APP e PER foram ensaiadas para uma razão de APP e PER 4, 3, 2, 1:1. O zeolite foi incorporado nas seguintes concentrações: 1, 2, 5, e 10%. O material foi seco a 120°C durante uma noite. As amostras foram misturadas em extrusora a 60rpm, a 190°C por 10min. O PP foi fundido, no plastograph por 2min e 0,5% de antioxidante foi adicionado em seguida, e os demais aditivos foram inclusos. O material misturado foi prensado a 190°C, a 100 bar, e com dimensões: 15 x 15 x 0,3 cm. Os compósitos foram formados sobre pressão para a classificação da Ul94 e 125 x 6,5 x 3mm para o teste do LOI.	A degradação térmica dos compósitos foram caracterizados através da TGA, LOI, e testes de medidas de combustão horizontal (HB), MEV para os compósitos antes e depois da queima.	1) O APP, o PER e o Zeolite não melhoram a retardância à chama, quando usados individualmente. 2) Aumentar a quantidade de APP implica em aumento do valor do LOI. 3) Foi observado sinergismo entre o zeolite e ao aditivos retardantes de chama, APP e PER. 4) O LOI aumentou de 19% para 31% com a adição de APP/PER (2:1) na matriz de PP. E aumentou para 38% com a adição de APP/PER (2:1) + 5% de zeolite. 5) A temperatura máxima de perda de massa ocorreu aproximadamente 100°C acima, do valor para o PP sem carga. 6) A quantidade de resíduo aumentou, de 0,9% para 23% com APP/PER (3:1). 7) O MEV apresentou boa dispersão das cargas na matriz polimérica, e pós queima apresentou bolhas de diversas formas e tamanhos, com distribuição aleatória. 8) A adição 2-5% de zeolite apresentou aumento da retardância à chama, em APP/PER (2:1 e 3:1) na matriz do PP.

Effect of nanoparticles on the improvement in fire-resistant and anti-ageing properties of flame-retardant coating (Wang, Z. et al, 2006)	Nesse estudo foi investigada a interação de nano-LDHs, polifosfato de amônio, Pentaeritritol e melamina, em análise da degradação térmica de revestimento e nanorrevestimento de APP–PER–MEL, antes e depois do envelhecimento. Com objetivo de preparar um novo tipo de nanorrevestimento e estudar a melhora de resistência a fogo e degradação na presença de nanopartículas.	Resina de acrílico, APP/PER/MEL, Nano-LDHs (hidróxidos duplos lamelares) e nano-TiO2 de 20nm cada, para a formação de nanorrevestimentos retardantes de chama. O processamento dos materiais foi realizado em solução. Nanoconcentrações de 30%. 20–35% resina de acrílico, 3–6% resina de silicone, 8–12% Pentaeritritol, 25–30% polifosfato de amônia, 5–8% melamina, 2–7% fibra de vidro, 5–8% TiO_2, 5–7% acetato de butilo e 10–15% benzeno dimetil. Aplicado sobre uma placa de aço.	MET e FTIR para a análise da dispersão e estabilidade das nanopartículas, MEV e DRX apresentam uma nanoestrutura intercalada na presença de misturas de óxidos metálicos e, apresentou melhora na antioxidação, DTA, TG, teste de proteção de fogo (curva de T x t segundo a ISO834) e teste de envelhecimento (spray de água e secagem com exposição UV).	O DTA e o TG mostraram decomposição térmica de nano-LDHs de 310-430°C e é útil na formação da carbonização do sistema APP-PER-MEL de 300°C a 440°C. As camadas nanométricas a altas temperaturas são úteis na difusão do limite de oxigênio, prevenindo rachaduras.

Tabela 9: Trabalhos que utilizaram retardantes de chama a base fósforo.

Artigo	Objetivo	Materiais e método	Ensaios	Resultados
Título (autor ano)		Polímero, composição, preparação das amostras	Análises realizadas	Principais resultados e conclusão
Study of the Viscoelastic Properties of PC/ABS Blend Containing Triphenyl Phosphate (TPP) and Nanoclay and Its Correlation with Morphology (Feyz et al, 2010)	O objetivo dessa pesquisa foi investigar o efeito do TPP e nanoargila na morfologia e propriedades reológicas da blenda PC/ABS.	PC com composições de 54,6% a 65%, ABS entre 29,4% e 35%, TPP com 0, 8, 10, 12, 13 e 15%, com nanoargila entre 2, 4 ou 6% e sal quaternário de amônio. Material foi processado em extrusora com dupla rosca, para a razão de 65-35% de PC/ABS.	Caracterização da morfologia (DRX, MET e MEV) e reológica.	1) Estudo para entender o efeito da TPP, da nanoargila com o retardante de chama apresentou: Desvio negativo do comportamento da blenda, conforme comportamento reológico. 2) A variação da viscosidade complexa (n*) com a frequência angular apresentaram bons resultados, de acordo com o modelo de Carreau. 3) O TPP aumentou a viscosidade e a elasticidade, com diminuição da tensão. 4) Estrutura intercalada com a argila, conforme a DRX, MET e a presença do TPP melhorou a intercalação.

Flame Retarding PC/ABS Resins having Superior Thermomechanical Properties (Sohn et al, 2011)	Nesse estudo o TPP foi grafitizado na resina de ABS usando BPO como catalizador, imobilizando o TPP no butadieno. TPP-grafitizado no ABS (ABS-g-TPP) foi mistura ao PC, formando a blenda PC/ABS, de acordo com os métodos preparativos comerciais, para aplicações como retardante de chama.	Materiais: ABS (com 54% de butadieno), Trifenil fosfato (TPP), tetrahidrofurano (THF) como solvente e o BPO como iniciador catalizador para grafitizar o TPP e, politetrafluoretileno (PTFE). Então foi produzido TPP grafitizado no ABS, visando minimizar os efeitos plastificantes do TPP, através do BPO para garantir a imobilidade do TPP no butadieno - ABS. A mistura de PC, SAN, TPP, PTFE o ABS-g-TPP foi processado no misturador a 230°C, a 60 rpm durante 7 min e em seguida foram extrudados. Sendo 160 g de PC, 20 g de ABS, 20 g SAN, TPP de 12-26 (phr = per hundred rubber) e 1-13 (phr) como aditivos.	Ensaios mecânicos, de establidade térmica e retardância à chama. Através da temperatura de Vicat (ASTM D-1525), força de impacto IZOD (ASTM D-256), MET, FTIR, DSC, TGA, NMR (ressonância magnética nuclear), norma UL94 segundo o teste de combustão da Coreia (QM500VA), com tempo de ignição.	1) O TPP foi um sucesso grafitizado no PB. 2) Para o TPP grafitizado em metade do butadieno do ABS, os compósitos obtidos mostraram reduzução da plasticidade causada pelo TPP. 3) O ABS-g-TPP foi misturado e extrutado com condição de comercialização de retardantes de chama para a resina PC/ABS, exceto o conteúdo de TPP que variou entre 13 phr (controle) e 6 phr. 4) Testes termomecânicos (Izod e Vicat) e a norma UL94 (tempo de ignição) atingiram **V-0** para 8phr de TPP.

Synergistic effect between hydrophobic oxide nanoparticles and ammonium polyphosphate on fire properties of poly(methyl methacrylate) and polystyrene (Cinausero et al, 2011)	O objetivo desse artigo é investigar se combinações de APP/nanopartículas de óxidos podem ser eficientes em polímeros, como o PS e PMMA. Além disso, investigar o caráter hidrofóbico/hidrofílico de dois tipos de nanopartículas de óxidos (sílica e alumina) e possibilidades de efeito sinergético retardante de chama ocorrendo com combinações de nanopartículas de óxidos e APP.	PMMA e PS com composição de 100 e 85%, alumina hidrofílica (Alu), alumina hidrofóbica (alu-C8) ambas com 13nm de diâmetro, com composição de 5%. Sílica hidrofílica (Sil), sílica hidrofóbica (Sil-C8) com tamanho médio de 12nm, com composição de 5%. APP (polifosfato de amônio) com composição de 15% ou 10%. Foi utilizado misturador a 225°C para produção de master com razão de 50/50, e em seguida foram processados no estado fundido em extrusora.	Calorímetro de cone, LOI (ISO 4589), TGA, DRX, EDX (raio-x de energia dispersiva), MEV, ATR-FTIR para análise dos resíduos.	1) A presença do APP no PMMA implica na redução de 60% do pHRR, com a inclusão dos aditivos implica em maior redução, sendo o resultado mais significativo para a sílica hidrofóbica, com redução de 77% do pHRR. 2) Esse comportamento também é encontrado para o TTI, com aumento de 8s, no entanto, o maior aumento foi para a sílica hidrofílica com 12s. 3) A Sil-C8 apresentou LOI de 25% e a Sil LOI de 21,5%, onde para o PMMA o LOI foi de 18%. 4) Foi observado comportamento semelhante para o PS, com diminuição do pHRR em 80%, contudo o TTI diminuiu 22s para a Sil. 5) PMMA_APP 10%_Alu-C8 5% mostrou diminuição da fumaça. 6) A relação térmica e o comportamento do fogo para óxidos exibiu forte interação entre os óxidos e fosfato retardante de chama, implicando em modificações no modo de degradação do APP. 7) Mostrou aumento na estabilidade térmica, em relação ao polímero.

Nanoclay and carbon nanotubes as potential synergists of an organophosphorus flame-retardant in poly(methyl methacrylate) (Isitman e Kaynak, 2010a)	O objetivo desse estudo é avaliar o potencial sinergético de retardantes de chama com nanopartículas: nanoargila e nanotubos de carbono, quando usados em combinação com componentes livres de halogenados, a base de fósforo intumescente retardante de chama em matriz de PMMA.	PMMA, nanoargila (Cloisite 30B), nanotubo de carbono, organofosforado (OP), Exolit OP1312. Foram combinados PMMA com 3% de nanoargila ou 1% de nanotubo, com 9% e 18% de OP. Sendo, PMMA_nanoargila(3%)_OP(9 ou 18%) e, PMMA_nanotubo(1%)_OP(9 ou 18%). Dispersão em mistura no fundido, com extrusora dupla rosca, a 240°C durante 3min. E também foi realizado o processamento por solução.	MET, DRXH e ATR-FTIR para análise dos resíduos, calorímetro de cone , HRR (ISO13927) com fluxo de 35 kW/m2, LOI (ISO4589), TGA para taxa de 10C/min, em N_2 com fluxo de 80ml/min, DSC e testes mecânicos.	1) As nanoargilas superam as múltiplas camadas de nanotubos de carbono em termos de retardância à chama, onde a nanoargila apresentou redução de 30% para o pHRR, contra 25% dos nanotubos, sem adição de organofosforado, com a adição de 18% deste a redução chega a 66% do pHRR com LOI de 22,5%. 2) Em relação às propriedades mecânicas também, quando usado o potencial sinergético combinado com um aditivo organofosforado retardante de chama em PMMA os nanoargilas exibiram melhores resultados, sendo o PMMA/OP9 mostrou uma tensão de 89,7 MPa e módulo de elasticidade de 3,6 GPa. 3) Contudo com adição da argila há uma redução para 80MPa e aumento do módulo para 4,1 GPa. 4) Em contrapartida, os nanotubos foram mais eficientes em melhorar a estabilidade térmica da formulação intumescente, conforme TGA que apresentou aumento de ~17°C.

Study of a Novel Halogen-Free Flame Retardant System through TGA and Structure Analysis of Polymers (Jang et al, 2008)	Nesse estudo foi medido a “amigabilidade ambiental” e a eficiência-custo dos sistemas de retardância à chama, desenvolvendo uma camada de carvão.	ABS, HIPS, PBT, PET, PC, PPE, PE, PP, EVA, PMMA, PPS formando blendas e PN (novolac de fenol) usado para acelerar a formação de carvão, Resorcinol de bis (di-2, 6-fosfato de xyryl), doravante RXP. Foram obtidas 16 blendas. Os polímeros foram misturados em uma extrusora dupla rosca formando blendas de ABS e HIPS.	TGA e análise da estrutura química dos polímeros e das blendas obtidas.	1) O ABS apresenta LOI de 19% sem resíduo a 700°C. 2) O ABS possui temperatura de perda a 5% de 383°C em atmosfera de ar e 399°C em atmosfera de nitrogênio. A perda de 30% de massa de 431°C em ar e de 434°C em nitrogênio. 3) As blendas que apresentaram **V-0** na Ul94 foram: ABS/PC/RXP (30/70/20), HIPS/PPE/RXP (70/30/20) e HIPS/PC/RXP (30/70/20).

Fire retardant systems in poly(methyl methacrylate) - Interactions between metal oxide nanoparticles and phosphinates (Laachachi et al, 2007)	Esse artigo investigou o uso de TiO_2 e Al_2O_3 em blendas de PMMA, com base de fosforados e aditivos (Exolit OP930 e OP1311). Esses aditivos foram escolhidos devido à eficiência como retardante à chama em polímeros contendo óxidos, tais como poliamida e o poliéster.	PMMA com composição de 100 e 85%, TiO_2 (P25) e Al_2O_3 com composições 3, 6, 9, 12 ou 15%. Aditivos retardantes de chama: Exolit OP930 e OP1311 com as mesmas proporções, mas com combinações contrárias, mantendo 15% de aditivo (TiO_2 ou Al_2O_3 com OPs). Sendo combinado TiO_2 ou Al_2O_3 com um dos aditivos retardantes de chama comerciais.	TGA, calorímetro de cone, MEV e DRX, para análise dos resíduos.	1) Efeitos sinergéticos foram observados para o nanocompósito com alumina e OP930. Levando a redução do pHRR e TRH maior que 30% em massa, e aumento de 20s para o TTI. 2) Sendo que a alumina apresenta maior aumento para o TTI, do que o TiO_2, no entanto, na diminuição do pHRR o TiO_2 mostrou mais significativo. 3) Os resultados obtidos com atuação principal dos aditivos OP930 e OP1311 na fase condensada, a presença dos óxidos reforçou o buraco de carbono nas camadas, promovidos pelo aditivo fosforado. 4) Portanto, a presença de TiO_2 e Al_2O_3 melhoram a estabilidade térmica e comportamento em meio ao fogo. Contudo, o melhor resultado diante do fogo foi apresentado pela Al_2O_3 e OP930.

Preparation and properties of flame retardant high impact polystyrene (Cui et al, 2007)	Neste trabalho o HIPS com o nano-CG-ATH e RPM, com pobres propriedades de forças de impacto foi melhorada com adição de SBS. Então amostras foram analisadas com respeito às propriedades mecânicas, degradação térmica, e comportamento em combustão. Adicionalmente sua morfologia na superfície de fratura.	HIPS, RPM (masterbatch de fósforo vermelho), ATH, hidróxido de sódio, CO_2 e ácido oxálico. O HIPS foi obtido por mistura no fundido com extrusora dupla rosca, formando os nanocompósitos. Combinações: o HIPS variando entre 53-88%, RPM com valores de 0, 3, 6, 9 ou 12%, o nano-CG-ATH com valores de 0, 5, 10, 15 ou 20% e SBS 0, 6, 9, 12 ou 15%.	Análise das propriedades mecânicas Charpy a baixa temperatura, tensão com v=5mm/min e flexão v=10mm/min. Análise de TGA com 15mg de amostra, com baixas temperaturas até 1073K, com aquecimento de 10°C/min. Testes de combustão com a norma UL94. MEV para análise morfológica e FTIR antes e depois da combustão.	1) Variando a composição do nano-CG-ATH de 0, 5, 10, 15 ou 20% observou que com o aumento da composição, diminui o a força de impacto. 2) Quando nanocompósito é adicionado acima de 10% a tensão diminui gradualmente. 3) A força de impacto diminui com o aumento da concentração do RPM. 4) A tensão apresenta aumento até 5% de RPM e diminui para maiores concentrações. 5) O módulo de flexão aumenta com o aumento das concentrações do nano-CG-ATH e do RPM. 6) Para composições com o SBS o aumento da concentração apresentou aumento da força de impacto, diminuição da tensão e do módulo de flexão. 7) Análise de TGA apresentou uma decomposição do compósito e uma segunda devido a decomposição dos resíduos. 8) A retardância à chama apresentou resultados **V-0** para a composição HIPS/nano-CG-ATH/RPM (68/20/12), e com a adição de SBS (6, 9, 12 e 15%) para melhora as propriedades mecânicas atingiu-se **V-0** com melhor resultado, para HIPS/nano-CG-ATH/RPM/SBS (53/20/12/15). 9) A análise de FTIR confirma a presença dos grupos P-O-P e P-O-C nos resíduos, qual é benéfico para a formação da camada de carvão durante a combustão de materiais poliméricos.

Thermal stabilities and flame retardancies of nitrogen–phosphorus flame retardants based on bisphosphoramidates (Nguyen e Kim, 2008)	Esse artigo estudou as relações entre os grupos de difenilfosforilo, fosforamidatos e componentes com Nitrogênio. Para esse propósito foram estudas estruturas já relatadas na literatura como o bisphosphoramidates, além de novo fosforamidato, que é analogo ao RDP (resorcinol bis (fenil fosfato)) com maior capacidade de carbonização.	Anilina, piperazina, etilenodiamina, resorcinol, cloreto de 1,3-diaminebenzene fosforilo, clorofosfato de difenilo, cloreto de magnésio e foram adquiridos a partir de Aldrich. Etileno-glicol, cloreto de metileno (MC), tetrahidrofurano (THF), clorofórmio, e trietilamina da Samchun Chemical Company, Coreia. Policarbonato (PC) e acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) foram fornecidos pela Cheil Industries, na Coreia.	FTIR, DSC, TGA, LOI e Ul94.	Foi realizada a síntese de bisphosphoramidates e bisphosphates, com seis retardantes de chama. Além da síntese P-N: bis resorcinol (N, N0-diphenylphosphorodiamidate). ABS com 30% de carga apresentou LOI de 18,4% e maior aumento obtido foi de 22,9% para o aditivo TEPP com 11,81% de fósforo e 5,34% de nitrogênio. As amostras com PC foi observado classificação V-0 e V-2 para algumas composições. Amostras que apresentaram classificação V-0 conforme a Ul94: PC com 3% ou 5% de aditivo, sendo o retardante ora 4N-RDP com 10,82% de fósforo e 4,92% de nitrogênio.

Tabela 10: Trabalho com o uso de argila e ensaios de chama.

Artigo	Objetivo	Materiais e método	Ensaios	Resultados
Título (autor ano)		Polímero, composição, preparação da amostra	Análises realizadas	Principais resultados e conclusão
Structural Characterization of LDPE/EVA Blends Containing Nanoclay-Flame Retardant Combinations (Ramírez-Vargas et al, 2011)	O objetivo desse trabalho foi desenvolver um LDPE/EVA usando nanoargila e reduzindo a quantidade de ATH. A ideia foi projetar um componente com características retardante de chama similiar as poliolefinas, enquanto também oferece baixa densidade e, melhor comportamento reológico e processamento.	LDPE e EVA com proporção de 70/30 produzido em extrusora dupla rosca, ATH foi reduzido de 53% para 47, 43 e 38%, compatibilizante PEgMA e EVAgMA, MMT com 6 ou 10% de: 20A, 15A, 30A, I28B ou NFSA. Foram estudadas diferentes combinações de MMT com ATH na blenda de LDPE/EVA, investigando os seus efeitos como retardância à chama, propriedades mecânicas e reológicas.	DRX, SMET (MEV no modo de transmissão), TGA, LOI (ASTM D 2863) realizados com amostras de 120mmx7mmx5mm de acordo com o BS2782 teste de fogo, mesmo tamanho para a norma UL94. E os ensaios reológicos com L/D=27.55 e D=¼ 1mm, 195C, de acordo com a ASTM D297.	A DRX apresentou aumento no espaçamento basal, com boa intercalação com para a MMT-I28 e a MMT-20 com mudança de 2,43 nm para 3,9 nm, no último caso. Componentes com 10% de argila melhoram a retardância à chama mais, do que com baixa concentração (6%) de argila. E alta quantidade de argila, resultou no aumento do resíduo inorgânico, o qual apresentou melhora nos testes de chama. As propriedades com argila e ATH são equivalentes a somente com ATH. Baixa quantidade de ATH resultou em baixa densidade e melhor processabilidade durante a extrusão. Nenhuma das composições atingiu **V-0**. ATH com 53% exibiu LOI de 27% e baixo tempo de propagação da chama, isso devido à alta concentração de ATH. Pode-se concluir que a substituição de parte de ATH por argila, forma um nanocompósito com similares propriedades de retardância à chama, no entanto o nanocompósito/ATH/argila apresenta menor densidade, menor viscosidade e consumo baixo de energia durante o processamento, o que representa uma vantagem econômica e de produção industrial.

Tailored flame retardancy via nanofiller dispersion state: Synergistic action between a conventional flame-retardant and nanoclay in high-impact polystyrene (Isitman e Kaynak, 2010b)	Estudar o sinergismo de retardância à chama e propriedades mecânicas em polímeros termoplásticos, contendo nanoargila em diferentes estágios de dispersão*, i.e.* nanocompósitos intercalados ou microcompósitos com fases separadas foram investigadas de maneira comparativa.	HIPS, MMT modificada com cátions de amônia Cloisite 10A, ATH 12µm. Composição e combinações com MMT 3% e ATH de 15, 25, 35%. Para misturas no fundido e em solução, formando um nanocompósito polímero/argilomineral intercalado e microcompósito em fase.	Retardância: LOI (ISO4589), UL94, HRR (ISO13927), taxa de combustão horizontal e calorímetro de cone. MET e DRX mostraram a intercalação dos nanocompósitos e fases dos microcompósitos e nanocompósitos, MEV, TGA. Ensaios mecânicos: testes de tensão.	1) Redução de 30% do pHRR com 3% de argila, mais acentuada na mistura em solução. 2) pLMR mostrou-se 10x menor para mistura na solução com argila e ATH. 3) LOI apresenta 4x menor para 5% ATH, do que 35% de ATH, para a mistura em solução é 1% menor o valor. LOI de 22% para o nanocompósito. 4) Os resíduos do teste de cone foram analisados por DRX apresentou ATH e mistura de ATH/argila. 5) O módulo de elasticidade aumentou 40-50% e o módulo de elasticidade aumentou 51% para os nanocompósitos. 6) A curva de tensão x deformação apresentou 10MPa mais resistente e dúctil, do que para o HIPS, sendo que o HIPS com fibra de vidro apresenta o mesmo resultado, contudo é frágil. Portanto, HIPS com argila e ATH é bom retardante de chama e apresenta boas propriedades mecânicas.

Flame retardant and the degradation mechanism of high impact PS_Fe-montmorillonite nanocompósitos (Kong et al, 2008)	Estudou o efeito sintético do Fe-MMT no HIPS na formação do nanocompósito, melhorando e tornando favorável algumas propriedades comparadas com o polímero, trazendo novas aplicações.	Material: HIPS e Fe-MMT, sendo que o Fe-MMT foi sintetizado e incorporado a matriz de HIPS. O nanocompósito HIPS/Fe-MMT foi preparado por intercalação no fundido, através uma extrusora dupla rosca a 180°C durante 10min. Com composições: para o HIPS 100, 99, 97 e 95% e o Fe-OMT 0, 1, 3 e 5% foram combinadas.	DRX, MET, TGA, calorímetro de cone, Py-GC-MS (pirólise cromatografia gasosa espectrometria de massa).	1) Apresentou diminuição no pHRR com o aumento da composição do Fe-OMT, sendo para 5% de Fe-OMT exibiu melhor resultado com redução de 50% do pico. 2) Houve diminuição na perda de massa com o aumento da composição Fe-OMT, comparado ao HIPS. 3) A temperatura de decomposição esteve em torno de 200°C, para todos os nanocompósitos e mostrou ótima estabilidade térmica. 4) O Py-GC-MS aduziu não usual alto valor do campo de α-metilestireno, que indica a intensificação transferência de radical intermolecular nas reações da cadeia. 5) Resultando em propriedades únicas do nanocompósito, forte interação entre as camadas estrutura do silicatos e a cadeia polimérica, e o ferro talvez seja importante radical que preenche os sítios.

Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly (methyl methacrylate) (Laachachi et al, 2005)	Esse artigo obteve como resultado partículas nanométricas de (TiO_2) e (Fe_2O_3), e organicamente modificada MMT em uma matriz de PMMA.	PMMA, TiO_2 P25 (21nm/ 50m2g-1 e 0,2 µm), Fe_2O_3 (fase Y - 23nm e fase α - 2,5µm) e OMMT cloisite 20A com sal de amônia. As amostras foram preparadas no estado fundido, em extrusora, a 225°C e 50rpm durante 7min. Os pellets dos nanocompósitos foram moldados por compressão, a 250°C, com 100 bar por 5 min, para obter amostras com 100x100x4 mm3. Composição: Na fase inorgânica preparados com concentrações de 5, 10, 15 e 20% de carga, sendo cada carga individualmente e a combinação de cada óxido (TiO_2 e Fe_2O_3), com argila OMMT, mantendo as concentrações supracitadas.	TGA, calorímetro de cone, DRX, MET para o nanocompósito e o microcompósito.	1) O pHRR é 10-100s menor com TiO_2 e argila, com 5% de cada. 2) O tempo total de combustão aumentou 237s, o tempo de ignição aumentou 5s para o TiO_2 e permaneceu constante para o Fe_2O_3. 3) Efeito sinergético entre TiO_2 e OMMT resultou no aumento do tempo de ignição de 12s, o tempo para extinção aumentou 164s, o THR aumentou 10x, TSR diminuiu 278s para 5% de OMMT. 4) O reforço no efeito de barreira, conforme visto nas fotos e DRX (antes e depois da análise de cone) dos resíduos, sendo de ~10% do resíduo, compostas de carga mais escura e mais concentrada dos óxidos. 5) Apresentou melhora na estabilidade térmica e baixou a temperatura de degradação do material em ~20°C.

3. Objetivos

No presente trabalho foram estudados aditivos, ou cargas, para o copolímero ABS que possam atuar como retardantes de chama para a fase matriz. O objetivo principal foi empregar cargas inertes, que possam substituir os retardantes de chama tóxicos, formados por combinação de compostos halogenados ou não, normalmente utilizados em produtos industriais. A metodologia utilizada pode ser assim resumida:

- Na primeira etapa do trabalho foram estudados compósitos com substituição parcial dos retardantes de chama tóxicos por cargas inorgânicas inertes, que podem atuar como aditivo antichama, além de recuperar, ao menos parcialmente, a perda em propriedades mecânicas causadas pelas cargas antichama tóxicas. Nessa etapa as cargas inertes substituíram retardantes halogenados e foram usadas combinadas ao trióxido de antimônio (tóxico).
- Na segunda etapa do trabalho foram preparados compósitos com substituição total dos aditivos antichama tóxicos, sejam eles halogenados ou não, por cargas orgânicas e inorgânicas inertes, compostos com: argila organofílica, fósforo, nitrogênio, partículas e nanopartículas de óxidos. A segunda etapa também envolveu o preparo de compósitos com aditivos antichama comerciais, para serem empregados como comparativos aos aditivos estudados;
- Os materiais obtidos foram caracterizados por avaliação da morfologia, e por ensaios mecânicos, térmicos e de retardância à chama.
- Por fim, fez-se uma avaliação da correlação microestrutura / propriedade.

4. Metodologia

Nessa sessão estão apresentados os materiais e os métodos utilizados nesse trabalho. Para cada material está descrito sobre a sua química, o seu funcionamento e suas principais aplicações. Dos retardantes de chama estão prioritariamente indicando o seu uso nesse trabalho. Os métodos desenvolvidos estão descritos detalhadamente, juntamente com os ensaios realizados para a caracterização dos compósitos obtidos.

4.1. Materiais

Nesta sessão são mostrados os materiais utilizados e suas características. Primeiramente é apresentado o copolímero de ABS e suas propriedades, conforme a ficha técnica do produto. Em seguida está descrito sobre as argilas Montmorilonitas utilizadas e suas características, conforme ficha técnica. Por fim, estão descritos sobre os retardantes de chama utilizados mostrando as suas propriedades e mecanismo de funcionamento.

4.1.1. Copolímero de ABS

A matriz polimérica usada para a obtenção dos compósitos foi o copolímero de ABS. De acordo com as informações do fabricante, o ABS utilizado possui nome comercial de ABS GA800, grade High gloss. Este copolímero é indicado para aplicação em moldagem por injeção, em equipamentos eletroeletrônicos como: telefones e calculadoras, além do uso em brinquedos e na indústria automobilística. O ABS utilizado foi fornecido pela Activas.

A Tabela 11 apresenta as principais propriedades disponíveis na ficha técnica do produto, conforme fabricante.

Tabela 11: Principais propriedades do ABS GA 800 (Ficha técnica fornecida pela Activas).

Processamento	**Dimensão**
Temperatura de processamento	190-240 °C
Temperatura secagem	80-90 °C durante 2-5h.
Índice de fluidez	20 g/10min
Propriedades Mecânicas	
Tensão de ruptura	530 kg/cm^2
Módulo de Young	2,4.10^4 kg/cm^2
Resistência ao impacto Izod com entalhe	27 kg.cm/cm
Dureza Rockwell	87 Escala-R
Inflamabilidade	HB (UL94)

4.1.2. Argilas

Foram utilizados dois tipos de argila organofílicas e esmectíticas, predominantemente Montmorilonitas.

Uma argila organofílica comercial denominada Cloisite 20A modificada com sal quaternário de amônio com d_{001} = 2,42nm segundo a difração de raios-x, com capacidade de modificar a 95 meq/100g.

E outra argila Cloisite sódica possui d_{001}= 1,17nm conforme informações da ficha técnica do produto. Ambas as argilas montmorilonita foram fornecidas pela Southern Clay Products Inc., provinda dos Estados Unidos da América.

A Tabela 12 apresenta detalhes e propriedades sobre as argilas utilizadas.

Tabela 12: Características das argilas Montmorilonita.

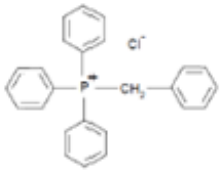
Argilas	**Umidade**	**Perda de ignição**	**Modificada**	**CTC**
Cloisite 20A	2%	38% em massa	2M2HT	95 meq/100g argila
Cloisite Sódica	4-9%	7% em massa	Não	Não

4.1.3. Sal quaternário

O sal quaternário utilizado no tratamento da argila Cloisite sódica foi um sal a base de fosfônio, o Cloreto de Benzil Trifenil Fosfônio (ou BzTPPC).

A Tabela 13 apresenta a estrutura química, fornecedor e características do sal quaternário supracitado.

Tabela 13: Estrutura química do sal quaternário de fosfônio.

Sal quatenário de fosfônio	Estrutura Química do Sal	Especificação (Fornecedor)	Aparência (20°C)
Cloreto de Benzil Trifenil Fosfônio		BzTPPC (Dishman)	Pó branco Pureza 99% T_{dec} = 320°C

4.1.4. Aditivos Retardantes de chama

Nessa seção estão exibidos os retardantes de chama usados nesse trabalho. Cada subseção aborda um aditivo, suas características e seu funcionamento, enquanto retardante de chama.

Trióxido de Antimônio (AO)

O Trióxido de antimônio é um retardante de chama convencional, porém é tóxico com risco de problemas cardiovasculares se inalado ou ingerido. Possui fórmula química Sb_2O_3, ponto de fusão a 655°C, densidade de 5,2 g/cm³ e com partículas de 1,2 µm de tamanho. Os dados foram obtidos da ficha de informações de segurança de produto químico

(FISPQ). Este material foi fornecido pela Chemtra. Este retardante de chama é inorgânico e atua formando uma barreira de proteção. Mecanismo de funcionamento através dos radicais livres (Gallo e Agnelli, 1998).

Hidróxido de Alumínio (ATH)

O Hidróxido de alumínio é popularmente conhecido como alumina tri-hidratada (ATH). É um retardante de chama do tipo inorgânico. Ele é produzido industrialmente por meio de dissolução, em soda cáustica e recristalização da gibsita, contido na bauxita pelo processo Bayer. Suas partículas constituem-se de aglomerados de cristais primários, que se formam durante a etapa de recristalização. As informações e o material foram fornecidos pela Alcoa.

O mecanismo de funcionamento da ATH é através do resfriamento, a liberação de água absorve o calor do processo de combustão, a alumina forma uma camada protetora entre a zona de combustão e a superfície do polímero. O vapor d'água atua diluindo os vapores de gases da fase condensada na região da queima (Gallo e Agnelli, 1998).

Óxido de Decabromodifenila (Decabromo)

O Óxido de Decabromodifenila ou simplesmente Decabromo, possui nome comercial de FR-1210. É um retardante de chama bromado utilizado nas formulações do copolímero de ABS, para atingir a classificação V-0 da norma UL94. É um retardante de chama halogenado orgânico reativo, portanto reage quimicamente com o polímero. As informações e o material foram fornecidos pela Chemtra.

O mecanismo de funcionamento de retardantes de chama halogenados ocorre interferindo nos radicais livres da fase gasosa, que dão origem ao processo de combustão. Sendo assim, é um mecanismo de ação química (Gallo e Agnelli, 1998).

Dióxido de Titânio (TiO_2)

O Dióxido de titânio (TiO_2) é um importante componente, comercializado principalmente como pigmento branco, que transmite opacidade aos revestimentos de superfície, plásticos e papel. Possuir aplicações em usos na medicina: em próteses para o joelho, quadril, implantes dentários, marca-passo e equipamentos cirúrgicos (Diamanti et al, 2011). Além de aplicações como retardante de chama, quando combinados com outros componentes retardantes, ele pode ser utilizado visando diminuir os custos nas composições (Titelman *et al.*, 2002; Wang, Z. *et al.*, 2006).

O dióxido de titânio foi fornecido pela Cristal global em tamanho micrométrico, e em partículas nanométricas foi fornecido pela Evonik Degussa. Este material é inorgânico, atua formando uma barreira de proteção e pode melhorar a supressão de fumaça (Levchik e Weil, 2007).

Polifosfato de Amônio(APP)

As informações sobre o Polifosfato de amônio (APP) foram fornecidas pela SinoHarvest, uma empresa química que comercializa o APP cristal fase I e fase II. O Polifosfato de amônio é um sal inorgânico de ácido fosfórico e amônia. Esse retardante de chama tem como fórmula química $[NH_4PO_3]_n$. O comprimento da cadeia (n) pode ser variável como ramificado, podendo ser otimizado para $n>1000$.

Uma cadeia linear pequena ($n<100$) é mais sensível à água e com menor estabilidade térmica do que uma o APP com grande comprimento de cadeia ($n>1000$), o qual possui baixa solubilidade em água (<0,1 g/ 100ml).

O APP é um componente estável e não volátil. Contudo, em contato com água sofre hidrólise lentamente formando fosfato monoamônio (ortofosfato). A alta temperatura com exposição prolongada à água pode acelerar o processo de hidrólise. Cadeias longas de APP iniciam sua decomposição com temperaturas acima de 300°C, cadeias menores iniciam a decomposição acima de 150°C, e o produto da decomposição é o ácido fosfórico e amônia.

Tipos de Polifosfato de Amônio

Existem dois tipos de APP, o cristal de fase I (APP I) e o cristal de fase II (APP II).

O **APP cristal de fase I** é caracterizado por variação linear do tamanho da cadeia. Apresenta baixa temperatura de decomposição de 150°C e é a mais solúvel em água do que o APP cristal de fase II possui solubilidade entorno de 4g/100ml.

Na Figura 18 está exibida a estrutura geral do APP I, que geralmente apresenta n<100, como observado.

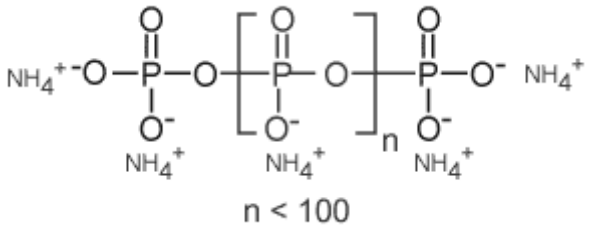


Figura 18: Esquema da estrutura química do APP de fase I.

O **APP cristal de fase II** possui o peso molecular é maior do que o APP I, pois o n>1000. O APP II possui alta estabilidade térmica, temperatura de decomposição começa a aproximadamente a 300°C e possui solubilidade em água menor que o APP I, de 0,5g/100 ml. A empresa Budenheim utiliza um revestimento no APP de fase II, e consegue solubilidade de 0,1g/100ml.

Na Figura 19 está apresentada a estrutura do APP cristal de fase II, que é cruzada e ramificada.

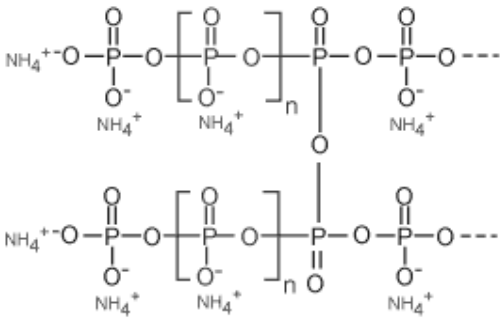


Figura 19: Esquema da estrutura química do APP de fase II.

O conhecimento sobre a química do polifosfato de amônio fornece informações que podem ser relevantes no processamento do material, ou ainda na escolha de qual tipo de APP a utilizar.

Nesse trabalho o APP de fase II foi escolhido devido a sua alta temperatura de decomposição de 300 °C, pois o copolímero de ABS é processado a 230 °C garantindo assim estabilidade térmica durante o processamento do material.

O APP é base para sistemas eficientes de retardantes de chama livre de halogênio e com larga faixa de uso em materiais poliméricos, como: PP, PE, PVC, poliéster, resinas termofixas como o epóxi, o poliuretano e várias áreas em expansão, como as tintas. O APP não é tóxico e diminui a geração de fumaça, devido ao mecanismo de ação intumescente.

O APP cristal de fase II não é tóxico, contém Nitrogênio e Fósforo, com alto grau de polimerização n>1000, com boa estabilidade térmica, baixa sensibilidade à água, baixa geração de fumaça e o material não apresenta gotejamento. Ele é eficiente como um tipo de retardante de chama inorgânico, portanto, de ação física.

Melamina

A Melamina (MEL) é um retardante de chama com 67% de concentração de Nitrogênio, e é o maior valor encontrado entre os retardantes de chama. Ela não possui ponto de fusão e sublima a temperaturas acima de 350°C, como consequência uma quantidade significante de energia é absorvida, a qual permite diminuir a temperatura do polímero. O seu mecanismo de funcionamento é intumescente e este acelera o processo de fosforização quando utilizado em conjunto ao polifosfato de amônio (Levchik, 2007). Formando uma camada de carbonizada de dez a cem vezes a camada original, assim é barreira e isolante térmica. Por isso será utilizado em formulação com o APP. Este material foi fornecido pela Agilcor.

A Figura 20 apresenta a estrutura química da Melamina. E sua fórmula química é $C_3H_6N_6$.

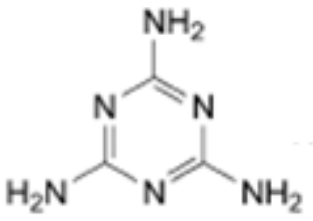


Figura 20: Estrutura química da Melamina.

Sílica

Foi utilizada nanopartícula de Sílica Aerosil 200 fornecida pela Evonik Degussa. Com área superficial de 200 m^2/g, pH 4,2, em dispersão de 4%, densidade de 2,2 g/cm^3, nanopartícula com diâmetro médio de 12nm, perda ao fogo a 100°C por 2h inferior a 1% em massa, conforme fornecido pelo fornecido pela Evonik.

Cinausero *et al.* (2011) utilizam nanopartículas de Sílica com APP em matriz de PMMA e PS observaram uma melhora no comportamento retardante de chama, por meio do aumento do LOI de 18% para 25%. As nanopartículas de Sílica apresentaram forte interação entre óxidos e fosfatos retardantes de chama.

4.2. Métodos

Nesse tópico está apresentada a metodologia desenvolvida nesse trabalho. Inicialmente é descrito como as amostras foram preparadas e as formulações das composições. Em seguida é descrito a maneira como foram obtidos os compósitos. Por fim estão exibidos os ensaios realizados na caracterização dos materiais. As amostras ensaiadas foram obtidas em uma primeira etapa e depois em uma segunda etapa. Sendo que, as amostras obtidas na segunda etapa apresentam uma metodologia diferente, de maneira a aprimorar os resultados obtidos na primeira etapa.

4.2.1. Preparação das Amostras – Primeira Etapa

Os compósitos ensaiados tiveram como matriz polimérica o copolímero de ABS. Na primeira etapa foram processados compósitos usando os aditivos: micropartículas de Dióxido de titânio (TiO_2), Hidróxido de alumínio (ATH), Trióxido de antimônio (AO) e argila Montmorilonita Cloisite 20A (MMT).

Foram processadas cinco amostras com composições diferentes, sendo:

- A amostra1 é o copolímero de ABS sem aditivos, que serve como branco para comparação.
- A amostra2 é o copolímero de ABS com Trióxido de antimônio e Hidróxido de alumino, ou seja, ABS/AO/ATH.
- A amostra3 é o copolímero de ABS com Hidróxido de alumínio, argila Montmorilonita Cloisite 20A e Trióxido de antimônio, ou seja, o ABS/ AO/ATH/MMT.
- A amostra4 é o copolímero de ABS com o Dióxido de titânio e o Trióxido de antimônio, ou seja, o ABS/AO/TiO_2, contudo essa composição não é processável, as cargas não incorporaram ao copolímero no misturador.
- A amostra5 é o copolímero de ABS com o Dióxido de titânio, argila Montmorilonita Cloisite 20A e o Trióxido de antimônio, ou seja, o ABS/ AO/TiO_2/MMT.

As composições dos compósitos e nanocomopósitos processadas foram: a **amostra1** é o copolímero de ABS, ou seja, 100% ABS e não foi adicionada carga. A **amostra2** possui 80% de ABS, 15% de Hidróxido de alumínio e 5% de Trióxido de antimônio. A **amostra3** possui 80% de ABS, 8% de Hidróxido de alumínio, 7% de argila Cloisite 20A e 5% de Trióxido de antimônio. A **amostra4** possui 80% de ABS, 15% de Dióxido de titânio e 5% de Trióxido de antimônio. A **amostra5** possui 80% de ABS, 8% de Dióxido de titânio, 7% de argila Cloisite 20A e 5% de Trióxido de antimônio.

A Tabela 14 apresenta as composições dos compósitos obtidos na primeira etapa.

Tabela 14. Composição das amostras – primeira etapa.

Amostras	Composições	ABS (%)	AO (%)	TiO_2 (%)	ATH (%)	MMT (%)
1	ABS	100	-	-	-	-
2	ABS/AO/ATH	80	5	-	15	-
3	ABS/AO/ATH/MMT	80	5	-	8	7
4	ABS/AO/TiO_2	80	5	15	-	-
5	ABS/AO/TiO_2/MMT	80	5	8	-	7

As combinações foram feitas de forma a fixar em todas as amostras a quantidade de 20% de carga total no copolímero de ABS. Percebe-se que as amostras de dois a cinco são compósitos com o trióxido de antimônio com concentração constante de 5% em cada composição. Estas amostras foram preparadas de acordo com o artigo do Laachachi *et al.* (2007).

4.2.2. Obtenção dos Compósitos – Primeira Etapa

Na primeira etapa de processamento dos compósitos foi utilizada a metodologia descrita:

Inicialmente foi preparado um *masterbatch (*ou *master),* que é um composto polimérico com grande quantidade de carga, neste caso com razão de 50% de ABS e 50% de cargas (os aditivos retardantes de chama com ou sem argila), para possibilitar maior dispersão das cargas na matriz do copolímero de ABS.

O *master* foi posteriormente diluído em uma porção do ABS, de forma a obter 80% de ABS e 20% de cargas. Conforme as composições das amostras exibidas na Tabela 14.

As condições de processamento dos compósitos foram:

1. O material foi seco em estufa a 70°C, com atmosfera de ar durante um dia. Sendo os materiais: o copolímero de ABS, o hidróxido de alumínio e o trióxido de antimônio.

2. Após o material ter sido retirado da estufa, o copolímero de ABS permaneceu em compartimento separado, e as cargas (hidróxido de alumínio, trióxido de antimônio, dióxido de titânio e a argila Cloisite 20A) em pó foram misturadas manualmente de acordo com a composição de cada amostra, conforme descrito na Tabela 14.
3. As amostras foram processadas em misturador interno acoplado ao reometro de torque, nas seguintes condições de processamento do *master*: 230 °C, a 50 rpm durante 10 min. As cargas foram adicionadas após 2 min de iniciado o ensaio, pois a matriz polimérica já estava no estado fundido.
4. Após misturador o *master* foi obtido.
5. O *master* foi mergulhado em Nitrogênio líquido, para ser quebrado e moído.
6. Em seguida permaneceu em estufa a 100°C durante 3h no vácuo.
7. O *master* foi diluído no ABS, de forma a se obter as composições descritas na Tabela 14. Através do processamento em extrusora dupla rosca Haake modelo Rheomix PTW-16, acoplada a um reômetro de torque ThermoHaake PolyLab 900.
8. As condições de processamento dos compósitos durante a extrusão foram: 230°C e a 120 rpm de velocidade de rosca.
9. Os *pellets* obtidos da extrusão foram secos em estufa a 80°C durante um dia, para injeção dos corpos de prova dos Ensaios Mecânicos e de Retardância à chama.
10. As condições de injeção foram: 220-230°C, 110 bar de pressão de injeção, 85 bar de pressão de recalque, 12s de temperatura de resfriamento, 30 bar de contrapressão e 60°C de temperatura de molde. Em uma injetora Demag Ergotech pro 35-115, diâmetro de rosca 25 mm e L/D 20.
11. Os corpos de prova foram injetados para os Ensaios de Resistência à Tração **(ASTM D638 -10, 2010)**, Resistência ao Impacto Izod sem Entalhe **(ASTM D256-10, 2010)** e Retardância à chama **(ASTM D635-10, 2010)** e **(Norma UL94, 2000)**.

A Figura 21 apresenta um fluxograma com o resumo das condições de processamento do *master*, compósitos.

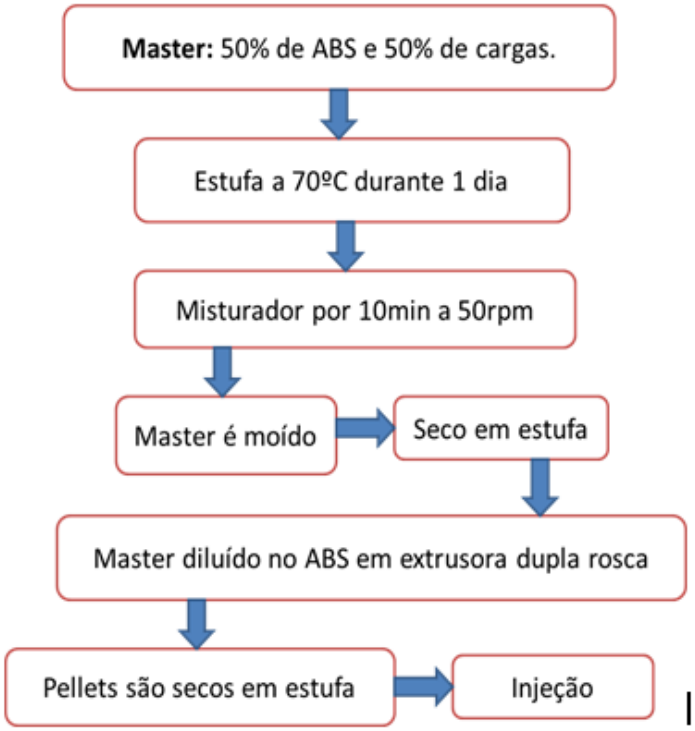


Figura 21: Fluxograma do processamento.

4.2.3. Obtenção da Argila Montmorilonita Cloisite Sódica – Segunda Etapa

Na primeira etapa deste trabalho foi utilizada a argila montmorilonita Cloisite 20A, que é comercializada tratada com sal quaternário amônio. Contudo, na segunda etapa do trabalho foi usada a argila Cloisite montmorilonita sódica, de maneira a ser feito um tratamento na argila com sal quaternário a base de fosfônio, visando potencializar a sua atuação como retardante de chama, devido à presença do Fósforo.

Nessa seção está apresentado o tratamento feito na argila Cloisite sódica, para torná-la organofílica, melhorando assim a interação da matriz do copolímero de ABS com as cargas adicionadas, através da troca dos íons metálicos, devido à adição de sal. Aumentando assim o seu espaçamento interlamelar possibilitando a formação de nanocompósitos, por meio da intercalação argila e aditivos.

A argila Cloisite sódica foi modificada organicamente pela reação de troca catiônica com sal de quaternário de fosfônio, o BzTPPC. Neste trabalho, a troca foi realizada com excesso de sal (100meq/100g), de modo a tentar garantir que ocorra troca de todos os cátions interlamelares pelo sal orgânico (Lins, 2007; Freitas, 2010).

Materiais para Troca Catiônica

Os materiais necessários para o tratamento na argila são: a argila Cloisite sódica, sal quaternário de fosfônio, água destilada e 0,1 mol de nitrato de prata.

Método para Troca Catiônica

O método de preparo da argila foi baseado na metodologia desenvolvida por Valenzuela-Díaz (1994), após modificação proposta por Lins (2010), a saber, é a substituição do banho ultrassônico por dispersor de alta rotação. Essa alteração foi feita, pois o dispersor se mostrou mais eficiente em desaglomerar às partículas de argila na água, obtendo-se uma dispersão fina **(Lins, 2007)**.

A metodologia experimental padrão para o processo de troca dos íons metálicos por orgânicos foi dividida em quatro etapas, conforme apresentado por Lins (2010):

- A *primeira parte* corresponde à agitação mecânica da suspensão, com 32g argila sódica em 738g de água destilada. Consiste em preparar uma dispersão aquosa com 4% em massa de argila, e submetê-la a agitação mecânica (utilizando agitador Eurostar – IKA-WERKE, a 1000 rpm) por 30 minutos, a temperatura ambiente.
- A *segunda parte* corresponde à agitação vigorosa da suspensão argila sódica/água: consiste em colocar a dispersão sob agitação num dispersor de alta rotação (utilizando dispersor Ultra Turrax T25 – IKA-WERKE, a 24.000 rpm), por 15 minutos, a temperatura ambiente.
- A *terceira parte* corresponde à troca catiônica: consiste em adicionar 11,5g de sal quaternário diluindo em 35g de água destilada. À dispersão e deixar sob agitação (utilizando agitador Eurostar – IKAWERKE, a 1000rpm), por 30 minutos, a temperatura ambiente. A quantidade de sal utilizada foi de 1,3 x CTC (capacidade de troca catiônica) da argila sódica.
- A *quarta parte* consiste na lavagem, secagem e desagregação. A lavagem foi efetuada em funil de Büchner a vácuo. O processo de lavagem é interrompido após teste com nitrato de prata. O teste consiste em adicionar solução de nitrato de prata à água de lavagem e verificar a presença de íon cloro, por precipitação de cloreto de prata, formando uma cor levemente esbranquiçada se ainda houver sal. A amostra lavada,

ou seja, sem a presença de sal. É então seca a temperatura ambiente e desagregada em almofariz e moinho de bolas.

Desta forma foi obtida argila Cloisite sódica tratada com sal quaternário de fosfônio, portanto, a argila utilizada na segunda etapa deste trabalho foi organicamente modificada, dorovante também denominada OMMT.

4.2.4. Preparação das Amostras – Segunda Etapa

Os compósitos ensaiados tiveram como a matriz polimérica o copolímero de ABS, nesta etapa foram processados usando os aditivos: Polifosfato de amônio (APP), Melamina (MEL), Argila Organicamente Modificada (OMMT), conforme descrito à forma de obtenção da argila no tópico anterior. Nanopartículas de Sílica (SIL), nanopartículas de Dióxido de titânio (TiO_2). E uma formulação comercial V-0 foi usada o Trióxido de antimônio (AO) e Decabromo (DECA) para comparação.

Foram processadas sete amostras com composições diferentes, sendo:

- A amostra 1 é o copolímero de ABS sem aditivos, que serve como branco para comparação.
- A amostra 2 é o copolímero de ABS com Polifosfato de amônio, Melamina e Argila Montmorilonita Organicamente Modificada, formando a composição ABS/APP/MEL/OMMT.
- A amostra 3 é o copolímero de ABS com Polifosfato de amônio, Melamina e partículas nanométricas de Dióxido de titânio, formando a composição ABS/APP/MEL/TiO_2.
- A amostra 4 é o copolímero de ABS com Polifosfato de amônio, Melamina e partículas nanométricas de Sílica, formando a composição ABS/APP/MEL/SIL.
- A amostra 5 é o copolímero de ABS com Polifosfato de amônio, Melamina, argila e partículas nanométricas de Dióxido de titânio, formando a composição ABS/APP/MEL/OMMT/ TiO_2.

- A amostra 6 é o copolímero de ABS com Polifosfato de amônio, Melamina, argila e partículas nanométricas de Sílica, formando a composição ABS/APP/MEL/OMMT/SIL.
- A amostra 7 é o copolímero de ABS com Decabromo e Trióxido de antimônio, formando a composição comercial de ABS/DECA/AO.

As composições dos compósitos e nanocomopósitos processadas foram: a **amostra1** que é o copolímero de ABS, ou seja, 100% ABS e não foi adicionada carga. A **amostra2** possui 75% de ABS, 15% de Polifosfato de amônio, 5% de Melamina e 5% de argila organicamente modificada. A **amostra 3** possui 75% de ABS, 15% de Polifosfato de amônio, 5% de Melamina e 5% de Dióxido de titânio. A **amostra 4** possui 75% de ABS, 15% de Polifosfato de amônio, 5% de Melamina e 5% de Sílica. A **amostra 5** possui 75% de ABS, 15% de Polifosfato de amônio, 5% de Melamina e 3% de argila organicamente modificada e 2% de Dióxido de titânio. A **amostra 6** possui 75% de ABS, 15% de Polifosfato de amônio, 5% de Melamina e 3% de argila organicamente modificada e 2% de Sílica.

A **amostra 7** é uma formulação comercial para classificação V-0 na Norma UL94, ela é composta por 82% de ABS, 12% de Decabromo e 6% de tróxido de antimônio.

A Tabela 15 apresenta as composições dos compósitos obtidos para na segunda etapa deste trabalho.

Tabela 15: Composição das amostras - segunda etapa.

Amostras	Composição	ABS (%)	APP (%)	MEL (%)	OMMT (%)	TiO_2 (%)	SIL (%)
1	**ABS**	100	-	-	-	-	-
2	**ABS/APP/MEL/OMMT**	75	15	5	5	-	-
3	**ABS/APP/MEL/TiO_2**	75	15	5	-	5	-
4	**ABS/APP/MEL/SIL**	75	15	5	-	-	5
5	**ABS/APP/MEL/OMMT/TiO_2**	75	15	5	3	2	-
6	**ABS/APP/MEL/OMMT/SIL**	75	15	5	3	-	2
	Comercial	**ABS**	**DECA**	**AO**			
7	**ABS/DECA/AO**	82	12	6			

As combinações foram feitas de forma a fixar nas amostras de um a seis, a quantidade de 25% de carga total no copolímero de ABS. As amostras foram preparadas de

acordo com a formulação comercial V-0: 76,8% de ABS, 17, 2% de FR1524 (Tetrabromobisfenol A) e 6% de AO (Trióxido de antimônio), conforme fornecido pela Chemtra e os artigos do Laachachi *et al.* (2007) e Cinausero *et al.* (2011).

4.2.5. Obtenção dos Compósitos – Segunda Etapa

Na segunda etapa de processamento dos compósitos foi utilizada a metodologia descrita a seguir:

As condições de processamento dos compósitos foram:

1. O material foi seco em estufa a 80 °C, com atmosfera de ar durante um dia. Sendo os materiais: o copolímero de ABS, polifosfato de amônio, melamina, argila organicamente modificada, nanopartículas de sílica e nanopartículas de dióxido de titânio.
2. Foram retiradas as cargas (polifosfato de amônio, melamina, argila organicamente modificada, nanopartículas de sílica e nanopartículas de dióxido de titânio) da estufa.
3. As cargas são materiais na forma de pó, portanto, foram misturadas manualmente de acordo com a composição de cada amostra, conforme descrito na Tabela 15.
4. A mistura das cargas de cada composição foi colocada em um recipiente fechado, e foi agitado manualmente durante 2min.
5. A mistura das cargas foi diluída no ABS, de forma a se obter as composições descritas na Tabela 15. Por meio do processamento em extrusora dupla rosca Haake modelo Rheomix PTW-16, acoplada a um reômetro de torque ThermoHaake PolyLab 900.
6. As condições de processamento dos compósitos durante a extrusão foram: 230 °C e a 120 rpm de velocidade da rosca.
7. Os *pellets* obtidos da extrusão foram secos em estufa a 80°C durante um dia.

Os *pellets* dos compósitos obtidos foram pesados e divididos na metade, de maneira a formar dois grupos: **o Grupo A e o Grupo B de amostras.** Sendo o seguinte procedimento para as amostras dos dois grupos:

As amostras do **Grupo A** foram para a injeção dos corpos de prova para os Ensaios Mecânicos e de Retardância à chama. Portanto:

- As condições de injeção foram: 220-230 °C, 90 bar de pressão de injeção, 75 bar de pressão de recalque, 12s de temperatura de resfriamento, velocidade de injeção de 35 mm/s, 30 bar de contrapressão e 60 °C de temperatura de molde. Em uma injetora Demag Ergotech pro 35-115, diâmetro de rosca 25 mm e L/D 20.
- Os corpos de prova foram injetados para os ensaios de Resistência à Tração **(ASTM D638 -10, 2010)**, Resistência ao Impacto Izod sem Entalhe **(ASTM D256-10, 2010)** e Retardância à Chama **(ASTM D635-10, 2010)** e **(Norma UL94, 2000)**.

As amostras do **Grupo B** foram reprocessadas, ou seja, passaram novamente pelo processo de extrusão, exatamente sob as mesmas condições do primeiro processamento. Portanto:

- As condições de processamento dos compósitos durante a segunda extrusão foram: 230 °C e a 120 rpm de velocidade da rosca.
- Os *pellets* obtidos da segunda extrusão foram secos em estufa a 80°C durante um dia, para injeção dos corpos de prova dos Ensaios Mecânicos e de Retardância à chama.
- As condições de injeção foram: 220-230 °C, 90 bar de pressão de injeção, 75 bar de pressão de recalque, 12s de temperatura de resfriamento, velocidade de injeção de 35 mm/s, 30 bar de contrapressão e 60 °C de temperatura de molde.
- Os corpos de prova foram injetados para os ensaios de Resistência à Tração **(ASTM D638 -10, 2010)**, Resistência ao Impacto Izod sem Entalhe **(ASTM D256-10, 2010)** e Retardância à Chama **(ASTM D635-10, 2010)** e **(Norma UL94, 2000)**.

Portanto os compósitos da segunda etapa foram obtidos por dois métodos diferentes: o *Método A referente às amostras do Grupo A*, e o *Método B para as amostras do Grupo B*.

A Figura 22 apresenta um fluxograma com o resumo das condições de processamento dos compósitos obtidos na segunda etapa deste trabalho.

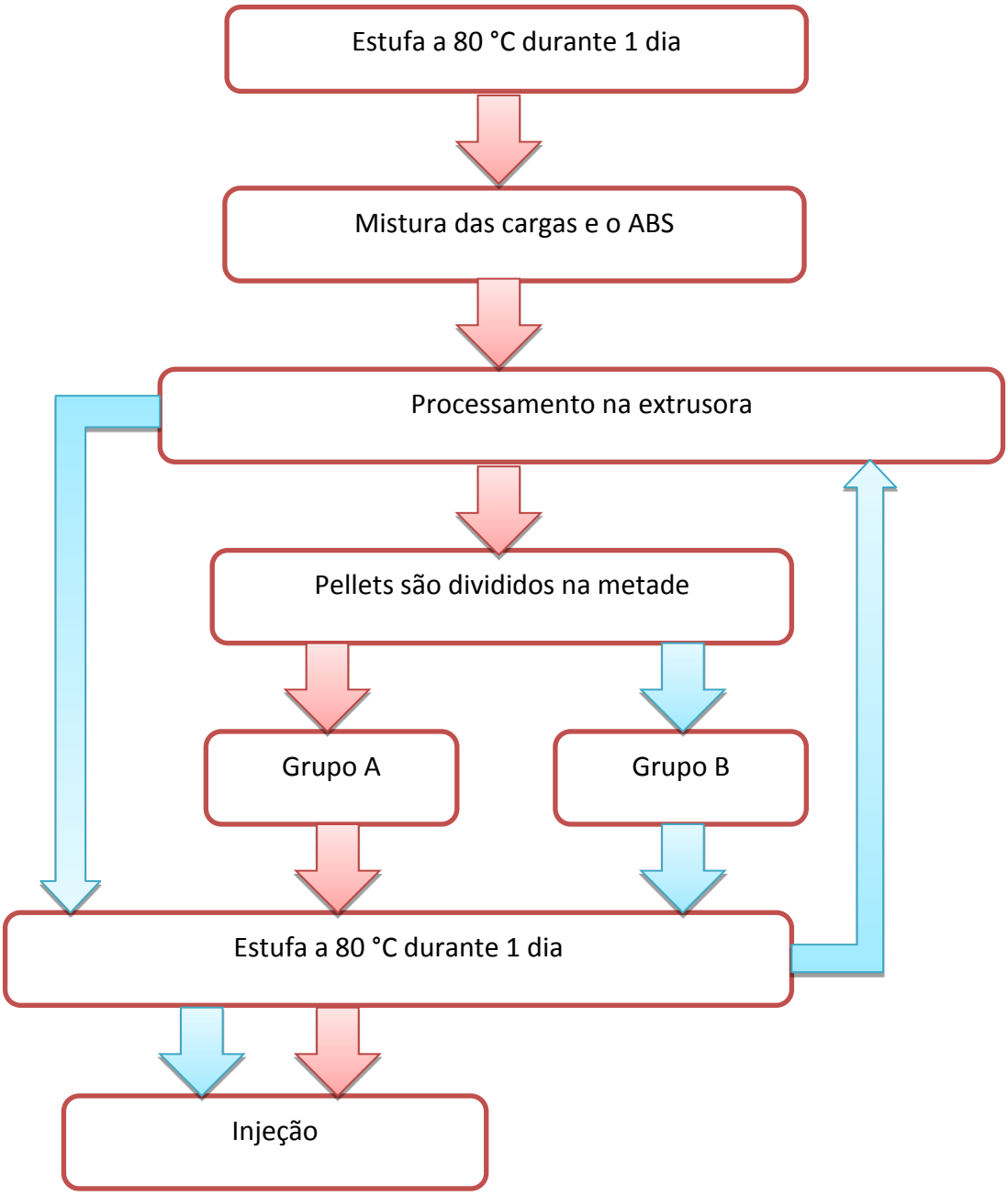


Figura 22: Fluxograma do processamento da segunda etapa.

4.2.6. Caracterização dos Compósitos

Nesta seção estão descritos os ensaios realizados para a caracterização dos compósitos obtidos na primeira e segunda etapa deste trabalho. A caracterização foi feita visando quantificar e qualificar propriedades do material, tendo como comparação o material virgem e a composição comercial. Para tal, foram realizados os ensaios mecânicos (resistência à tração e resistência ao impacto Izod sem entalhe), ensaios térmicos (TG e DSC), análises de difração de Raios-X, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier acoplada com acessório de reflexão atenuada (IFTR-ATR), estudo da morfologia (MEV-FEG) e de ensaio de retardância à chama baseado na norma ASTM D635 e na norma Ul94.

Ensaios Mecânicos

Os Ensaios Mecânicos realizados foram: Resistência ao Impacto Izod sem entalhe e Resistência à Tração.

As propriedades mecânicas avaliadas através dos ensaios foram: a Resistência ao Impacto Izod sem entalhe, o Módulo de Elasticidade, o Alongamento na Ruptura e a Resistência à tração.

Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto Izod

A Resistência ao Impacto é uma medida da Tenacidade, pois determina a capacidade máxima de absorção de energia de um material antes de sofrer fratura.

O ensaio de Resistência ao Impacto Izod sem entalhe favorece uma fratura frágil, por meio de solicitação ao impacto no corpo de prova através de uma máquina pendular. Os resultados representa a energia cinética consumida pelo impacto do pêndulo durante a ruptura do corpo de prova, em unidade de Joule por metro (J/m).

Os ensaios de Resistência ao Impacto Izod (ASTM D256-10, 2010) foram realizados em dois equipamentos: em Máquina de Impacto Digital TINIUS OLSEN Mod. 892 com as

amostras da primeira etapa, e em uma Máquina Shanta Engineering – Izod Impact Test com as amostras da segunda etapa, para quinze corpos de prova em ambos os ensaios.

Ensaio Mecânico de Resistência à Tração

O ensaio de resistência à Tração visa estudar o comportamento de um material, quando este é submetido a forças em direções opostas até a sua ruptura (fratura), determinando a extensão do material nesse ponto.

Podendo se medir: o *Módulo de elasticidade* sobe tração, que é uma indicação da rigidez do material; a *Resistência à Tração*, que é a medida da tensão máxima durante a região de alongamento elástico; e o *Alongamento na ruptura*, ou seja, o alongamento em toda a região da fase elástica e fase plástica, ou apenas no ponto de escoamento.

Os ensaios de resistência à Tração (ASTM D638 -10, 2010) foram realizados utilizando extensômetro, para medir o estiramento real na região de deformação, com velocidade da garra de 5 mm/min para as amostras da primeira etapa. E para a segunda etapa o valor da velocidade foi diminuída para 2 mm/min.

Através deste ensaio foi possível obter o valor médio dos corpos de prova ensaiados para o mínimo de cinco amostras para as amostras da primeira etapa, e para seis amostras na segunda etapa.

O ensaio de resistência à Tração foi utilizado a Universal de Ensaios QTEST Mod. DX para as amostras da primeira etapa, e para as amostras da segunda etapa a Instron, Modelo 3369.

Ensaios Térmicos

Os parâmetros apresentados nesta seção são referentes aos Ensaios Térmicos de Termogravimétria (TGA) e de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para os compósitos obtidos. As análises térmicas de TGA e DSC permitem estudar o comportamento e a estabilidade térmica dos materiais.

Ensaios de TGA

A Termogravimetria é um método extremamente quantitativo, uma vez que a variação de massa pode ser exatamente determinada. Por meio de ensaio que a amostra é aquecida num ambiente, cuja temperatura está variando de uma maneira pré-determinada, preferencialmente a uma razão linear (Ramachandran et al, 2003).

As Análises Termogravimétricas (TGA) das amostras da primeira etapa foram aquecidas de temperatura entre 50°C até a temperatura 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de Nitrogênio, com fluxo de gás de 20 ml/min.

As análises de TGA das amostras da segunda etapa foram realizadas com perfil de temperatura entre 30°C até 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de Nitrogênio, com fluxo de gás de 50 ml/min.

Os parâmentros estudados foram: temperaturas de degradação térmica a 10% e 50% de perda de massa, temperatura de degradação térmica inicial (T_{onset}), temperatura de degradação térmica final (T_{offset}) e a temperatura de máxima de degradação térmica (temperatura no pico - T_{pico}) obtidos pela variação inferior a 10% da curva da derivada da TG.

O comportamento térmico foi estudado por meio de análise de TGA utilizando o equipamento de Marca Netzsch, Modelo STA 449 F1 Júpiter, presente no Laboratório de Análises Térmicas no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

Ensaio de DSC

A maneira de identificar ou quantificar a transformação resultante do aquecimento é pela variação do calor no sistema, pois permite registra a energia, na forma de calor, requerida para reduzir a zero diferença de temperatura entre uma espécie química e uma referência, em função tanto do tempo quanto da temperatura, a uma determinada taxa de aquecimento ou resfriamento, assumindo que, tanto a amostra em ensaio e a referência estejam no mesmo ambiente. A curva obtida indica a quantidade de calor aplicado em função do tempo ou da temperatura, para a análise das transformações que podem ocorrer em uma espécie química sobaquecimento (Ramachandran et al, 2003).

Os Ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram feitos em atmosfera neutra de Nitrogênio com fluxo de 20 ml/min, uma taxa de 10 °C/min, com rampa de aquecimento da temperatura ambiente 30°C a 220°C, seguido de resfriamento até -150°C, e por fim aquecimento até 400°C.

Os ensaios de DSC foram realizados em máquina de Marca Netzsch modelo DSC 200 F3 Maia, presente no Laboratório de Análises Térmicas no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

Ensaio de MEV e MEV- FEG

Para avaliação da morfologia dos compósitos obtidos visando verificar a dispersão das cargas na fase matriz polimérica em diferentes escalas foram feitas micrografias com diferentes ampliações (5.000x, 10.000x e 25.000x de ampliação). Para tal foi utilizado Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), acoplado com microanálises por energia dispersiva por raios-x, ou seja, *EDS*, e Microscopia Eletrônica de Varredura com canhão com emissão por efeito de campo (MEV-FEG).

As análises de MEV e MEV-FEG foram realizadas por varredura e diferença de composição (BSED), ou seja, pelo valor do número atômico presente nos elementos químicos dos materiais analisados. As amostras avalidas representam superfícies de corpos de prova de resistência ao impacto, fraturados em nitrogênio líquido. Após fratura as superfícies das amostras foram metalizadas com o ouro, para as micrografias e análises de EDS.

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um equipamento da marca Phillips, modelo XL-30, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

As micrografias e análises de MEV-FEG foram realizadas em equipamento presente no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) com equipamento da FEI, modelo – Quanta 400F. Oxoford Instruments (IncaPenta FET x 3).

Ensaio de Difração de Raios-X

O ensaio de difração de raios-X é utilizado para determinar o espaçamento basal das argilas, tanto quanto a organofilização e interação nos compósitos obtidos. A variação da distância entre as lamelas da argila organicamente modificada foi avaliada em um difratômetro de Raios-X modelo Xpert-MPD marca Philips, com comprimento de onda de 1,540598 Å, disponível no Departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo. Para as amostras analisadas de 2Θ = 1,01° a 20° foi utilizada taxa de 0,02°/min.

A determinação do espaçamento basal foi feita através da Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d.sen\theta \qquad \text{Equação (1)}$$

Onde:

n é a ordem de difração;

λ é o comprimento de onda da radiação incidente;

d é a distância entre os planos;

Θ é o ângulo de difração;

Ensaio de FTIR

A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) permite analisar grupos funcionais de compostos orgânicos através da vibração e do estiramento das ligações químicas. Pode ser feita varredura de absorbância ou transmitância por comprimento de onda.

Através dessa análise é obtido um espectro que é a impressão da amostra com os picos absorvidos, o qual corresponde à frequência de vibração entre as ligações dos átomos feitos no material. O tamanho do pico de um espectro é uma indicação direta da quantidade de material presente.

As amostras foram preparadas por meio da fusão no estágio a quente de um *pellet,* para os compósitos a 230°C. Os espectros foram obtidos por meio do espectrômetro FTIR de marca Bruker e modelo Tensor 27. As condições do ensaio foram: varredura por transmitância, com 64 scans, resolução de 4 cm^{-1}, acoplado com acessório de reflexão

atenuada (ATR) entre os 4000 e 650 cm^{-1}. Aos espectros de infravermelho obtidos para as amostras subtraídas da linha de base, que foi obtida sem a presença de amostra sob o cristal de diamante. O equipamento está disponível no LAREX, no departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da USP.

Para análise dos espectros de infravermelho foi utilizado o Software *Know It All* para identificar as estruturas e ligações químicas.

Ensaio de Retardância à chama

O Ensaio de Retardância à chama foi baseado na norma ASTM D635, que visa medir a velocidade de propagação da chama durante a combustão do material, a ocorrência de gostejamento e se ocorre à combustão total do corpo de prova. Neste ensaio o corpo de prova é usado na posição horizontal e o ensaio da norma UL 94 com o corpo de prova é utilizado na posição vertical, que visa classificar o material como **V-0, V-1** e **V-2** que são critérios para comercialização dos produtos.

Observação: o ensaio foi realizado em capela fechada, porém a capela não possui ambiente controlado (com vazão de gases constante).

A Figura 23 apresenta o aparato utilizado no ensaio de retardância à chama, com o corpo de prova na posição horizontal.

Figura 23: Ensaio de Retardância à chama, baseado na ASTM D635.

A Figura 24 exibe o aparato usado no ensaio de retardância à chama, com o corpo de prova na posição vertical.

Figura 24: Ensaio de Retardância à chama, baseado na Norma UL 94.

Esses ensaios apresentam um valor quantitativo e qualitativo do desempenho dos aditivos retardantes de chama ensaiados nos compósitos obtidos neste trabalho. O ensaio de chama foi realizado em aparato montado no Laboratório de Análise e Processamento de Polímeros no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

5. Resultados e Discussão

Os resultados foram divididos em duas partes: na primeira etapa foram preparados compósitos com trióxido de antimônio (carga retardante de chama comercial e tóxica), misturado com partículas micrométricas de dióxido de titânio, hidróxido de alumínio e/ou argila organofílica comercial. Os aditivos complementares ao trióxido de antimônio foram empregados para substituir retardantes de chama halogenados utilizados em ABS. Os resultados obtidos na primeira etapa foram comparados ao copolímero de ABS; na segunda etapa as cargas retardantes de chama tóxicas foram totalmente substituídas por cargas ou compostos inertes, tais como: o polifosfato de amônio, a melamina, partículas nanométricas de sílica, partículas nanométricas de dióxido de titânio e argila tratada com sal quaternário de fosfônio. Os resultados obtidos na segunda etapa foram comparados aos do compósito comercial V-0, o qual contem os aditivos retardantes de chama trióxido de antimônio e óxido de decabromo.

5.1 Primeira Etapa

Os resultados obtidos na primeira etapa de processamento são referentes aos compósitos obtidos com os aditivos: hidróxido de alumínio (denominado ATH), trióxido de antimônio (AO), micropartículas de dióxido de titânio (TiO_2) e argila montmorilonita Cloisite 20A (MMT).

Os ensaios realizados na primeira etapa foram: avaliação da morfologia (MEV), difração de Raios-X (DRX), ensaios mecânicos (resistência à tração e resistência ao impacto Izod), ensaios térmicos (TGA e DSC) e retardância à chama, baseado na norma ASTM D635-10.

5.1.1 Morfologia

A avaliação da morfologia foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para estudo da distribuição das cargas dentro da fase matriz de ABS, inclusive para correlacionar microestrutura e propriedades dos compósitos obtidos.

A Figura 25 apresenta a micrografia da superfície de um corpo de prova de ABS, fraturado em nitrogênio líquido.

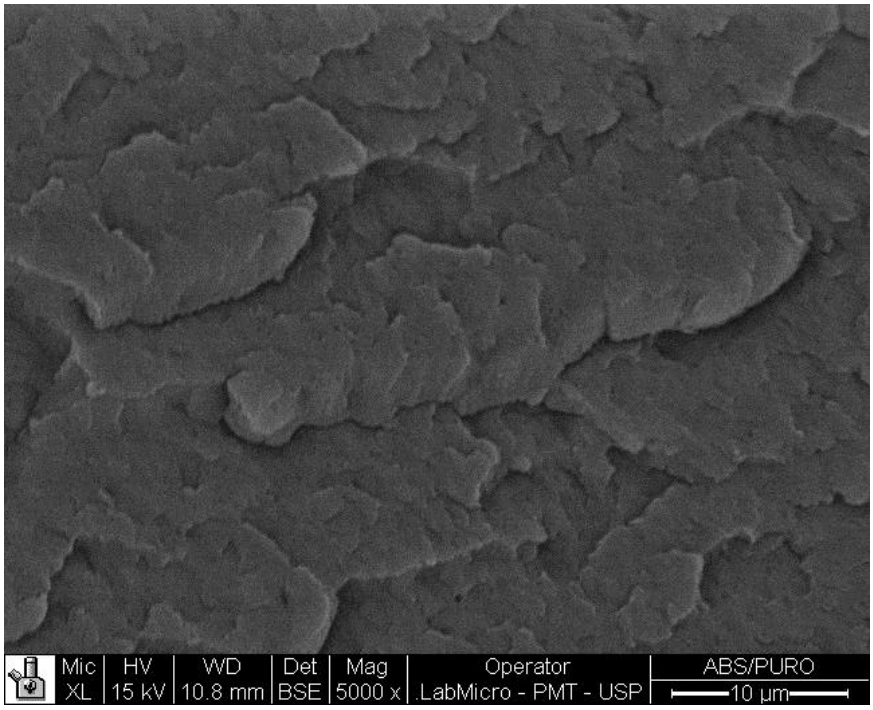


Figura 25: Micrografia do ABS.

A Figura 26 apresenta uma micrografia da superfície de fratura de corpos de prova da amostra ABS/AO/ATH. A micrografia é representativa do material estudado. Foi realizado análise de EDS nos pontos mostrados na Figura para verificar a dispersão das cargas na fase matriz de ABS.

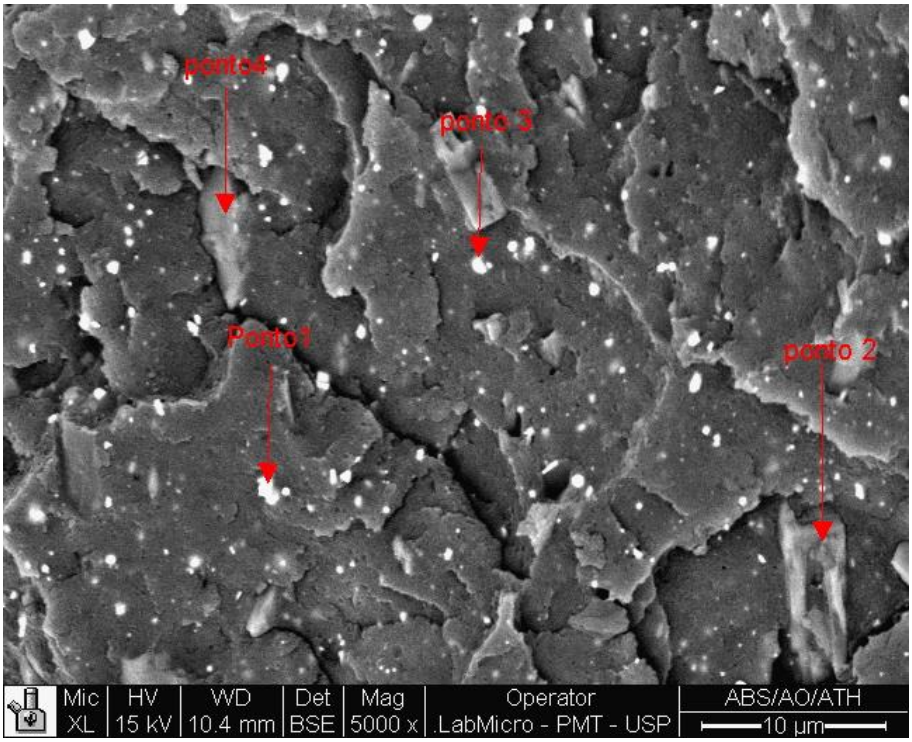


Figura 26: Micrografia da amostra ABS/AO/ATH.

A Tabela 16 exibe os resultados da análise de EDS para pontos marcados na Figura 26.

Tabela 16: Análise de EDS para amostra ABS/AO/ATH.

Espectro	O	Al	Sb
Ponto 1	8	3	89
Ponto 2	36	64	-
Ponto 3	6	2	92
Ponto 4	33	67	-

A Figura 26 mostra partículas brilhantes, aparentemente esféricas, com diâmetro médio em torno de 1 µm, dispersas na fase matriz. Essas partículas foram destacadas pelos pontos 1 e 3, na Figura 26. A análise de EDS destes pontos mostra grande concentração (aproximadamente 90%) de Sb, logo essas partículas podem ser atribuídas ao trióxido de antimônio.

Há também partículas grosseiras e assimétricas, com dimensões da ordem de 8 µm. Essas partículas estão aglomeradas e foram marcadas pelos pontos 2 e 4 na Figura 26. A análise de EDS mostra a presença de Al e O, o que indica que essas partículas devem representar o hidróxido de alumínio, que segundo dados do fabricante realmente são

partículas micrométricas. Portanto, há dispersão fina e homogênea do trióxido de antimômio, pontos brilhantes, na matriz polimérica e dispersão grosseira das partículas de hidróxido de alumínio.

A Figura 27 apresenta uma micrografia típica da amostra ABS/AO/ATH/MMT.

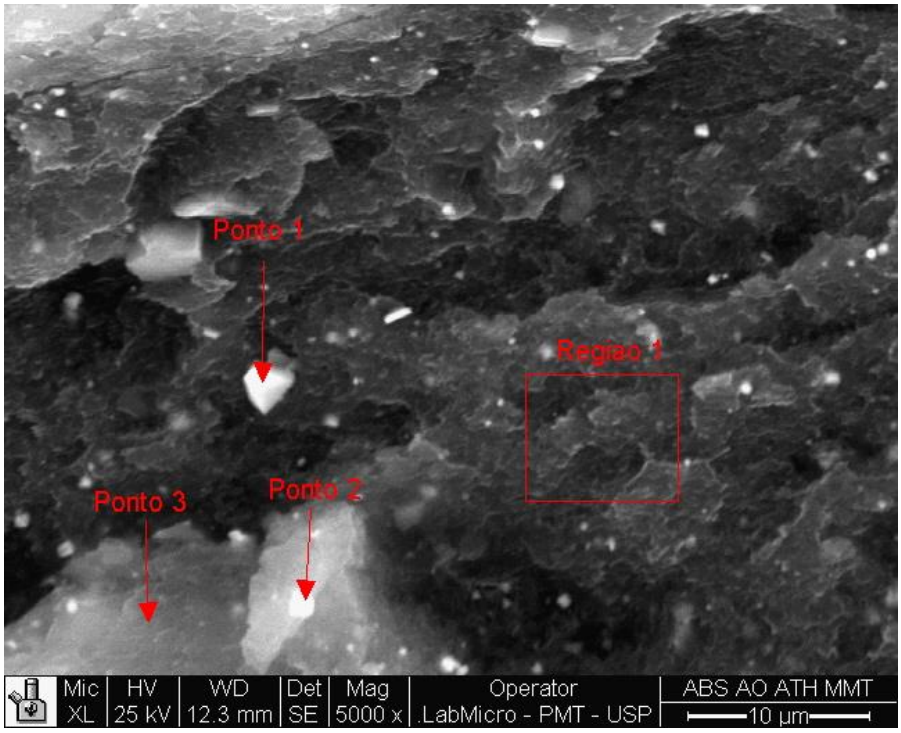


Figura 27: Micrografia da amostra ABS/AO/ATH/MMT.

A Tabela 17 apresenta o resultado da análise de EDS para a amostra ABS/AO/ATH/MMT, para os pontos 1, 2, 3 e a região 1, indicados na Figura 27.

Tabela 17: Análise de EDS para a amostra ABS/AO/ATH/MMT.

Espectro	O	Mg	Al	Si	Sb
Ponto 1	6	1	5	8	80
Ponto 2	13	-	17	28	42
Ponto 3	-	-	17	40	43
Região 1	3	5	15	35	42

A micrografia apresentada na Figura 27 e a análise de EDS mostrada na Tabela 17 indicam uma fase finamente dispersas, por partículas simétricas e brilhantes que representam o trióxido de antimônio (ponto 1), devido ao predomínio da presença de

antimônio no ponto 1 na Tabela 17. As partículas lamelares, de dimensões da ordem de 10 µm representam tactóides, ou seja, aglomerados de lamelas de argila MMT, que estão envoltos em hidróxido de alumínio e trióxido de antimônio dispersos na fase matriz de ABS, conforme o EDS dos pontos 2 e 3, e da região 1, que mostram a presença dos elementos químicos Al, Si, Sb e Mg. As cargas estão bem dispersas na matriz polimérica e a presença de lamelas de argila ao longo de toda a superfície da amostra indica que houve dispersão das lamelas durante o processamento dos compósitos. Também há combinação de cargas ao longo de todo o material, sem aparente localização preferencial de alguma delas.

A Figura 28 apresenta a micrografia representativa da amostra ABS/AO/TiO_2/MMT.

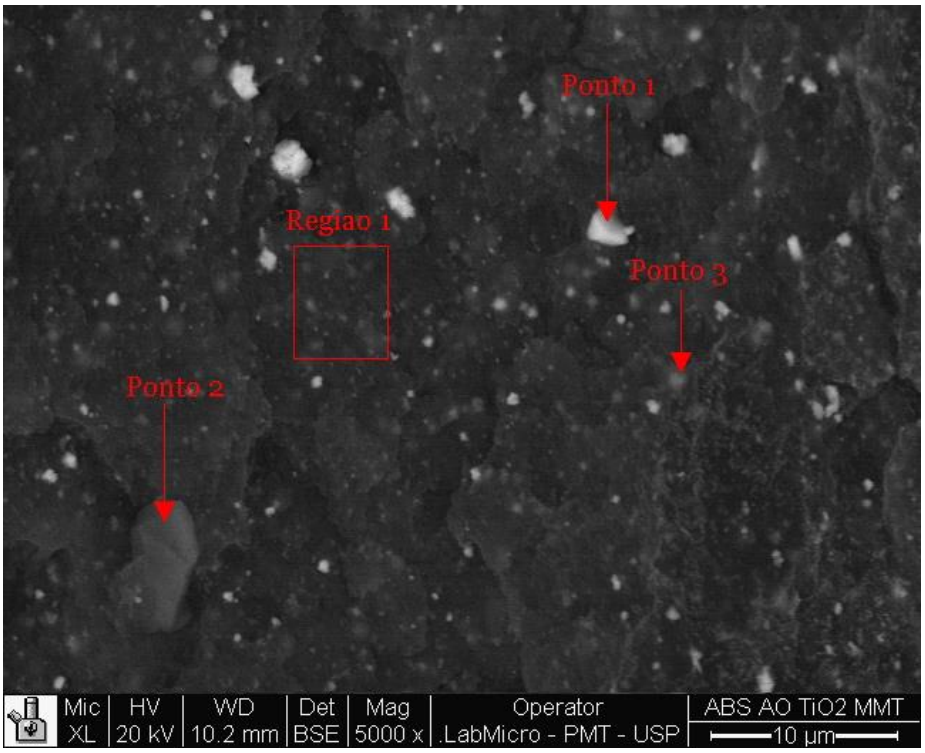


Figura 28: Micrografia da amostra ABS/AO/TiO_2/MMT.

A Tabela 18 mostra a análise de EDS para a amostra ABS/AO/TiO_2/MMT.

Tabela 18: Análise de EDS para a amostra ABS/AO/TiO_2/MMT.

Espectro	C	O	Al	Si	Sb	Ti
Ponto 1	44	7	1	1	45	2
Ponto 2	31	38	25	1	3	2
Ponto 3	81	5	1	2	6	5
Região 1	82	3	1	3	4	7

Na Figura 28 observam-se partículas brilhantes (com dimensões da ordem de 3 µm), que são partículas de trióxido de antimônio (Ponto 1), enquanto as partículas finas, com menor brilho, representam o dióxido de titânio (Ponto 3). Observa-se também a presença de lamelas de argila, dispersas ao longo da matriz de ABS (Ponto 2). Na região 1 é possível ver a matriz do compósito com a presença dos elementos químicos: C, O, Al, Si, Sb e Ti (Tabela 18).

A morfologia apresentada na Figura 28 é semelhante à apresentada na Figura 27, o que indica que a troca do ATH (Figura 27) pelo TiO_2 (Figura 28) não alterou a morfologia da amostra.

Para melhor visualização da morfologia da amostra ABS/ AO/TiO2/MMT, a Figura 29 apresenta uma micrografia da mesma região observada na Figura 28, porém com maior ampliação, 10.000x. A partir dessa Figura pode-se confirmar a presença de dióxido de titânio e de trióxido de antimônio, além de possuir pequenos aglomerados de partículas de argilas (observam-se empilhamentos de lamelas ao longo da fase matriz).

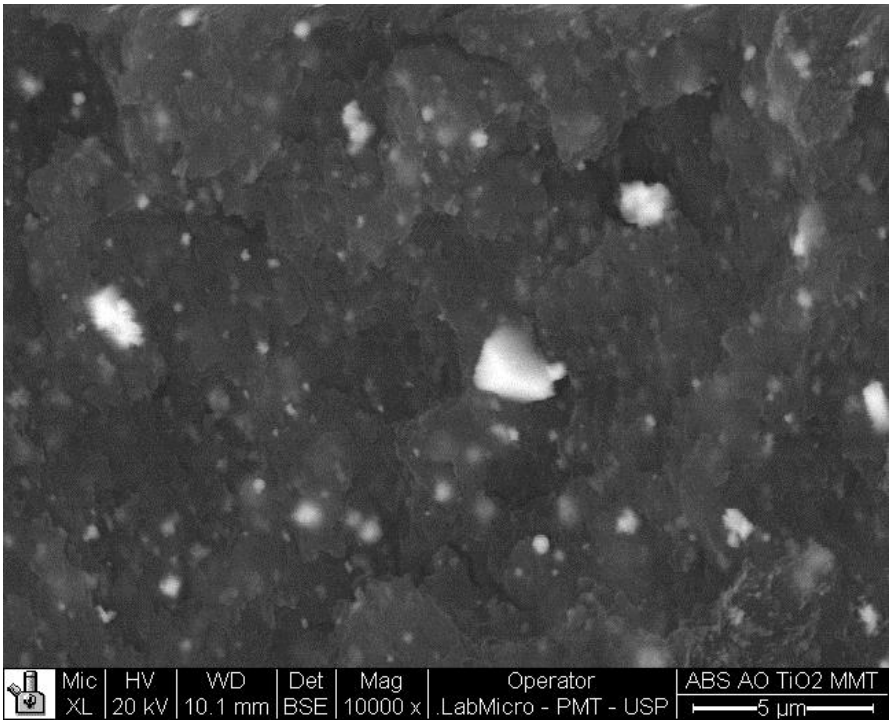


Figura 29: Micrografia da amostra ABS/ AO/TiO_2/MMT, com ampliação de 10.000X.

As micrografias apresentadas mostraram que as partículas brilhantes de trióxido de antimônio ficaram dispersas na fase matriz de ABS. Foi também observado a presença de partículas micrométricas de hidróxido de alumínio. E nas composições com a argila MMT, foi

visto a presença de empilhamento das lamelas de argila, associados às partículas de hidróxido de alumínio ou dióxido de titânio, e ao trióxido de antimônio.

Infelizmente a mesma comparação não pode ser feita com a amostra ABS/AO/TiO_2, devido a problemas experimentais no processamento, como descrito em Materias e Método.

As microestruturas apresentadas serão correlacionadas com as propriedades mecânicas dos compósitos, descritas no tópico a seguir.

5.1.2 Análise de Difração de Raios-X

A análise de difração de Raios-X foi realizada para determinar o espaçamento basal da argila organofílica Cloisite 20A e estudar a interação dos compósitos obtidos com argila e a matriz polimérica de ABS, a saber, os compósitos da primeira etapa ABS/AO/ATH/MMT e ABS/AO/TiO_2/MMT. A variação da distância entre as lamelas da argila organicamente modificada foi avaliada usando a Lei de Bragg.

A Figura 30 apresenta a curva de difração de Raios-X da argila Cloisite 20A, tratada com sal quaternário de amônio.

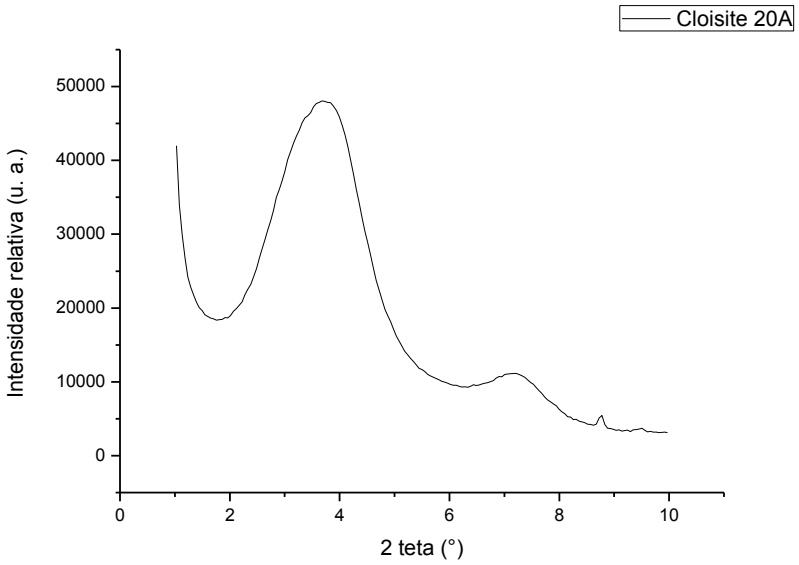


Figura 30: Curva de difração de Raios-X da argila Cloisite 20A.

A Figura 31 exibe a curva de difração de Raios-X dos compósitos ABS/AO/ATH/MMT e ABS/AO/TiO_2/MMT.

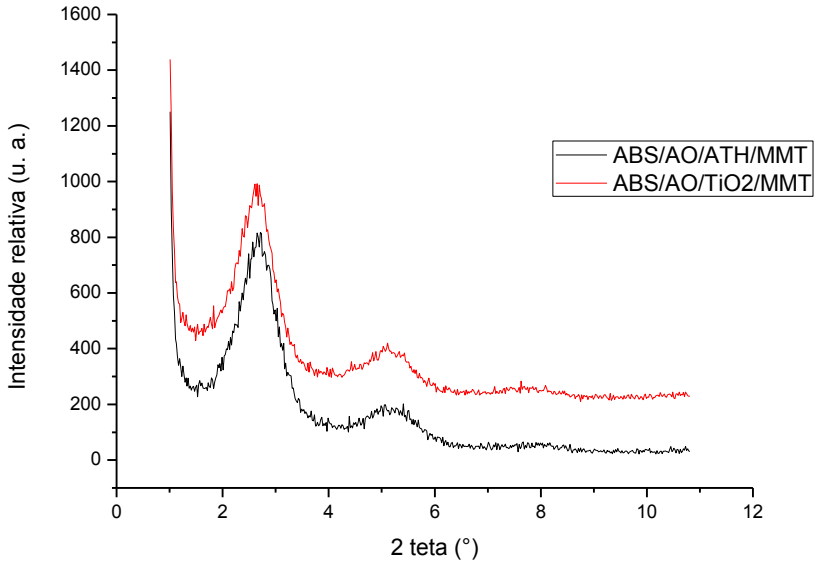


Figura 31: A curva de difração de Raios-X dos compósitos com argila.

A Tabela 19 apresenta a distância do espaçamento basal para o plano d_{001} e a abertura do espaçamento basal (Δd) para a argila sódica, a argila Cloisite 20A e os compósitos ABS/AO/ATH/MMT e ABS/AO/TiO_2/MMT, com os valores fornecidos pelo fabricante e os valores medidos experimentalmente. No caso da argila Cloisite 20A à abertura foi calculada em relação à argila sódica experimental e para os compósitos a abertura foi calculada em relação à argila Cloisite 20A.

Tabela 19: Espaçamento basal das argilas e os compósitos da primeira etapa.

Amostras	**d_{001} (nm)***	**d_{001} (nm) experimental**	**Δd (nm) experimental**
Cloisite sódica	1,17nm	1,22nm	-
Cloisite 20A	2,42nm	2,37nm	1,15nm
ABS/AO/ATH/MMT	-	3,27nm	0,90nm
ABS/AO/TiO2/MMT	-	3,33nm	0,96nm

*Dados fornecidos pelo fabricante: http://www.scprod.com/product_bulletins/PB%20Cloisite%20Na+.pdf e http://www.scprod.com/product_bulletins/PB%20Cloisite%2020A.pdf.

A argila Cloisite sódica possui espaçamento interlamelar de 1,22nm e a argila Cloisite 20A de 2,37nm, indicando aumento do espaçamento basal de 1,15nm, conforme medido experimentalmente.

Os compósitos ABS/AO/ATH/MMT e ABS/AO/TiO2/MMT obtidos com argila Cloisite 20A exibiram espaçamento basal de 3,27nm e 3,33nm. Que implica em aumento do espaçamento basal em 0,90 e 0,96nm respectivamente, quando comparado ao valor experimental da argila Cloisite 20A.

O aumento do espaçamento interlamelar na matriz polimérica dos compósitos obtidos indica intercalação do polímero entre as camadas lamelares da argila que estão espaçadas na ordem de nanômetros. Portanto, os materiais obtidos são nanocompósitos.

5.1.3 Ensaios de Resistência ao Impacto Izod sem Entalhe

A Figura 32 apresenta os valores de cinco corpos de prova do ensaio de resistência ao Impacto Izod sem entalhe. Os resultados representam médias de pelo menos 15 corpos de prova, e seus respectivos desvios padrão.

O ABS mostrou resistência ao impacto Izod sem entalhe de 1005 ± 2 J/m, como visto na Figura 32.

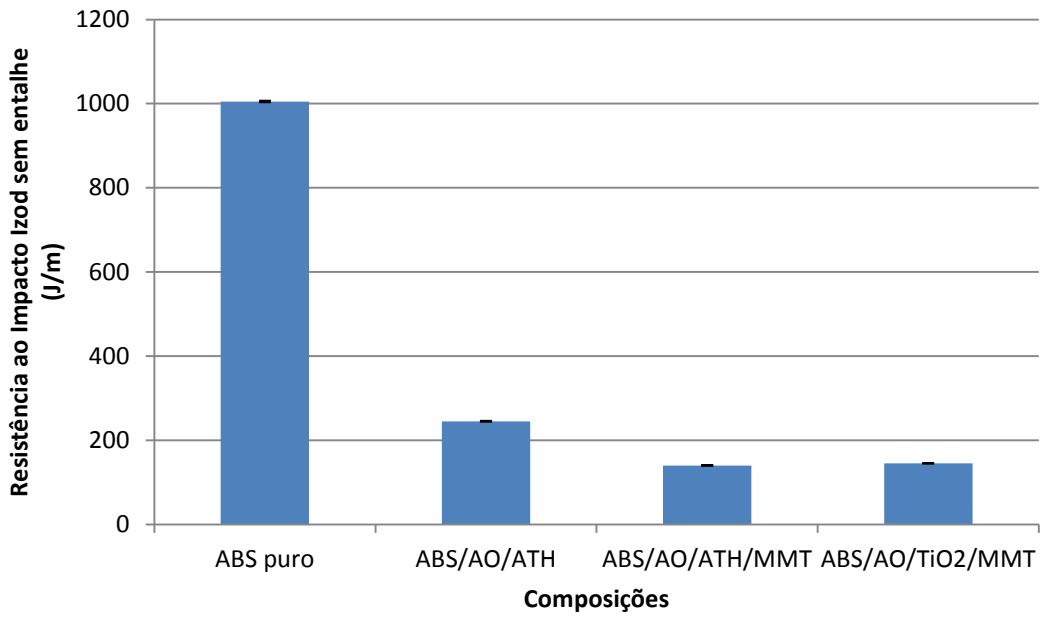


Figura 32: Ensaio de resistência ao impacto Izod sem entalhe.

Durante o ensaio observou-se que o ABS apresentou um tipo de fratura *hinde*, ou seja, houve rompimento quase que completo da amostra. Para as demais amostras a fratura foi completa, e a amostra com dióxido de titânio apresentou fratura completa despedaçando-se em três partes, após impacto do martelo.

Houve uma redução no valor da resistência ao impacto Izod para os nanocompósitos obtidos, quando comparados ao valor do copolímero de ABS. A amostra ABS/AO/ATH apresentou redução de 76%. As amostras ABS/AO/ATH/MMT e ABS/AO/TiO_2/MMT mostraram redução de cerca de 86%. Quando um nanocompósito polimérico recebe uma solicitação mecânica de impacto, ocorre uma deformação na matriz polimérica e as cargas rígidas acumulam tensões, se as cargas estão aglomeradas a tensão é proporcional e esse comportamento favorece uma fratura frágil, como foi observado nos ensaios realizados.

As micrografias vistas no capítulo anterior mostraram que os aditivos adicionados na fase matriz do ABS ficaram aglomerados com partículas de dimensões micrométricas, essa morfologia favorece a propagação de trincas ao redor das cargas quando submetido a impacto, ou seja, diminui a tenacidade e a capacidade de suporta um impacto sem fraturar o material. Esse comportamento foi observado no ensaio de resistência ao impacto Izod e de resistência à tração.

5.1.4 Ensaio de Resistência à Tração

A Figura 33 exibe o resultado médio de cinco corpos de prova para os quatro nanocompósitos obtidos.

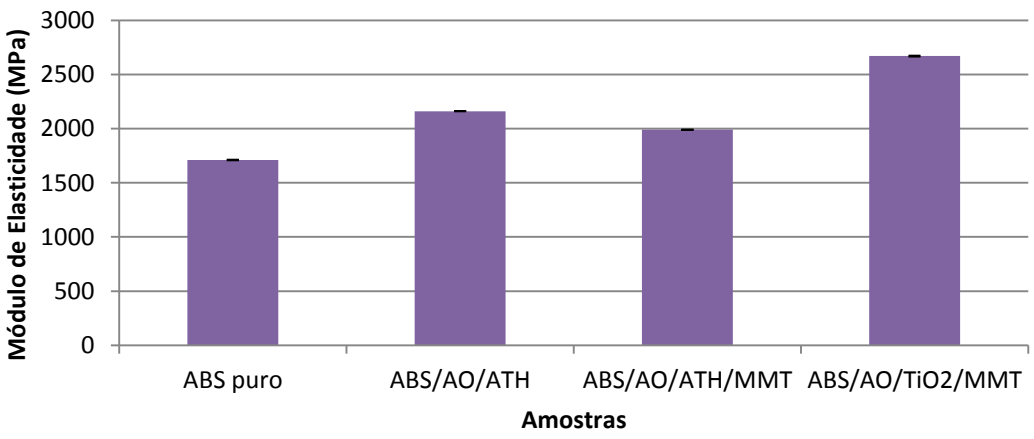


Figura 33: Módulo de elasticidade.

A Figura 34 mostra os resultados médios de cinco corpos de prova, para os nanocompósitos obtidos. A adição de cargas ao copolímero reduziu o valor de alongamento no ponto de escoamento (e ruptura).

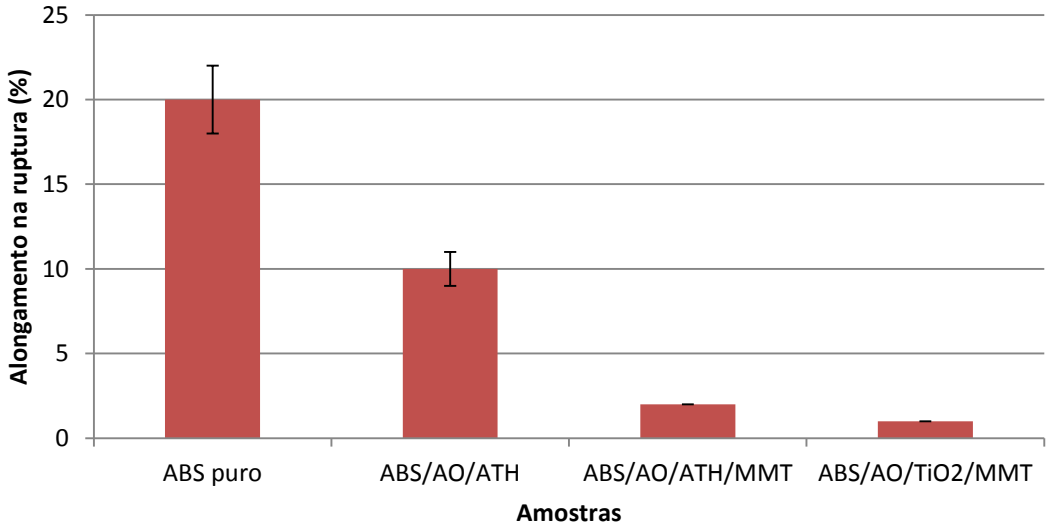


Figura 34: Alongamento na ruptura.

O ABS obteve 1710 ± 4 MPa de módulo de elasticidade. A amostra ABS/AO/ATH exibiu aumento de 26%, a amostra ABS/AO/ATH/MMT apresentou aumento de 16% e a amostra ABS/AO/TiO_2/MMT mostrou aumento de 56%, sendo essa última o maior dentre os nanocompósitos.

Tem-se que a adição de cargas ao copolímero implica em um aumento no valor do Módulo de elasticidade. Nos resultados obtidos neste trabalho quando comparados ao AB mostraram o mesmo comportamento.

O alongamento na ruptura diminuiu para os nanocompósitos obtidos comparando ao ABS. O ABS apresentou alongamento na ruptura de 20 ± 2 %. A amostra ABS/AO/ATH revelou redução pela metade, com 10% de alongamento. As amostras com argila ABS/AO/ATH/MMT e ABS/AO/TiO_2/MMT apontam maior redução, com valores encontrados de 2% e 1%, respectivamente.

A diminuição do valor no alongamento na ruptura reafirma o comportamento de material frágil, como foi visto nos ensaios de resistência ao impacto Izod sem entalhe e resistência à tração com o valor do módulo de elasticidade.

A Figura 35 apresenta resultados médios de resistência à tração dos quatro nanocompósitos.

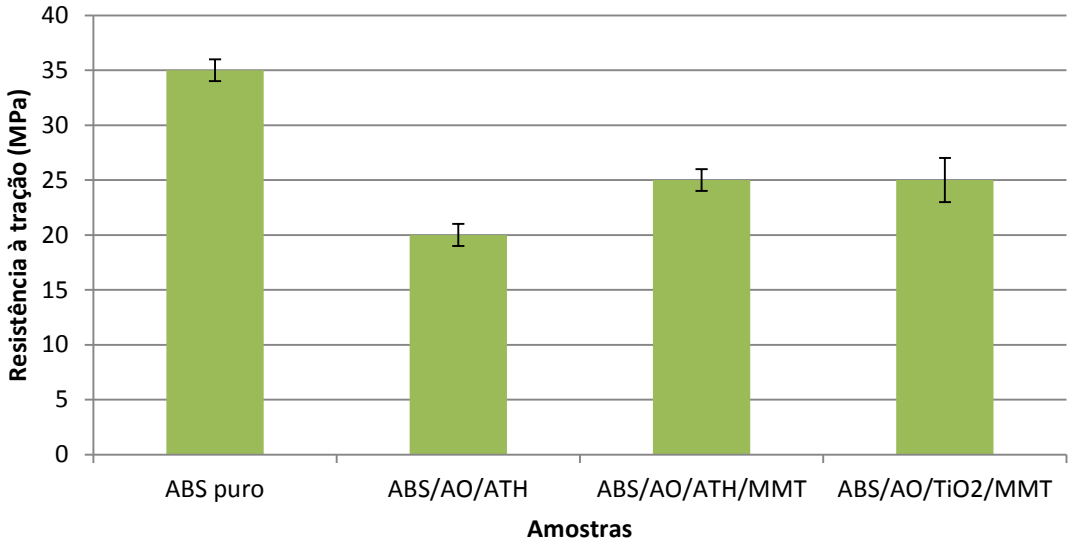


Figura 35: Resistência à tração.

O ABS apresentou resistência à tração de 35 ± 1 MPa. As amostras processadas revelaram resistência à tração menor que o ABS, a amostra ABS/AO/ATH exibiu redução de 57%. As amostras ABS/AO/ATH/MMT e ABS/AO/TiO_2/MMT mostraram redução média de 29%, portanto, redução de 10 MPa.

Diante desses resultados percebe-se que a presença de micropartículas de dióxido de titânio com argila MMT, ao invés do hidróxido de alumínio com argila MMT, indicou resistência ao impacto Izod sem entalhe 4% menor. Alongamento na ruptura de 1% menor. Resistência à tração na média com o mesmo valor de 25 ± 1 MPa com hidróxido de alumínio de 25 ± 2 MPa com dióxido de titânio, as amostras ABS/AO/ATH/MMT e ABS/AO/TiO_2/MMT respectivamente.

Contudo, com relação ao módulo de elasticidade foi observado aumento de 16% para o dióxido de titânio. Sugerindo assim, que o dióxido de titânio aumenta a rigidez do material, como visto pelo valor do módulo de elasticidade, embora mantenha os valores da resistência à tração, resistência ao impacto Izod sem entalhe e o alongamento na ruptura.

Quando é comparada a amostra ABS/AO/ATH com e sem a presença de argila MMT se observa redução na resistência ao impacto Izod sem entalhe de 245 ± 1 J/m sem MMT para 140 ± 1 J/m com MMT. Redução do alongamento na ruptura de 10% sem MMT para 2%

com MMT. O valor do módulo de elasticidade varia entre 170 MPa. E um aumento nos valores de resistência à tração de 20 MPa sem MMT para 25 MPa com MMT.

Percebe-se que a adição de cargas ao copolímero diminui o valor da Resistência à tração. Portanto, os nanocompósitos ABS/AO/ATH/MMT e ABS/AO/TiO_2/MMT apresentam os maiores valores de resistência à tração dentre os três nanocompósitos obtidos.

A argila MMT pode dificultar movimento molecular, dificultando a deformação plástica, o que explica a diminuição da resistência ao impacto Izod sem entalhe e no alongamento na ruptura. Justamente por isso a presença de argila pode aumentar a rigidez das amostras atuando como uma barreira à deformação das moléculas nos nanocompósitos obtidos.

5.1.5. Ensaio de TGA

A Figura 36 apresenta a curva termogravimetria derivada (DTG) para o copolímero de ABS. Pode-se observar que o início da temperatura de decomposição do ABS ocorre a 346°C, com temperatura de máxima decomposição de 395°C (temperatura no pico), e por fim temperatura de decomposição térmica a 452°C.

Os resultados encontrados para o copolímero de ABS estão de acordo com o reportado por Polli *et al.* (2009).

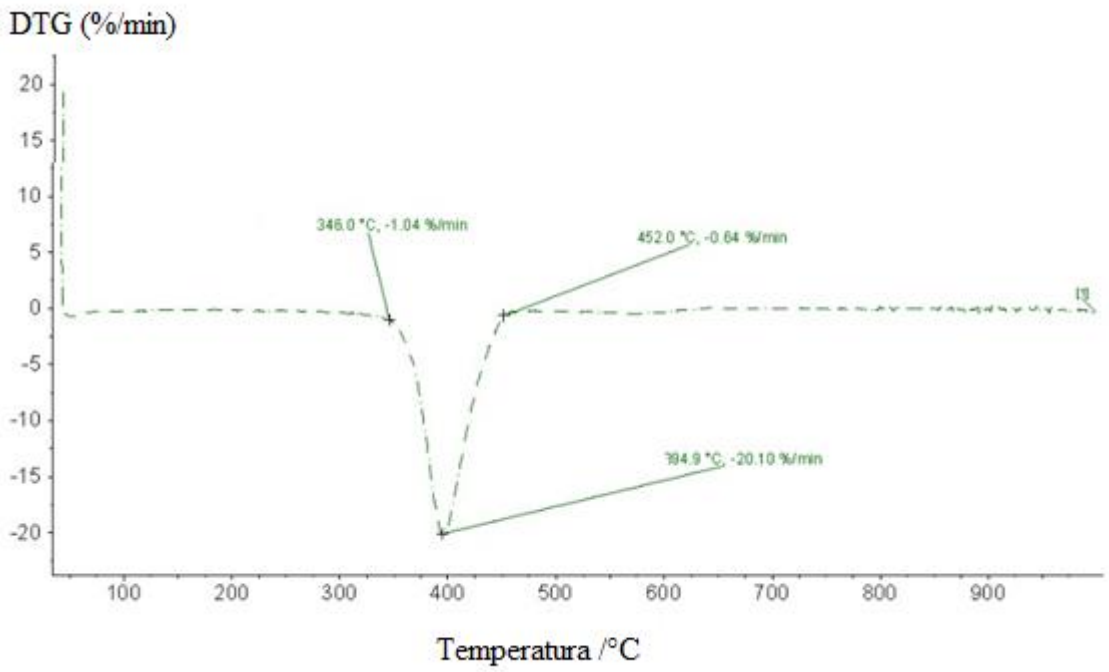


Figura 36: DTG da amostra de ABS.

A Figura 37 apresenta a curva de DTG para a amostra com trióxido de antimônio e hidróxido de alumínio, ou seja, o nanocompósito ABS/AO/ATH.

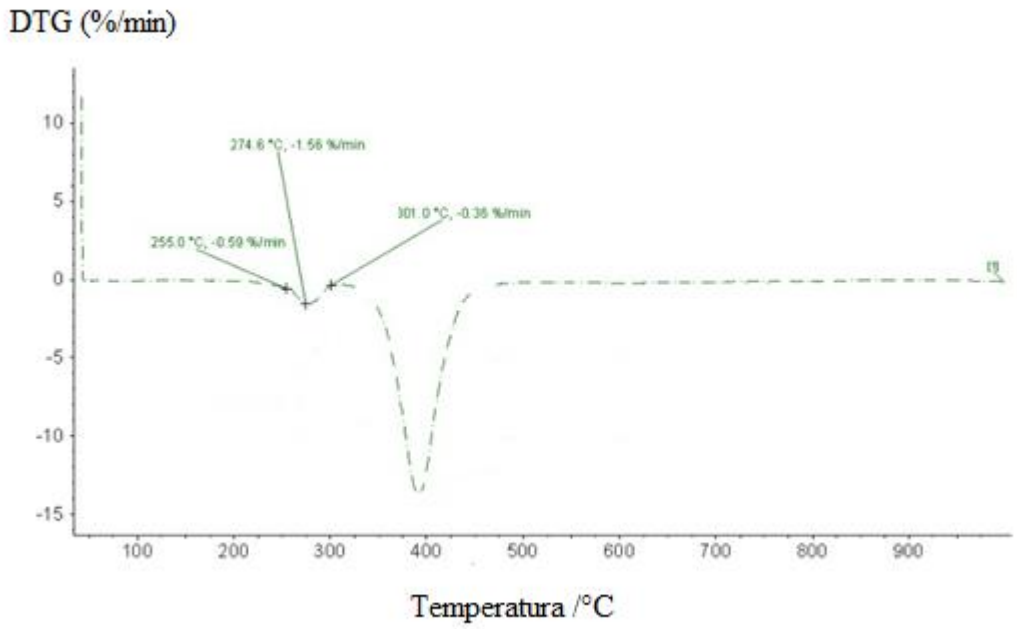


Figura 37: DTG da amostra de ABS/AO/ATH.

As amostras com hidróxido de alumínio apresentaram duas etapas de decomposição, evidenciadas pela presença de dois picos em que a perda de massa é maxima, devido à desidroxilação do hidróxido de alumínio e a decomposição do próprio ABS. Portanto, mostra que a temperatura inicial de decomposição do hidróxido de alumínio inicia-se a 255°C, com temperatura de máxima degradação de 275°C e temperatura final de decomposição a 300°C.

O processo de decomposição da amostra ABS/AO/ATH obteve 17% de massa residual referente ao resíduo carbonoso da decomposição do ABS, do trióxido de antimônio e a alumina, produzida na desidroxilação do hidróxido de alumínio.

A amostra ABS/AO/ATH/MMT também exibiu resultados semelhantes aos da amostra ABS/AO/ATH sem argila, ou seja, decomposição em duas etapas. O primeiro pico que é a máxima perda de massa mostra a temperatura inicial de decomposição do hidróxido de alumínio iniciando a 246°C, temperatura de máxima degradação de 264 °C e temperatura de decomposição final a 301°C. A perda de massa máxima (segundo pico) referente à decomposição do ABS é idêntica ao apresentado na Figura 35.

A decomposição da amostra ABS/AO/ATH/MMT resultou em 13% de massa residual, composta de resíduo carbonoso do ABS, trióxido de antimônio, a alumina e a argila, com a perda de água a 100°C e a desidroxilação da argila entre 550-600°C. A massa residual foi menor, de 17% para 13% devido à perda de água e a desidroxilação da argila MMT.

A Figura 38 mostra a curva DTG para a amostra com dióxido de titânio, trióxido de antimônio e argila MMT, ou seja, o nanocompósito ABS/AO/TiO_2/MMT.

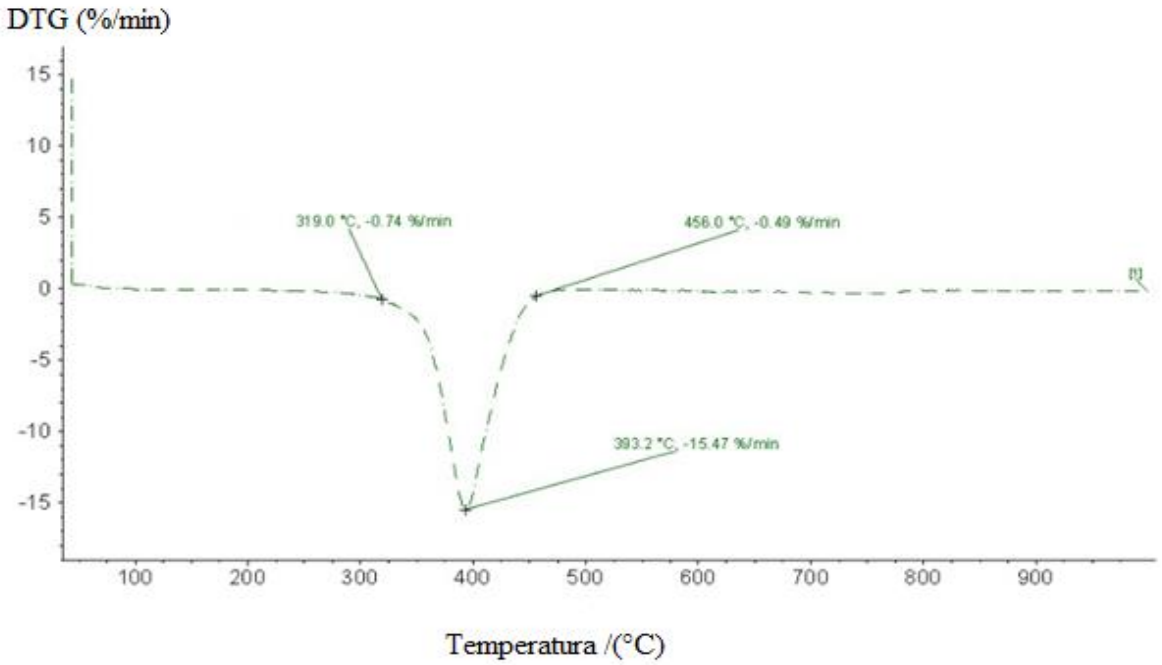


Figura 38: DTG da amostra de ABS/AO/TiO_2/MMT.

Para o nanocompósito com dióxido de titânio foi observado uma etapa de decomposição com um único pico, com temperatura inicial de decomposição a 319°C, temperatura de máxima degradação de 393°C e temperatura final de decomposição a 456°C.

A amostra ABS/AO/TiO_2/MMT obteve 9% de massa residual, devido ao processo de decomposição dos componentes do nanocompósito. Esse valor de massa residual é referente ao resíduo carbonoso do ABS, ao trióxido de antimônio, ao dióxido de titânio e argila, com a perda de água a 100°C e a desidroxilação da argila entre 550-600°C.

Na Tabela 20 estão organizados os resultados apresentados para estudo da estabilidade térmica, portanto são mostradas a temperatura de degradação térmica inicial (T_{onset}), temperatura de degradação térmica final (T_{offset}) e a temperatura de máxima de degradação térmica (temperatura no pico - T_{pico}).

Tabela 20: Temperaturas de degradação térmica dos nanocompósitos, conforme o T_{onset}, T_{pico} e T_{offset}.

	ABS		
Amostras	**T_{onset} (°C)**	**T_{pico} (°C)**	**T_{offset} (°C)**
ABS	346	395	452
ABS/AO/ATH	309	394	466
ABS/AO/ATH/MMT	301	394	451
ABS/AO/TiO_2/MMT	319	393	456

	ATH		
	T_{onset} (°C)	T_{pico} (°C)	T_{offset} (°C)
ABS/AO/ATH	255	275	301
ABS/AO/ATH/MMT	255	270	294

A temperatura de máxima degradação para o ABS foi de 395°C e para os nanocompósitos obtidos na média apresentaram o mesmo valor. Juntamente com a ínicio da degradação e fim da degradação dos materiais, considerando uma margem de erro de 10% para análises de TG.

A Tabela 21 apresenta os resultados obtidos para a temperatura de decomposição dos nanocompósitos obtidos. Os parâmetros estudados foram à temperatura de degradação térmica a 10% e a 50% de perda massa. Contudo, sem a desidroxilação do hidróxido de alumínio.

Tabela 21: Temperaturas de decomposição dos nanocompósitos a 10% e 50% de perda de massa.

Amostras	10% de Perda de massa (°C)	50% de Perda de massa (°C)
ABS	354	396
ABS/AO/ATH	348	401
ABS/AO/ATH/MMT	349	399
ABS/AO/TiO_2/MMT	361	399

A temperatura de degradação térmica com 10% de perda de massa para o ABS foi de 354°C e a 50% de perda de massa foi de 396°C. Os valores obtidos para os nanocompósitos na média são iguais. Com excessão para a amostra com dióxido de titânio apresentou pequeno aumento de 7°C.

A temperatura de degradação térmica com 50% de perda de massa, o ABS apresentou valor de 396°C, portanto, com o aumento de apenas 42°C metade do nanocompósito é decomposto. Para os nanocompósitos com hidróxido de alumínio ABS/AO/ATH e ABS/AO/ATH/MMT se observa que o aumento de 50-53°C implicou na degradação de metade do nanocompósito. O valor da temperatura de degradação térmica com 50% de perda de massa mostrou aumento de 3-5°C para os nanocompósitos obtidos praticamente iguais, portanto são estáveis.

5.1.6 Ensaio de DSC

A Tabela 22 apresenta os valores de Temperatura de Transição Vítrea (Tg) dos nanocompósitos e do ABS, obtidos através dos ensaios de DSC. O valor do ABS está de acordo com a literatura Polli *et al.* (2009), Boldizara e Mollerb (2003).

Tabela 22: Análise Termogravimétrica dos nanocompósitos.

Amostras	Tg (°C)
ABS	108 ± 5
ABS/AO/ATH	110 ± 5
ABS/AO/ATH/MMT	125 ± 5
ABS/AO/TiO_2/MMT	125 ± 5

Os ensaios de DSC indicam que a adição de trióxido de antimônio e hidróxido de alumínio não alterou o valor da Tg nos nanocompósitos, com relação ao valor do copolímero de ABS. Contudo, nas amostras com argila ABS/AO/ATH/MMT e ABS/AO/TiO_2/MMT foi visto um aumento de 10°C no valor da Tg, esse comportamento pode ser resultado do confinamento das macromoléculas nas galerias da argila, reafirmando a formação de nanocompósito, comportamento observado em outros trabalhos (Uthirakumar et al, 2004) e (Periyayya Uthirakumar, 2005).

O trabalho desenvolvido por Isitman e Kaynak (2010a) com PMMA e nanotubos de carbono também apresentou um aumento de 17°C no valor da Tg na obtenção de nanocompósitos de PMMA.

5.1.7 Ensaio de Retardância à chama

Os resultados apresentados nesta seção são referentes ao ensaio de retardância à chama, conforme baseado na norma da ASTM D635.

A Figura 39 representa uma fotografia do resíduo pós-queima do material ABS/AO/ATH que é representativa das demais amostras, pois apresentaram aparência semelhante.

Figura 39: Resíduo pós-queima ensaio de retardância à chama.

A Tabela 23 apresenta os resultados do ensaio de retardância à chama. Os seguintes parâmetros foram avaliados: velocidade média de propagação de chama, presença de gotejamento e a queima total do material durante o ensaio.

Tabela 23. Ensaio de Retardância à chama.

Amostras	Goteja	V (mm/min)	Queima total
ABS	Sim	45	Sim
ABS/AO/ATH	Sim	41	Sim
ABS/AO/ATH/MMT	Não	38	Sim
ABS/AO/TiO_2/MMT	Não	37	Sim

O copolímero de ABS possui classificação HB conforme informações do fabricante, na ASTM D635.

A norma ASTM D635 apresenta exemplos do valor da velocidade de propagação da chama e do cáculo do desvio para alguns polímeros, como o ABS e o PE. Segundo a norma o ABS possui velocidade de propagação da chama de 27,9 mm/min, com desvio de até 11,5, podendo atingir assim o valor de 39,4 mm/min.

O ABS apresentou velocidade de propagação da chama de 45 mm/min no ensaio baseado na norma ASTM D635, conforme a Tabela 23. Esse valor é 5,6 mm/min superior ao valor apresentado como exemplo na norma ASTM D635, mas esse resultado é explicado

devido ao ensaio ter sido realizado em capela fechada, mas sem controle de vazão dos gases.

Os nanocompósitos elaborados exibiram um comportamento que retarda a propagação da chama no polímero, uma vez que a velocidade medida é inferior à velocidade medida para o material sem aditivos, pois o ABS exibiu velocidade de propagação de 45 mm/min, a amostra ABS/AO/ATH obteve redução em 4 mm/min, a amostra ABS/AO/ATH/MMT teve redução em 7 mm/min, e por fim a amostra ABS/AO/TiO_2/MMT com menor redução de 8 mm/min.

Todas as amostras ensaiadas exibiram comportamento com queima total dos nanocompósitos.

As composições com inclusão de argila, ou seja, a amostra ABS/AO/ATH/MMT e a amostra ABS/AO/TiO_2/MMT apresentaram melhor resultado, pois essas amostras não exibiram gotejamento, e a velocidade de propagação da chama foi de 38 mm/min e 37 mm/min, respectivamente, sendo estes o menor valor obtido na primeira etapa.

Uma correlação com a argila pode ser notada, uma vez que a presença da argila nas amostras ensaiadas mecanicamente também indicou melhora de propriedade, mas relacionada ao valor da resistência à Tração com 25 ± 2 MPa para amostras ABS/AO/ATH/MMT e ABS/AO/TiO_2/MMT.

O melhor resultado encontrado foi para o nanocompósito com TiO_2 e argila MMT Cloisite 20A, a amostra ABS/AO/TiO_2/MMT apresentando a menor velocidade de propagação da chama medida com 37 mm/min. Dentre os nanocompósitos obtidos na primeira etapa e com melhor resultado de resistência ao impacto Izod de 145 J/m, resistência à tração de 25 ± 2 MPa e alongamento na ruptura de 1%.

Além de manter a processabilidade do material característica do ABS. Pois os demais nanocompósitos ficaram umidecidos, devido à decomposição do hidróxido de alumínio em alumina e água, o que tornou o quebradiço e viscoso durante o processamento dos nanocompósitos. Inclusive a análise de DTG ratifica com o valor da temperatura de decomposição do hidróxido de alumínio se iniciando a 255°C, mesmo sendo maior que a de processamento do ABS de 220-230°C foi observado que este degrada o ABS, sendo assim é melhor não utilizar hidróxido de alumínio com ABS.

A amostra ABS/AO/TiO_2/MMT apresentou o melhor resutado na primeira etapa, na qual foi feita subsituição parcial dos retardantes halogenados e tóxicos, pois foi mantido o

trióxido de antimônio combinando com cargas inertes, essa composição exibiu redução da velocidade de propagação da chama de 45 mm/min para 37 mm/min.

Por isso a partir do próximo capítulo serão mostrados e discutidos os resultados obtidos na segunda etapa, com substituição total dos retardantes halogenados e tóxicos, sendo usados apenas aditivos inertes.

Na segunda etapa foi mantido o uso de dióxido de titânio, contudo foram utilizadas partículas nanométricas, visando melhor dispersão na fase matriz do ABS e melhor comportamento mecânico. Também foi mantido o uso de argila organofílica, embora essa tenha recebido um tratamento com sal quaternário de fosfônio, visando potencializar a sua atuação como retardante de chama.

5.2 Segunda Etapa

Os resultados obtidos na segunda etapa de processamento dos compósitos. São referentes ao processamento do copolímero de ABS com os aditivos inertes: o polifosfato de amônio (denominado de APP), melamina (MEL), argila montmorilonita organicamente modificada (OMMT), partículas nanométricas de dióxido de titânio (TiO_2) e partículas nanométricas de sílica (SIL).

Os ensaios realizados na segunda etapa foram: avaliação da morfologia (MEV e FEG), difação de Raios-X, infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR), ensaios mecânicos (resistência à Tração e resistência ao impacto Izod), ensaio térmico (TG) e retardância à chama baseado na norma da ASTM D635 e a norma UL94.

Nesta segunda etapa os ensaios são apresentados de maneira diferente, visando aprimorar a compreensão dos resultados encontrados. Portanto, incialmente é mostrado os resultados obtidos pelos ensaios de retardância à chama para 14 amostras, destacando os quatro compósitos que obtiveram melhores desempenhos. Assim, as demais propriedades são analisadas de acordo com os esses quatro compósitos.

5.2.1. Ensaios de Retardância à chama

Os ensaios de retardância à chama foram realizados nos compósitos obtidos, visando estudar o desempenho dos materiais e compara-los a uma versão comercial, objetivando

obter o mesmo comportamento de inflamabilidade, entretando sem a utilização de retardantes de chama bromados e tóxicos.

Lembrando que o ABS para ser utilizado em ambientes domésticos é necessário obter a classificação de V-0 na norma UL94 (Gallo e Agnelli, 1998).

Antes de realizar o ensaio de classificação da norma UL 94 na direção vertical, incialmente são realizados o ensaio na direção horizontal, como proposto na norma, pois caso o compósito obtido seja inflamável este ensaio será indicativo da eficiência ou não dos retardantes de chama usados, por meio da combustão completa do corpo do prova, pela ocorrência de gotejamento e a velocidade de propagação da chama.

Sabendo que as amostras obtidas através do Método A passaram por um único processamento na extrusora e as amostras obtidas pelo Método B foram processadas duas vezes, ou seja, reprocessadas, como foi descrito no capítulo de Materiais e Método considere os resultados da segunda etapa.

A Tabela 24 apresenta os resultados das amostras ensaiadas com base na norma ASTM D635. Exibindos os resultados do ensaio de retardância à chama sobre a velocidade de propagação da chama, a ocorrência de gotejamento e a queima total do material durante o ensaio.

Tabela 24: Ensaio de Retardância à chama pela ASTM D635.

Amostras	Composições	Gotejamento	Velocidade (mm/min)	Queima total
1A	ABS	Sim	42	Sim
1B	ABS	Sim	35	Sim
2A	ABS/APP/MEL/OMMT	Não	26	Não
2B	ABS/APP/MEL/OMMT	Não	-	Não
3A	ABS/APP/MEL/TiO_2	Não	30	Não
3B	ABS/APP/MEL/TiO_2	Não	37	Não
4A	ABS/APP/MEL/SIL	Não	9	Não
4B	ABS/APP/MEL/SIL	Não	20	Não
5A	ABS/APP/MEL/OMMT/TiO_2	Sim	22	Não
5B	ABS/APP/MEL/OMMT/TiO_2	Sim	30	Não
6A	ABS/APP/MEL/OMMT/SIL	Sim	34	Sim
6B	ABS/APP/MEL/OMMT/SIL	Sim	23	Sim
7A	ABS/DECA/AO	Não	Extinguiu	Não
7B	ABS/DECA/AO	Não	Extinguiu	Não

O ABS apresentou gotejamento, queima total do corpo de prova e velocidade de propagação da chama de 42 mm/min, durante o ensaio da ASTM D635.

As amostras em destaque na Tabela 24 indicam os melhores resultados, que são:

A composição ABS/APP/MEL/OMMT obtida processada uma vez (Método A) ou duas vezes (Método B) não apresentaram gotejamento, não queimaram totalmente, pois exitinguiram durante o ensaio. A amostra processada uma vezes extinguiu com tempo médio de 16 segundos de ensaio, percorrendo 7 mm do corpo de prova e apresentou velocidade de propagação da chama de 26 mm/min. Para a amostra processada duas vezes não foi possível medir a velocidade de propagação da chama, pois os corpos de prova ensaiados gotejaram e apagaram antes de antigir o ínicio da medição do ensaio, portanto não queimaram totalmente.

A composição ABS/APP/MEL/SIL processada uma vez (Método A) ou duas vezes (Método B) não apresentaram gotejamento e as amostras extinguiram durante o ensaio, portanto não ocorreu queima total. A composição processada uma vez exitingiu com tempo médio de 17 segundos de ensaio, percorrendo 3 mm do corpo de prova, com velocidade de propagação da chama de 9 mm/min. E amostra processada duas vezes apresentou velocidade de propagação da chama de 20 mm/min.

Comparando a composição com sílica ABS/APP/MEL/SIL e a composição ABS/APP/MEL/OMMT com argila OMMT, é possível notar que a composição com sílica apresentou um tempo médio superior de 17 segundos contra 16 segundos da amostra com argila OMMT, percorreu uma distância de 4 mm menor, o que implicou em menor velocidade de propagação da chama, ou seja, 9 mm/min contra 26 mm/min da composição com argila OMMT.

Na composição ABS/APP/MEL/OMMT/TiO_2 processada uma vez (Método A) ou duas vezes (Método B) mostraram extinguimento durante o ensaio, por isso não queimou totalmente os corpos de prova, embora tenham ocorrido gotejamento durante o ensaio. Para a amostra processada uma vez, a velocidade de propagação da chama foi de 22 mm/min, com o tempo médio de extinguimento da chama de 109 segundos, percorrendo uma distância de 40 mm dos corpos de prova.

A amostra ABS/APP/MEL/OMMT/TiO_2 processada duas vez mostrou velocidade de propagação da chama de 30 mm/min, tempo de extinguimento médio de 43 segundos e percorreu uma distância de 22 mm do corpo de prova. Comparando ambas as amostras

pode se perceber que a processada uma vez mostrou menor velocidade de propagação da chama com 22 mm/min contra 30 mm/min para a amostra processada duas vezes, o tempo de extinguimento da chama foi de 109 segundos contra 43 segundos.

A amostra ABS/APP/MEL/OMMT/SIL processada uma vez mostrou velocidade de propagação da chama de 34 mm/min, contudo quando processada duas vezes obteve velocidade de 23 mm/min. Portanto, devido à diminuição de 11 mm/min na velocidade de propagação da chama, nessa composição o reprocessamento do compósito implicou melhora no comportamento de chama.

A composição ABS/APP/MEL/TiO_2 quando processada duas vezes (Método B) apresenta pior comportamento de chama, aumentando o valor da velocidade de propagação da chama de 30 para 37 mm/min. E na composição que é incorporado argila organicamente modificada ABS/APP/MEL/OMMT/TiO_2 o mesmo feito é observado, aumentando a velocidade de propagação da chama de 22 para 30 mm/min.

Na composição com nanopartículas de sílica ABS/APP/MEL/SIL também é visto um comportamento de chama pior quando é reprocessada (obtida pelo Método B), pois é observado um aumento na velocidade de propagação da chama de 9 para 20 mm/min.

Entretanto, na composição que é adicionado argila organicamente modificada ABS/APP/MEL/OMMT/SIL o comportamento é inverso, pois a velocidade de propagação da chama diminui de 34 para 23 mm/min. Indicando que argila OMMT favoreceu uma melhor dispersão das nanopartículas de sílica na fase matriz do ABS, o que potencializou a sua ação enquanto retardante de chama junto com os demais aditivos APP e MEL, contudo nos compósitos ABS/APP/MEL/TiO_2 e ABS/APP/MEL/OMMT/TiO_2 com nanopartículas de dióxido de titânio o efeito foi antagônico, como supracitado.

Diante desses resultados é possível observar um sinergimo entre os aditivos: polifosfato de amônio, melamina, argila organicamente modificada com sal quaternário de fosfônio, nanopartículas de dióxido de titânio e/ou nanopartículas de sílica. Como visto nas composições: ABS/APP/MEL/OMMT, ABS/APP/MEL/SIL, ABS/APP/MEL/OMMT/SIL e ABS/APP/MEL/OMMT/TiO_2.

Todos os compósitos produzidos apresentaram um comportamento que retarda a propagação da chama no polímero, uma vez que a velocidade medida dos compósitos é inferior à velocidade de propagação da chama medida para o material de 42 mm/min para o

ABS, tem sido o menor valor obtido de 9 mm/min para a composição ABS/APP/MEL/SIL processada apenas uma vez.

Entretanto, foi considerado como bons retardantes de chama, os compósitos que obtiveram velocidade de propagação da chama inferior a 27 mm/min, não queimaram totalmente e não apresentaram gotejamento, que são os destacados na Tabela 24. Tendo como referência os artigos do Tan e Tinçer (2010), Isitman e Kaynak (2010b) a norma Ul94.

Tan e Tinçer (2010) obtiveram velocidade de propagação da chama de 23 mm/min para o compósito PP com 30% $BaSO_4$ e PP com 30% $Al(OH)_3$, respectivamente. Isitman e Kaynak (2010b) apresentou um estudo com HIPS, argila Cloisite 10A e hidróxido de alumínio, observou velocidade de propagação da chama de 16 mm/min para compósito de HIPS com 35% de ATH e 3% de argila.

Para ensaio baseado na UL94 temos:

As amostras que ficaram dentro desses parâmetros foram às composições **ABS/APP/MEL/OMMT** e **ABS/APP/MEL/SIL** processadas uma vez (Método A) e processadas duas vezes (Método B).

Para essas amostras foi realizado o ensaio de retardância à chama, baseado na norma UL94 juntamente com a composição comercial, a composição ABS/DECA/AO obtida pelos dois métodos.

A Tabela 25 exibe os resultados do ensaio da norma UL 94. Cujas amostras aqui exibidas apresenta classificação dignas de comercialização, ou seja, são resultados excelentes de retardância à chama.

Tabela 25: Ensaio de Retardância à chama pela norma UL94.

Amostras	Composições	Queimou a braçadeira	Gotejamento	Classificação
2A	ABS/APP/MEL/OMMT	Não	Sim	V-2
2B	ABS/APP/MEL/OMMT	Não	Sim	V-2
4A	ABS/APP/MEL/SIL	Não	Não	V-0
4B	ABS/APP/MEL/SIL	Não	Sim	V-2
7A	ABS/DECA/AO	Não	Não	V-0
7B	ABS/DECA/AO	Não	Não	V-0

As amostras ensaiadas através da UL94 que exibiram comportamento **V-2** são as amostras: ABS/APP/MEL/OMMT processada uma vez**,** ABS/APP/MEL/OMMT processada duas vezes e a ABS/APP/MEL/SIL processada duas vezes.

Sendo assim, a composição ABS/APP/MEL/OMMT feita processada uma ou duas vezes, apresentou a mesma classificação **V-2** na UL 94. A composição ABS/APP/MEL/SIL processada uma vez sugere o melhor resultado obtido, com classificação **V-0** na UL 94, que é classificação para materiais poliméricos aplicados em equipamentos eletroeletrônicos. Por meio desses resultados é reafirmada a presença de sinergismo entre o polifosfato de amônio, a melamina e as partículas nanométricas de sílica.

Para a composição comercial ABS/DECA/AO processada uma ou duas vezes exibiram o mesmo comportamento, pois ambas as amostras apresentaram comportamento com classificação V-0, logo o reprocessamento não alterou o desempenho dos retardantes de chama.

Para a amostra ABS/APP/MEL/OMMT que obteve classificação V-2 não houve influência no método para o comportamento de retardância à chama, pois ambas as amostras obtidas apresentaram a mesma classificação. Isso também foi observado na composição comercial. Entretanto, a amostra ABS/APP/MEL/SIL mostrou classificação V-0 quando processada uma vez e classificação V-2 quando reprocessada, como visto nos resultados baseados na norma ASTM D635.

5.2.2 Morfologia

A avaliação da morfologia foi realizada com Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Varredura com canhão com emissão por efeito de campo (MEV-FEG), ambas acopladas com microanálises de EDS.

Os resultados apresentados nesta seção são referentes às amostras que apresentaram melhor desempenho no ensaio de retardância à chama, sendo as composições: ABS/APP/MEL/OMMT e ABS/APP/MEL/SIL processada uma e duas vezes. Foi feito um estudo da dispersão das cargas na matriz polimérica de ABS, por meio das micrografias obtidas por MEV e FEG. Para as analises de EDS é interessante conhecer as

fórmulas químicas dos elementos presentes do material estudado, de maneira a ter predefinido quais os possíveis elementos que devem ser encontrados na análise.

A Tabela 26 apresenta as fórmulas químicas e os elementos presentes nas composições estudadas.

Tabela 26: Fórmula química e elementos dos componentes.

Componente	Fórmula química
ABS	$C_{15}H_{17}N$
Polifosfato de amônio	$(NH_4PO_3)n$ com n>1000
Melamina	$C_3H_6N_6$ 70-80% de N
Dióxido de titânio	TiO_2
Sílica	Si
Decabromo	$C_{12}Br_{10}O$ com 83% de Br
Trióxido de antimônio	Sb_2O_3
Argila Cloisite sódica – tratada	$P(Al_3zMg)Si_8O_{20}$
Sal de fosfônio	$C_{25}H_{22}P_6$

A Figura 40 apresenta a micrografia representativa da composição ABS/APP/MEL/OMMT processada uma vez que obteve classificação **V-2** na norma UL 94.

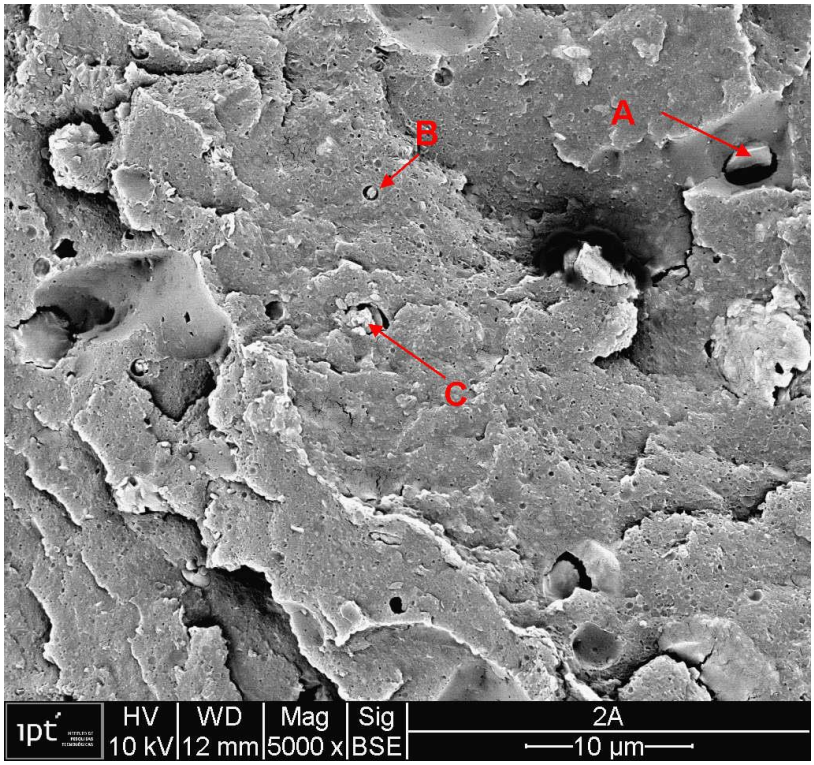


Figura 40: Micrografia da composição ABS/APP/MEL/OMMT processada uma vez.

A Tabela 27 exibe os resultados da análise de EDS das regiões mostradas na Figura 40 exibindo a dispersão das cargas na fase matriz do ABS.

Tabela 27: Análise de EDS para composição ABS/APP/MEL/OMMT processada uma vez.

Espectro	C	N	O	Mg	Al	Si	P
Ponto A	71,69	8,01	13,25	0,10	0,18	0,23	5,46
Ponto B	73,16	5,30	17,03	0,33	0,15	0,10	3,93
Ponto C	54,11	-	35,49	1,03	0,13	0,12	8,58
Ponto D	75,29	5,59	16,80	-	0,12	0,10	2,10

A Figura 40 com a micrografia da amostra ABS/APP/MEL/OMMT processada uma vez e a análise de EDS indicada na Tabela 27, mostram que no ponto A há uma mistura de aditivos, predominantimente de polifosfato de amônia e melamina, com pequena porção de argila organicamente modificada.

No ponto A é vista uma partícula assimétrica com dimensão de 2,5 µm, com baixa adesão a fase matriz do ABS, como visto as regiões com buraco em preto na imagem, outra partícula com mesma composição pode ser vista no ponto B, contudo essa é simétrica, esférica e 5x menor com dimensão de apenas 0,5 µm. No ponto C pode ser visto uma partícula grosseira com dimensão de 5 µm formada de polifosfato de amônio e um pouco argila organicamente modificada.

A Figura 41 exibe uma micrografia representativa da mesma amostra, contudo com ampliação de 25.000x para melhor visualização da dispersão dos aditivos na matriz de ABS.

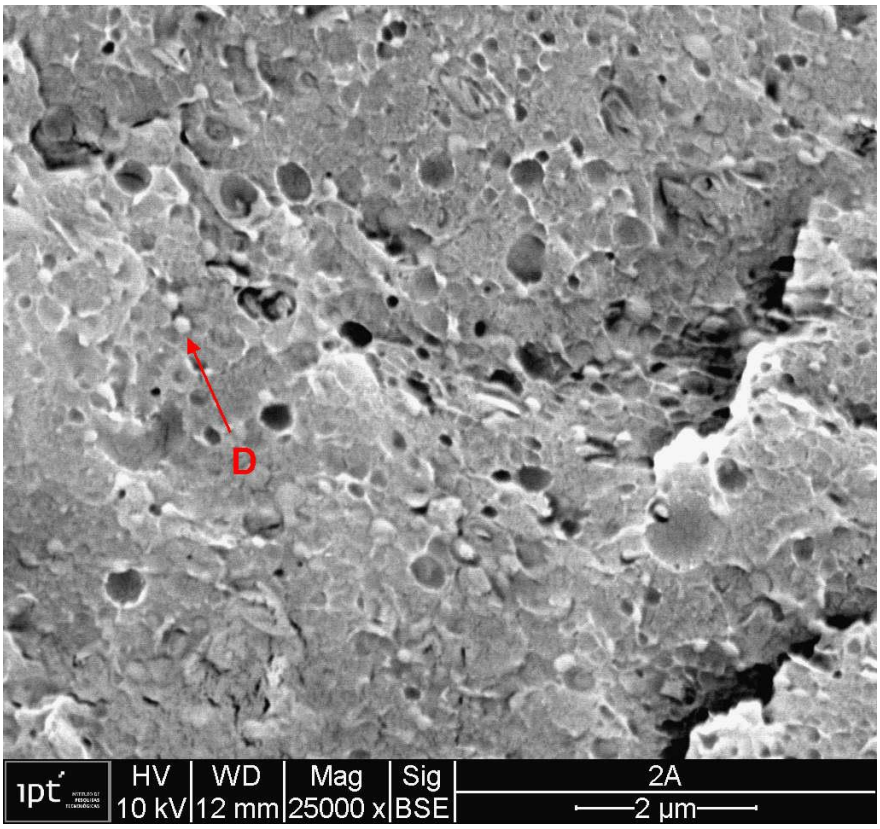


Figura 41: Micrografia da composição ABS/APP/MEL/OMMT processada uma vez com ampliação de 25.000x.

Na Figura 41 é possível observar partículas esféricas de melamina, misturadas ao polifosfato de amônio e a argila organicamente modificada, como visto por EDS no ponto D, as partículas brilhantes possuem dimensão de 230 nm. A imagem também mostra que os aditivos estão dispersos na fase matriz de ABS, embora haja regiões de baixa adesão.

Essa composição, ABS/APP/MEL/OMMT processada uma vez, obteve classificação V-2 na UL 94, esse resultado está associado à dispersão das cargas, o que sugere que não foi

alcançada a classificação V-0 devido à presença de regiões com baixa adesão dos aditivos na fase matriz de ABS.

A Figura 42 mostra uma micrografia típica da composição ABS/APP/MEL/OMMT processada duas vezes que obteve classificação **V-2** na norma UL 94.

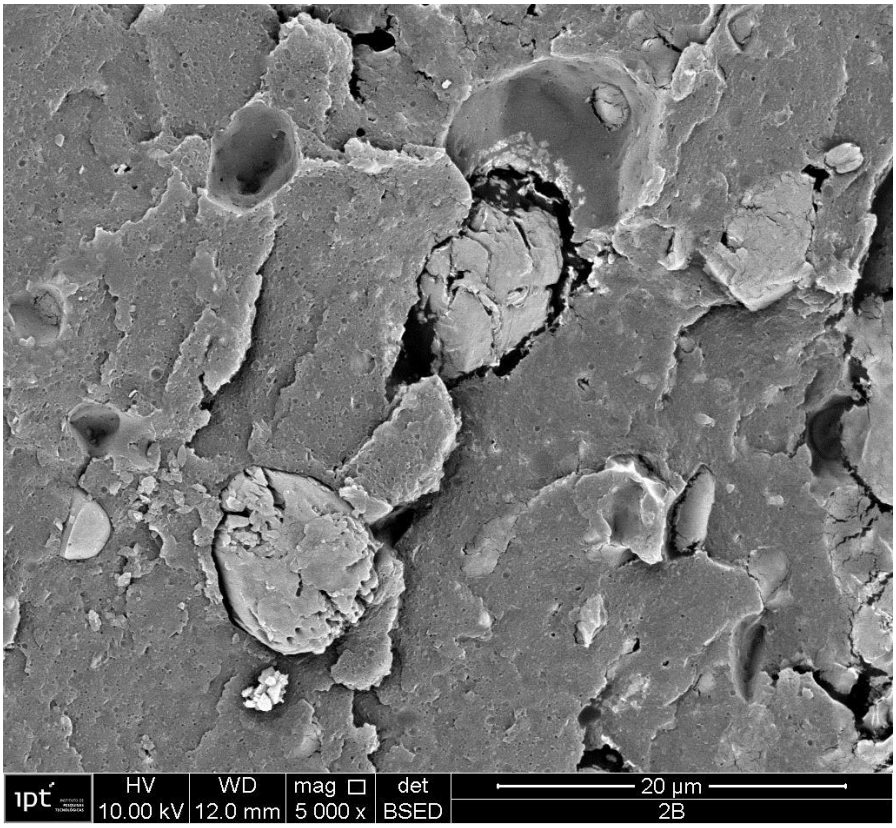


Figura 42: Micrografia da composição ABS/APP/MEL/OMMT processada duas vezes.

A micrografia da composição ABS/APP/MEL/OMMT processada duas vezes apresenta partículas grosseiras melamina e polifosfato de amônio, preferencialmente, com dimensões de 10 µm e 3 µm, as partículas grandes e pequenas são formadas por misturas dos adtitivos utilizados, contudo com diferentes tamanhos e concentrações.

Portanto, é possível ver a formação de aglomerados. Indicando que o Método A (processamento uma vez) apresenta melhor dispersão das cargas na fase matriz do ABS, do que o Método B (processamento duas vezes), onde o reprocessamento implicou em unir as partículas dos aditivos.

Com respeito ao ensaio de chama da norma UL 94 as amostras obtidas pelos dois métodos de processamento apresentaram a mesma classificação V-2. O que mostra que a dispersão das cargas na fase matriz de ABS não influenciou no comportamento de chama.

A Figura 43 representa a micrografia da composição ABS/APP/MEL/SIL processada uma vez que obteve classificação **V-0** na UL 94.

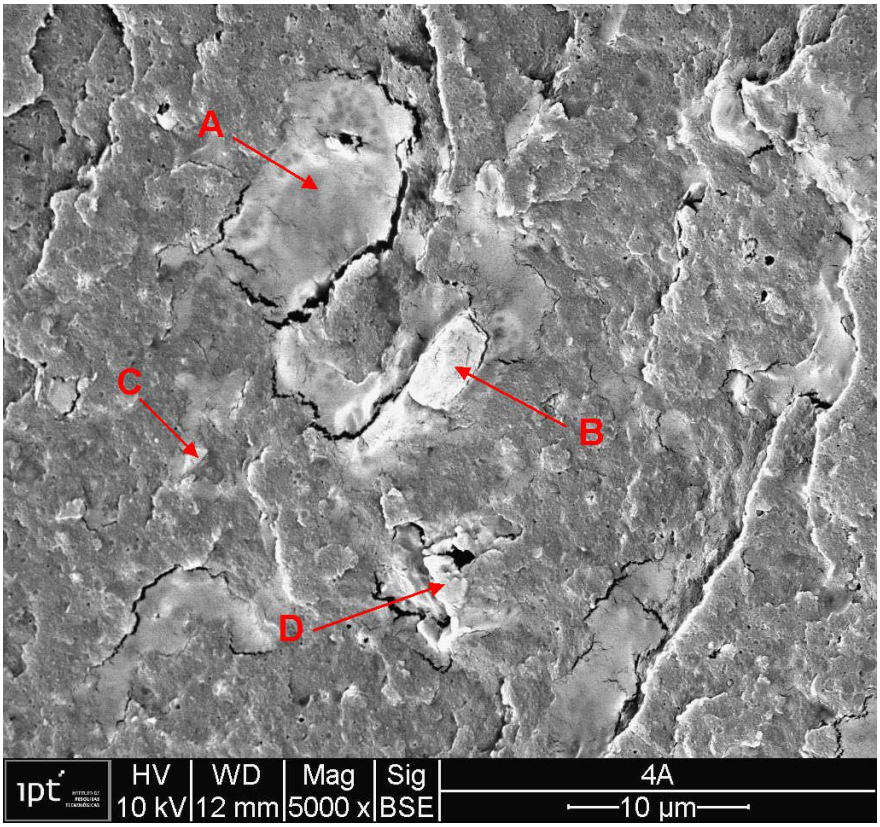


Figura 43: Micrografia da composição ABS/APP/MEL/SIL processada uma vez.

A Tabela 28 mostra os resultados da análise de EDS das regiões da Figura 43.

Tabela 28: Análise de EDS para composição ABS/APP/MEL/SIL processada uma vez.

Espectro	C	N	O	Si	P
Ponto A	59,63	8,07	24,96	1,19	5,82
Ponto B	37,30	5,02	44,54	0,58	12,40
Ponto C	67,87	4,90	22,07	1,34	3,61
Ponto D	45,05	6,30	35,09	0,60	12,81

A micrografia da composição ABS/APP/MEL/SIL processada uma vez exibe a presença de partículas assimétricas e cinzas de melamina com dimensão de 14 µm, partículas

assimétricas e cinzas claro com dimensão de 9 µm com predomínio de polifosfato de amônio, e partículas assimétricas com dimensão de 3 µm presença de polifosfato de amônio com nanopartículas de sílica, conforme analisadas por EDS (Tabela 28). As cargas apresentaram boa dispersão das cargas, embora seja possível observar regiões de baixa de adesão dos aditivos com a matriz de ABS.

A Figura 44 apresenta a micrografia da composição ABS/APP/MEL/SIL processada uma vez com ampliação de 20.000x. A Sílica possui 12 nm de diâmetro médio de partícula, conforme a ficha técnica do produto, na imagem pode ser ver que as partículas de sílica se aglomeram com os demais aditivos usados (polifosfato de amônio e melamina).

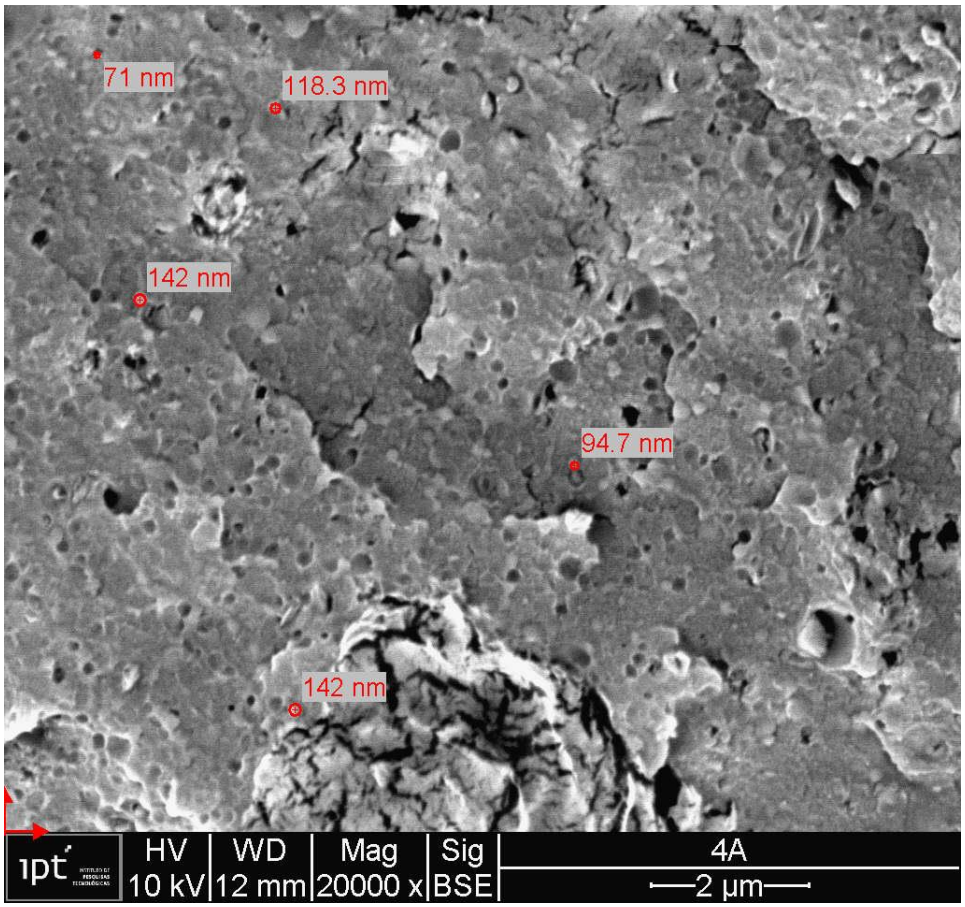


Figura 44: Micrografia da composição ABS/APP/MEL/SIL processada uma vez com ampliação de 20.000x.

A Figura 45 é representativa de uma micrografia da composição ABS/APP/MEL/SIL processada duas vezes que obteve classificação V-2 na norma UL 94. A imagem apresenta partículas com dimensão de 4,5 µm de cor cinza, como indicado no ponto B formado predominantimente por melamina, e partículas esbranquiçadas com dimensão de 2 µm,

demarcadas no ponto C com maior concentração da mistura de polifosfato de amônio e melamina, juntamente com nanopartículas de sílica. É possível ver regiões com baixa adesão dos aditivos e a fase matriz, buracos em preto.

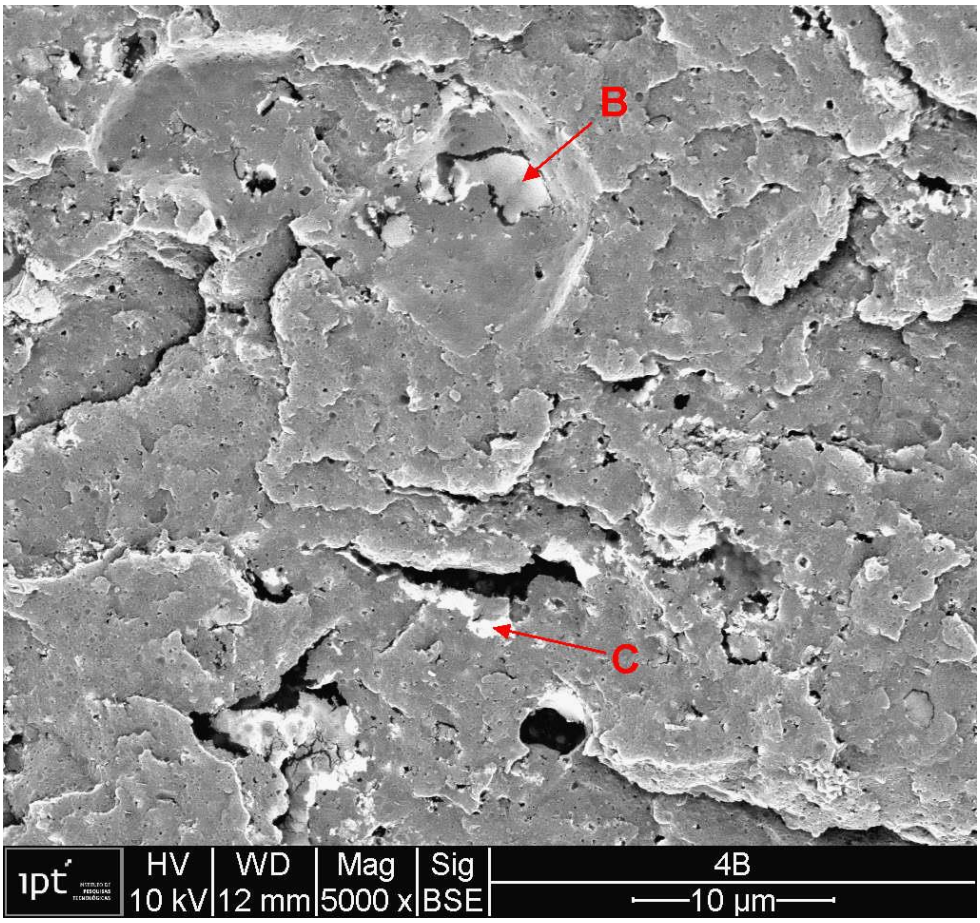


Figura 45: Micrografia da composição ABS/APP/MEL/SIL processada duas vezes.

A Figura 46 exibe a micrografia da composição ABS/APP/MEL/SIL processada duas vezes com uma ampliação de 25000x, em uma tentativa de localizar as nanopartículas de sílica, mas conforme a análise de EDS no ponto E (Tabela 29) as nanopartículas de sílica estão misturadas ao polifosfato de amônio.

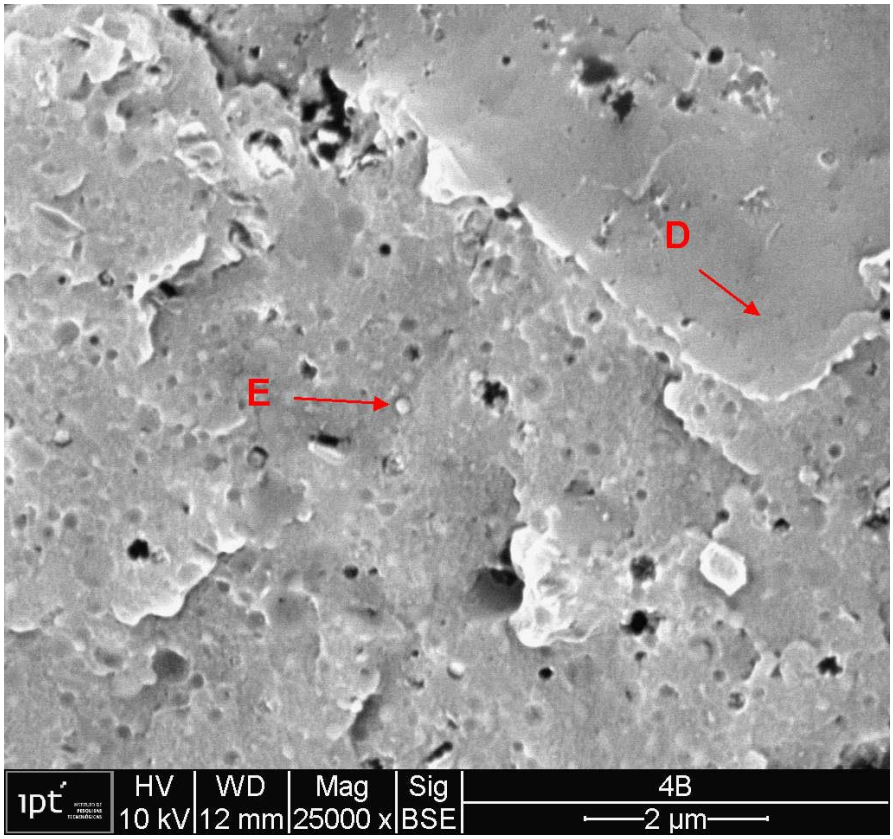


Figura 46: Micrografia da composição ABS/APP/MEL/SIL processada duas vezes com ampliação de 25.000x.

A Tabela 29 mostra os resultados da análise de EDS das regiões indicadas na Figura 45 e na Figura 46.

Tabela 29: Análise de EDS para composição ABS/APP/MEL/SIL processada duas vezes.

Espectro	C	N	O	Si	P
Ponto B	67,45	5,59	20,95	0,97	4,80
Ponto C	68,77	7,32	17,14	1,17	5,40
Ponto D	72,58	5,59	15,58	2,21	3,76
Ponto E	72,94	6,29	15,60	1,66	3,34

A micrografia da composição ABS/APP/MEL/SIL processada duas vezes indica dispersão das cargas, com predomínio da concentração de polifosfato de amônio em todas as regiões pontuais analisadas por EDS, conforme a Tabela 29.

As micrografias da composição ABS/APP/MEL/SIL sugerem boa dispersão das cargas, como visto na Figura 43 e Figura 45. Contudo comparando a amostra obtida pelo Método A e a amostra obtida pelo Método B, e considerando o resultado do ensaio de retardância à chama, onde a amostra processada uma vez atingiu V-0 e a amostra processada duas vezes atingiu V-2, é indicado o uso do Método A desta composição.

A Figura 47 apresenta uma micrografia típica ampliada 5.000x e a Figura 48 exibe uma micrografia ampliada 25.000x da composição comercial ABS/DECA/AO para as amostras obtidas pelo Método A ou B.

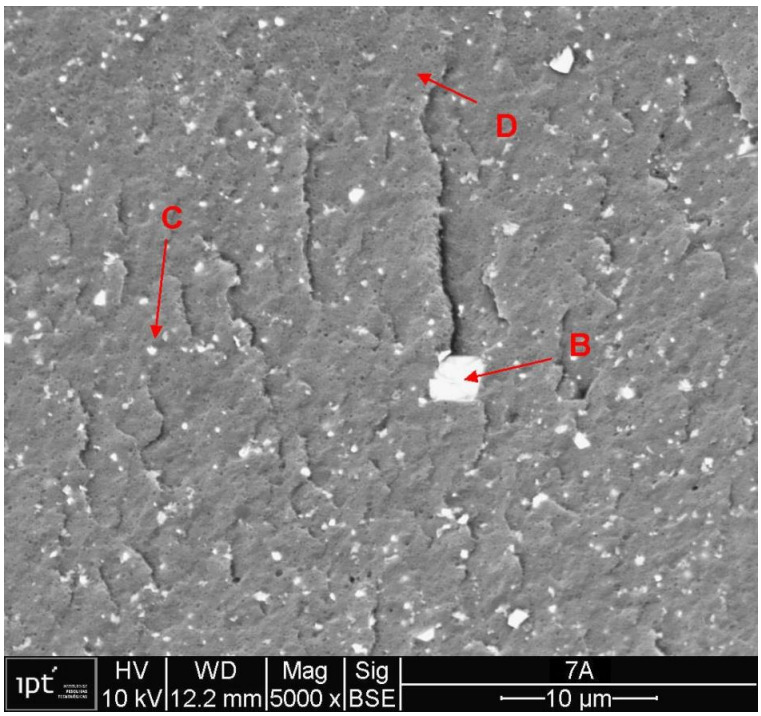


Figura 47: Micrografia da composição ABS/DECA/AO processada uma vez com ampliação de 5.000x.

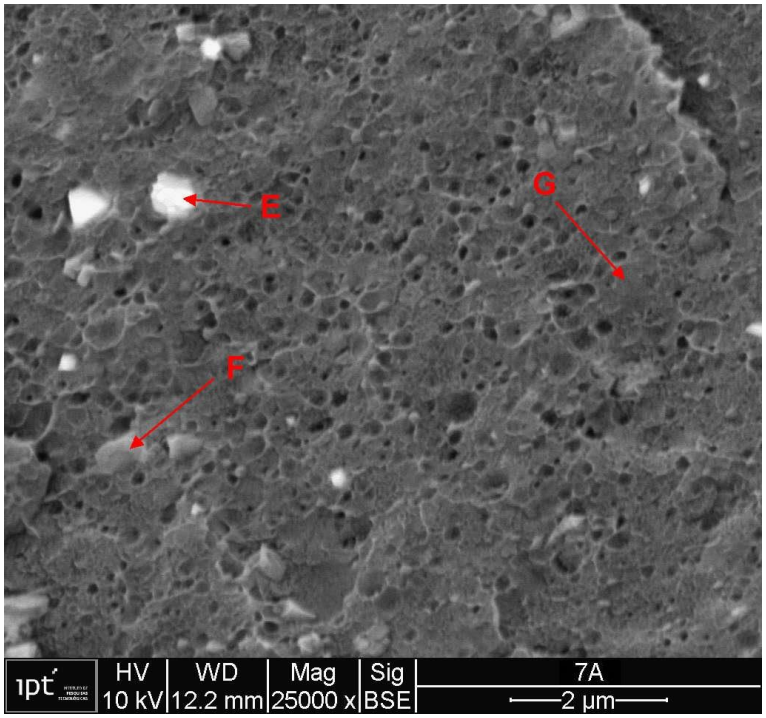


Figura 48: Micrografia da composição ABS/DECA/AO processada uma vez com ampliação de 25.000x.

Na Tabela 30 os resultados da análise de EDS das regiões indicadas para a composição comercial ABS/DECA/AO obtida processada uma vez.

Tabela 30: Análise de EDS da composição ABS/DECA/AO processada uma vez.

Espectro	C	N	O	Br	Sb
Ponto B	74,39	1,23	8,43	14,49	1,45
Ponto C	67,55	10,10	10,97	5,48	5,47
Ponto D	78,19	1,48	10,53	6,06	3,73
Ponto E	74,37	-	11,91	5,85	7,87
Ponto F	65,28	9,22	8,04	5,15	11,51
Ponto G	74,21	2,14	15,40	5,61	2,64

A Figura 47 mostra partículas brilhantes e assimétricas com dimensão de 3,5 µm, compostas predominantimente por óxido de decabromo, como visto na análise de EDS no ponto B. E partículas brilhantes e assimétricas com dimensão de 0,5 µm, formadas por uma mistura de cargas, do trióxido de antimônio e decabromo, conforme a análise de EDS no ponto C (Tabela 30).

Na Figura 48 podem ser vistas partículas brilhantes e cinzas, assimétricas e com dimensão de 0,6 µm formadas por maior concentração de trióxido de antimônio e menor de decabromo, como mostrado no EDS (Tabela 30) dos pontos E e F.

As micrografias da amostra comercial ABS/DECA/AO com classificação V-0 apresentaram dispersão partículas na fase matriz de ABS, embora observadas partículas com dimensão de 4 µm, formada de algomerados das cargas, visto na Figura 47.

Sendo assim, os quatros compósitos desenvolvidos com classificação V-0 e V-2 na Ul94, apresentaram partículas com menor dispersão, mas porque foram utilizados micrométricos e nanométricos, diferente do comercial que só possui cargas micrométricas.

Foi realizada análise no MEV do polifosfato de amônio em pó, pois esse aditivo esteve presente em todas as composições obtidas. O objetivo desta analise foi visualizar a sua morfologia, de maneira a ser comparativa com as micrografias dos compósitos obtidos.

A micrografia do polifosfato de amônio é apresentada na Figura 49, onde é possível observar regiões com aglomerados do próprio pó.

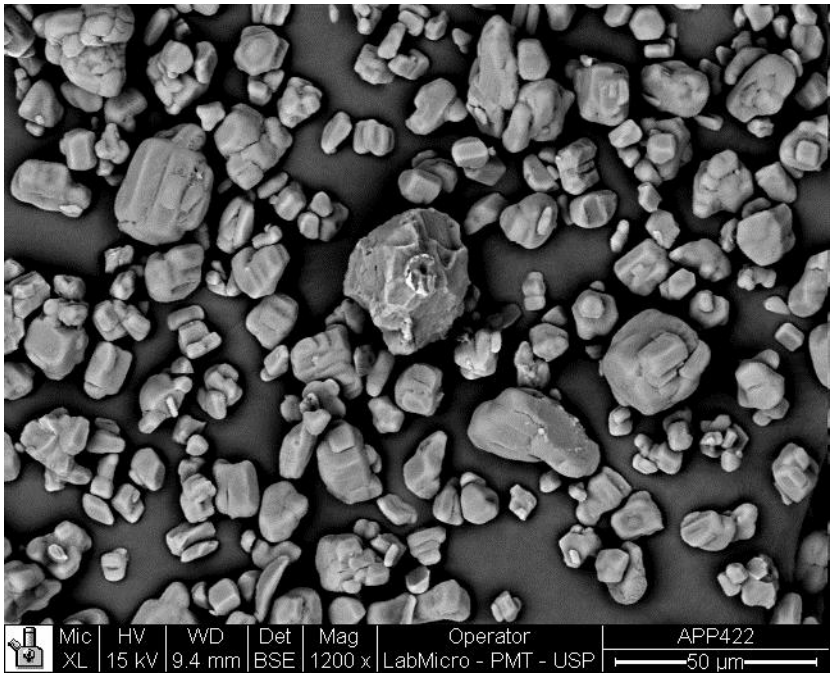


Figura 49: Micrografia do polifosfato de amônio.

Através da Figura 49 percebe-se a presença de partículas assimétricas com dimensões variando entre 5-26 µm. Indicando que o polifosfato de amônio se aglomera, por isso nos compósitos processados foram observadas regiões concentradas de polifosfato de amônio, ou concentradas de polifosfato de amônio e carga. Embora esse comportamento da aglomeração das cargas também tenha sido observado na amostra comercial ABS/DECA/AO, como vista na Figura 47 e na Tabela 30. Recomenda-se que antes da utilização do polifosfato de amônio no processamento dos compósitos, seja feito um peneiramento do pó, objetivando melhorar a dispersão das cargas na matriz polimérica, visando aprimorar as propriedades dos materiais obtidos.

5.2.3. Análise de Difração de Raios-X

A análise de difração de Raios-X foi realizada para determinar o espaçamento basal da argila Cloisite sódica (MMT), a organofilização da argila sódica tratada com sal quaternário de fosfônio (OMMT), além de estudar a interação dos compósitos obtidos com argila organofílica e a matriz polimérica de ABS.

A Figura 50 mostra a curva de difração de Raios-X da argila Cloisite sódica juntamente com a argila tratada com sal quaternário de fosfônio (Cloreto de Benzil Trifenil Fosfônio), que apresenta um deslocamento para a esquerda indicando aumento do espaçamento basal, como pode ser visto na Tabela 31.

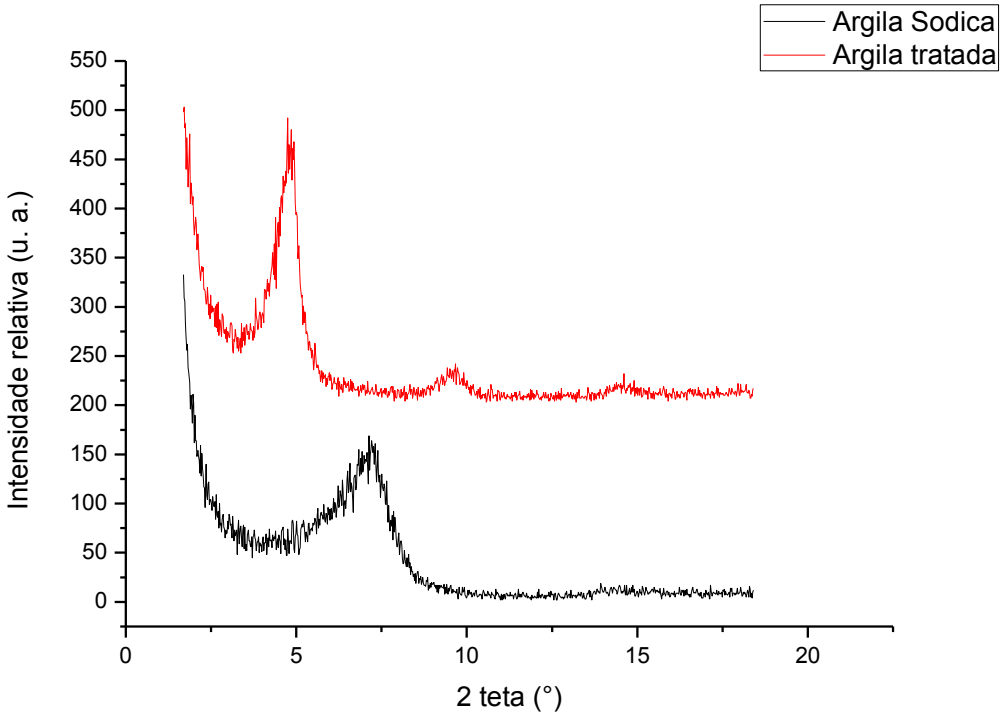


Figura 50: Curvas de difração de Raios-X das argilas.

A Figura 51 exibe a curva de difração de Raios-X dos compósitos com argila, a saber: ABS/APP/MEL/OMMT, ABS/APP/MEL/OMMT/TiO_2 e ABS/APP/MEL/OMMT/SIL, processados uma e duas vezes.

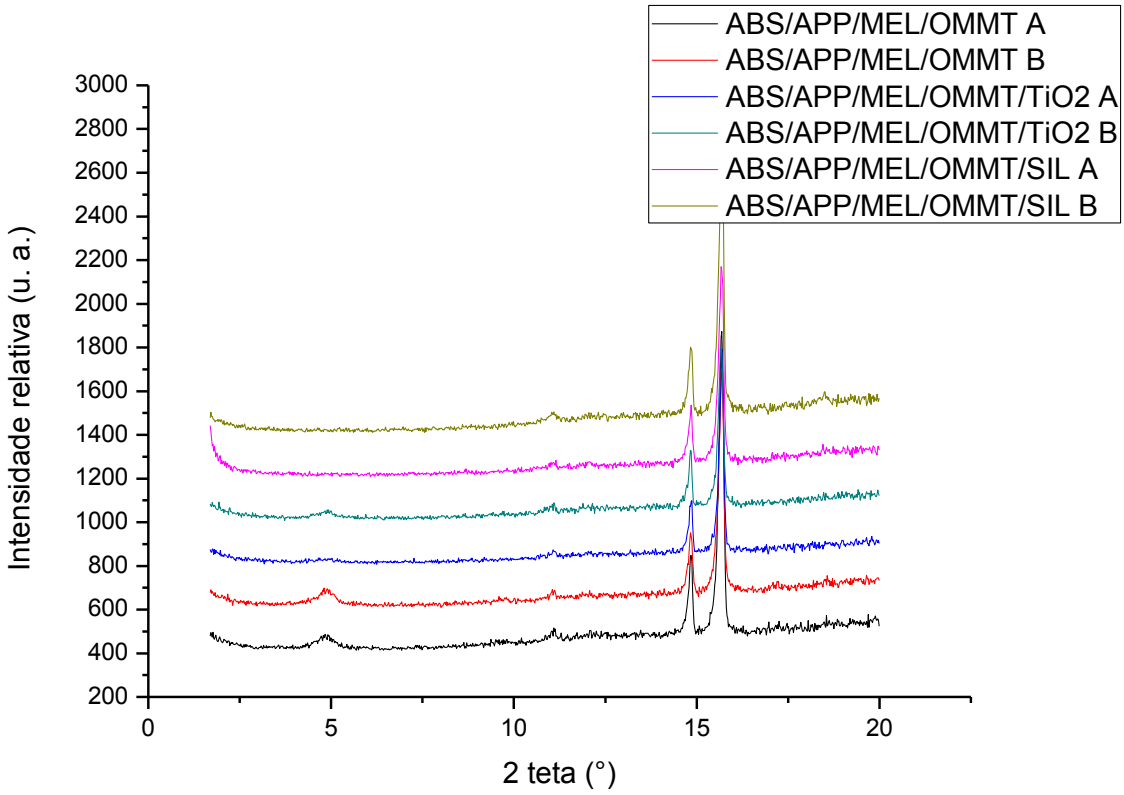


Figura 51: A curva de difração de Raios-X dos compósitos com argila.

A Tabela 31 mostra os valores do espaçamento basal para o plano d_{001} das argilas Cloisite, antes e depois da adição do sal quaternário de fosfônio, e após adição da argila organofílica nos compósitos.

Apresentam-se também os valores de abertura do espaçamento basal (Δd) para as amostras supracitadas.

No caso da argila tratada a abertura foi calculada em relação à argila sódica e para os compósitos a abertura foi calculada em relação à argila tratada.

Tabela 31: Espaçamento basal das amostras da segunda etapa.

Símbolo	Amostras	d_{001} (nm)	Δd (nm)
MMT	Cloisite Na^+	1,22	0,26
OMMT	Cloisite tratada	1,79	0,57
2A	ABS/APP/MEL/OMMT	1,81	0,02
2B	ABS/APP/MEL/OMMT	1,81	0,02
5A	ABS/APP/MEL/OMMT/TiO_2	1,81	0,02
5B	ABS/APP/MEL/OMMT/TiO_2	1,79	0,00
6A	ABS/APP/MEL/OMMT/SIL	-	-
6B	ABS/APP/MEL/OMMT/SIL	-	-

A argila Cloisite sódica apresentou espaçamento interlamelar de 1,22nm, a abertura de 0,26nm refere-se à presença de camadas de água no espaço interlamelar, pois a argila Cloisite sódica seca possui espaçamento basal de 0,96nm (Moore *et al*, 1989).

A argila Cloisite sódica tratada com sal quaternário de fosfônio exibiu valor de espaçamento interlamelar de 1,79nm, o que representa uma abertura de espaço interlamelar, em relação à argila sódica, de 0,57nm. O aumento do espaçamento basal da argila Cloisite confirma a ocorrência de troca catiônica e a organofilização da mesma.

Para a obtenção dos compósitos foi utilizada a argila Cloisite sódica organicamente modificada, portanto, a argila com espaçamento basal de 1,79nm. Pois o aumento de 0,57nm do espaçamento interlamelar pode favorecer a intercalação da matriz polimérica com a argila e os aditivos usados.

Os compósitos ABS/APP/MEL/OMMT processados uma vez na extrusora (Método A) ou duas vezes (Método B) e o compósito ABS/APP/MEL/OMMT/TiO_2 processado uma vez (Método A) mostraram aumento no espaçamento interlamelar de 0,02nm, em relação à argila tratada. Esse aumento não indica intercalação da argila com a matriz polimérica, sugerindo, portanto, a formação de compósitos tradicionais, ou seja, sem abertura ou esfoiliação das lamelas de argila na matriz polimérica.

O compósito ABS/APP/MEL/OMMT/TiO_2 processado duas vezes (Método B) exibiu valor de distância interlamelar de 1,79nm, sugerindo que não houve intercalação de moléculas poliméricas no espaço interlamelar da argila organofílica.

Os compósitos ABS/APP/MEL/OMMT/SIL processados uma e duas vezes na extrusora não apresentaram pico de difração de Raios-X referente ao plano (001) da argila OMMT. A ausência do pico referente ao espaçamento basal pode ser atribuída à separação das lamelas de argila na matriz polimérica (esfoliação) ou a efeitos como textura cristalográfica, que pode causar redução na intensidade do pico referente ao plano (001) quando este não é o plano de orientação preferencial.

5.2.4. Análise de IFTR-ATR

Os resultados estudados nesta seção são referentes às amostras que obtiveram melhor desempenho no ensaio de retardância à chama baseado na Ul94, sendo a composição ABS/APP/MEL/SIL obtida pelo processamento uma vez (Método A) que apresentou classificação V-0 e a amostra processada duas vezes (Método B) mostrou classificação V-2.

O objetivo da análise de infravermelho por transformada de Fourier por reflexão total atenuada (FTIR-ATR) foi feita para verificar a intensidade do pico referente ao fósforo, devido à presença do polifosfato de amônio. Pois a composição processada uma vez exibiu classificação V-0 e a composição reprocessada classificação V-2, sugerindo a degradação do polifosfato de amônio durante o reprocessamento. Conforme foi observado na análise de EDS no MEV-FEG, a quantidade de fósforo (ou o polifosfato de amônio) diminuiu na amostra reprocessada.

De acordo com o software de análise de infravermelho, o *Know it all,* e o artigo de Santos *et al.* (2010) foram confirmadas as estruturas e ligações presentes no copolímero de ABS. O software informa que as ligações do fósforo PH podem ser observadas em comprimento de onda de 2440-2275 cm^{-1}. Ligações de fósforo com PH_2 são encontradas entre 1090-1080 cm^{-1} e/ou entre 840-810 cm^{-1}.

A Figura 52 apresenta o espectro de infravermelho das duas amostras, portanto, a composição ABS/APP/MEL/SIL processada uma vez (preto) e processada duas vezes (vermelho). E a Figura 53 destaca a região do Pico referente à ligação PH.

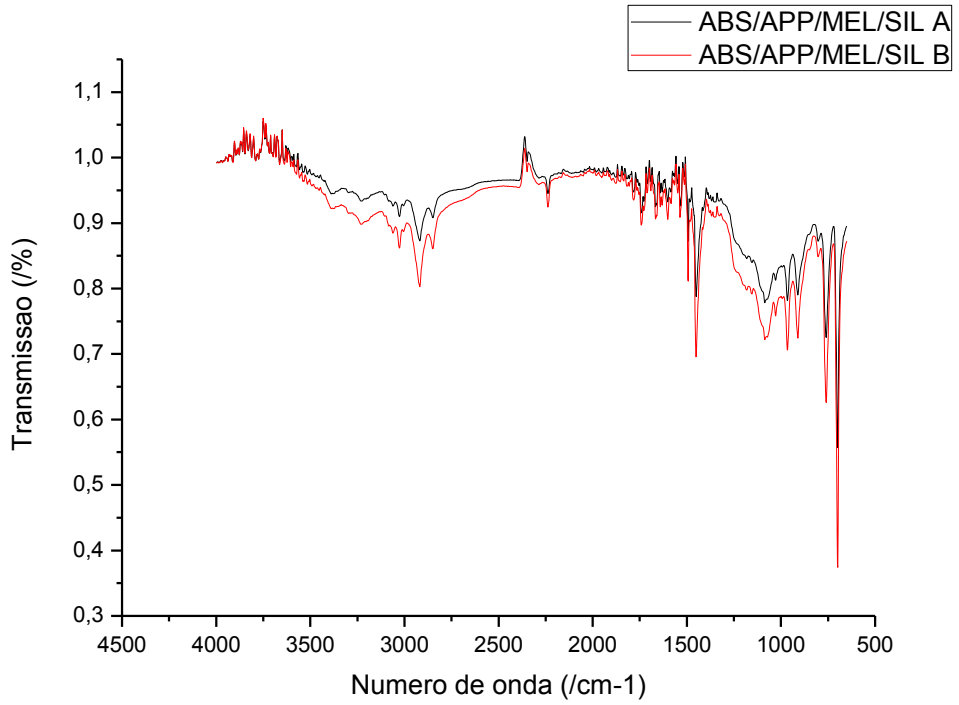


Figura 52: Espectroscopia de Infravermelho para o compósito ABS/APP/MEL/SIL.

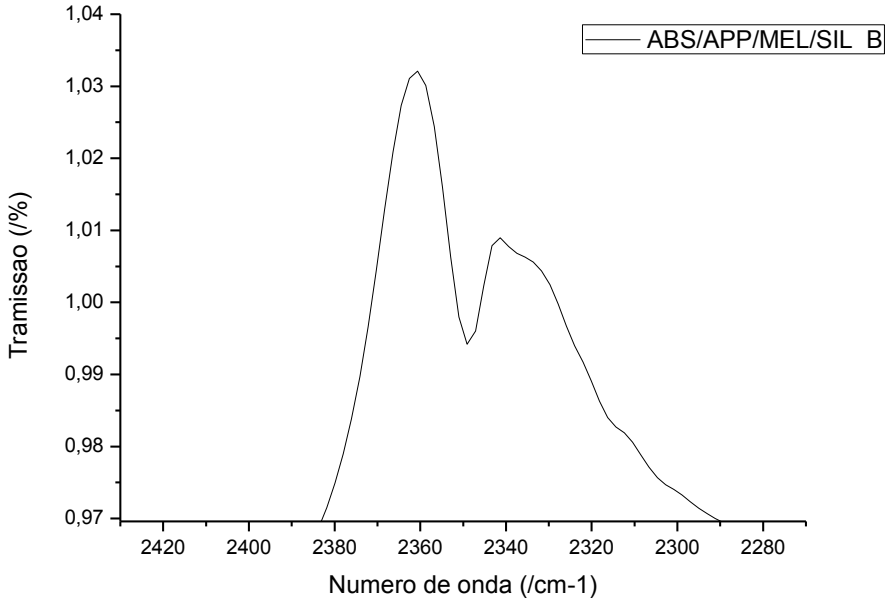


Figura 53: Espectroscopia do infravermelho com destaque para a região do pico de ligação PH.

Para as regiões com ligações de fósforo foi delimitado o pico, para uma linha base de referência, em seguida foi calculado o valor da área de baixo da curva. Esse valor foi obtido juntamente com um pico comum da amostra, de maneira a serem comparadas com os dois espectros, da amostra V-0 e a amostra V-2 para a composição ABS/APP/MEL/SIL. Os valores encontrados para as áreas são equivalentes a integral de todo o espectro, comparando as duas amostras para uma mesma linha de base.

A Tabela 32 mostra os resultados calculados para área do pico PH, o pico de referência e a área relativa entre os dois picos.

Tabela 32: Comparação da intensidade dos picos de fósforo, com a ligação PH.

Amostras	**A_{PH}**	**A_{ref}**	**A_{PH}/ A_{ref}**
	Pico PH (2380 cm^{-1})	**Pico referência (2230 cm^{-1})**	
ABS/APP/MEL/SIL A	2,677	0,448	5,975
ABS/APP/MEL/SIL B	2,505	0,445	5,629

Considerando o pico da ligação PH com comprimento de onda de 2380 cm^{-1} e o comprimento de onda 2230 cm^{-1} como referência nas medidas, para uma mesma linha base. Foram obtidos os valores de área dos picos, a área relativa foi calculada em relação ao pico desejado, a saber, a ligação de PH, comparando com o pico de referência.

O compósito ABS/APP/MEL/SIL processado uma vez na extrusora apresentou área de 5,975 e o compósito reprocessado mostrou área de 5,629, valor inferior à outra amostra. Portanto, a análise de infravermelho mostra que o compósito reprocessado apresenta menor intensidade, ou seja, menor área embaixo da curva, que a compósito processado somente uma vez.

Afirmando assim, que ocorre degradação do durante o reprocessamento da amostra, conforme também foi visto no EDS na análise de MEV-FEG. Isso explica o porquê à mesma composição ABS/APP/MEL/SIL apresentou duas classificações na Ul94, na composição

reprocessada houve degradação do polifosfato de amônio piorando o comportamento de chama do compósito, assim a classificação mudou de V-0 para V-2 na Ul94.

5.2.5. Ensaio de Resistência ao Impacto Izod sem Entalhe

Nesta seção são apresentados os resultados do ensaio de resistência ao Impacto Izod sem entalhe para os compósitos obtidos na segunda etapa deste trabalho. Mantendo foco nas amostras com melhor desempenho no ensaio de retardância à chama na norma Ul 94.

Na Figura 54 estão apresentados os valores médios dos corpos de prova, do ensaio de resistência ao Impacto Izod sem entalhe para as sete amostras obtidas processando uma vez (Método A).

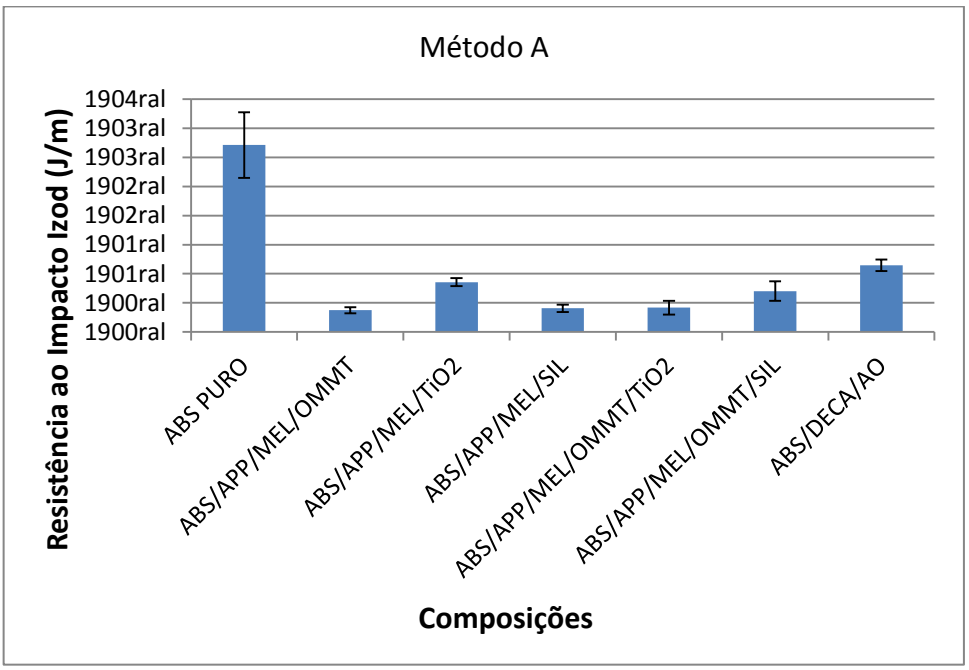


Figura 54: Ensaio de resistência ao Impacto Izod pelo Método A.

Na Figura 55 estão expostos os resultados médios dos corpos de prova ensaiados, para as amostras obtidas processando duas vezes (Método B).

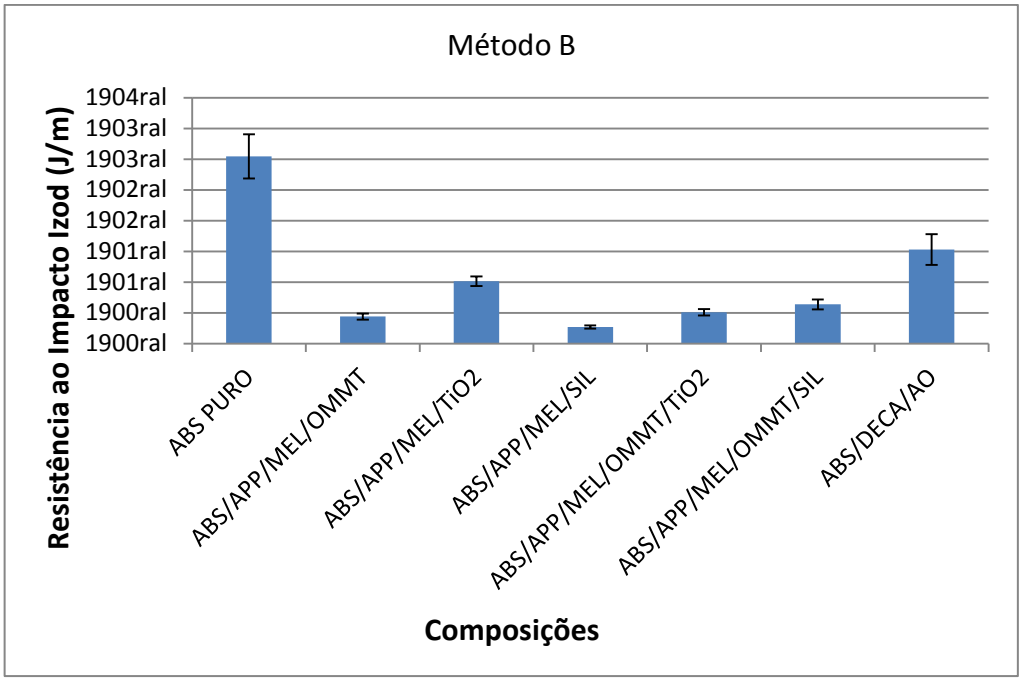


Figura 55: Ensaio de resistência ao Impacto Izod pelo Método B.

Comparando as amostras ensaiadas observar-se que:

O copolímero de ABS (Método A) exibiu valor de resistência ao impacto Izod sem entalhe de 1284 ± 226 J/m.

A composição comercial ABS/DECA/AO mostrou menor redução da resistência ao impacto nas amostras ensaiadas, na amostra processada uma vez com redução de 64% e na amostra processada duas vezes com redução de 52%, em relação ao material.

A composição ABS/APP/MEL/TiO_2 obteve menor redução da resistência ao impacto comparada ao material composição comercial ABS/DECA/AO. Comparando os métodos pode ser verificar que a amostra ABS/APP/MEL/TiO_2 processada duas vezes reduziu 19% menos do que a processada uma vez. Ou seja, em relação à resistência ao Impacto é recomenda-se o uso do Método B (reprocessamento).

As amostras que foram classificadas com base na norma UL 94: a composição ABS/APP/MEL/OMMT processada uma vez e duas vezes que foram classificadas como **V-2** exibiram redução na resistência ao Impacto de 88% e 87%, respectivamente.

A amostra processada uma vez ABS/APP/MEL/SIL que foi classificada como **V-0** e a amostra processada duas vezes ABS/APP/MEL/SIL classificada como **V-2** apresentaram redução no valor da resistência ao impacto Izod sem entalhe de 87% e 91% respectivamente.

Os resultados indicados mostram que a adição de cargas na fase matriz polimérica de ABS implica em uma redução do valor da resistência ao impacto Izod sem entalhe. Sendo assim, todas as amostras ensaiadas com cargas apresentam força de Impacto inferior ao ABS obtido por ambos os métodos.

Shon *et al.* (2011) estudaram a blenda de PC/ABS com aditivos retardantes de chama livres de halogênio, eles observaram redução de 67% na resistência ao impacto Izod com o aumento da concentração de 20-50% de fosfato de trifenil (TPP) (Sohn et al, 2011).

Cui *et al.* (2007) trabalharam com o Poliestireno de Alto Impacto usando cargas nanométricas de hidróxido de alumínio combinado com o masterbatch de fósforo vermelho e encontram redução aproximada de resistência ao impacto de 6 KJ/m^2 para 2 KJ/m^2 com o aumento da concentração das cargas de 0-20% (Cui et al, 2007).

5.2.6. **Ensaios de Resistência à** Tração

Na Figura 56 é apresentado o resultado médio do módulo de elasticidade para os sete compósitos processados obtidos pelo Método A e na Figura 57 pelo Método B.

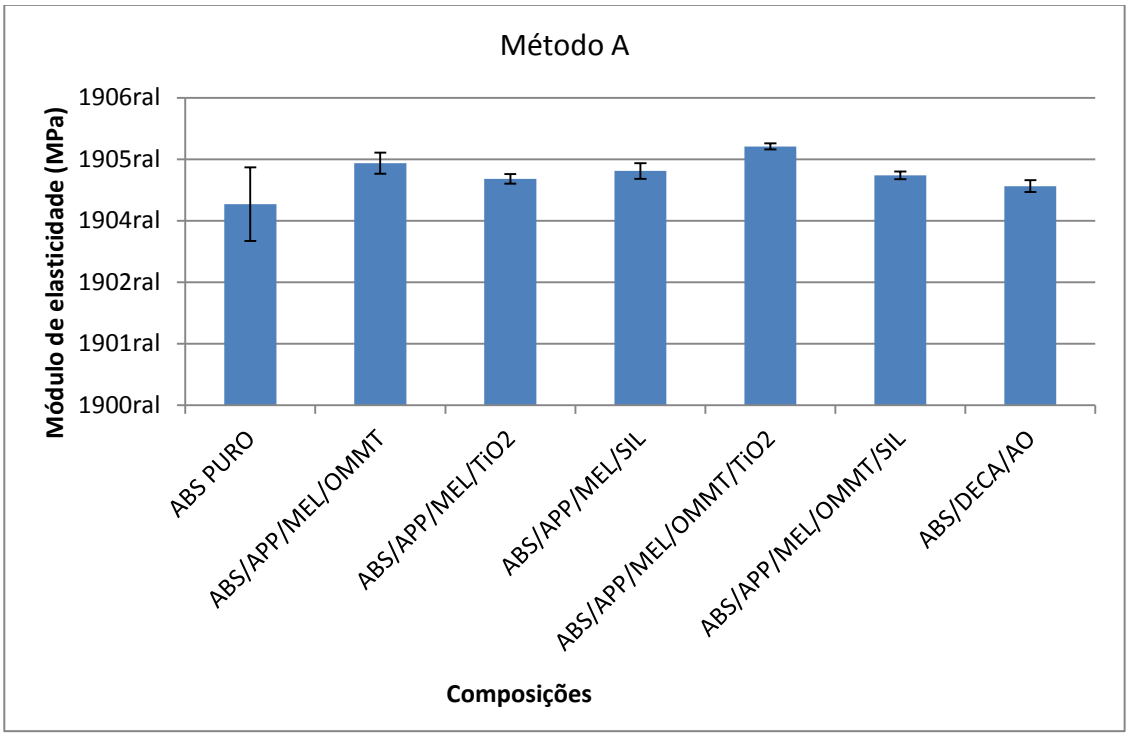


Figura 56: Módulo de elasticidade para as amostras processadas uma vez.

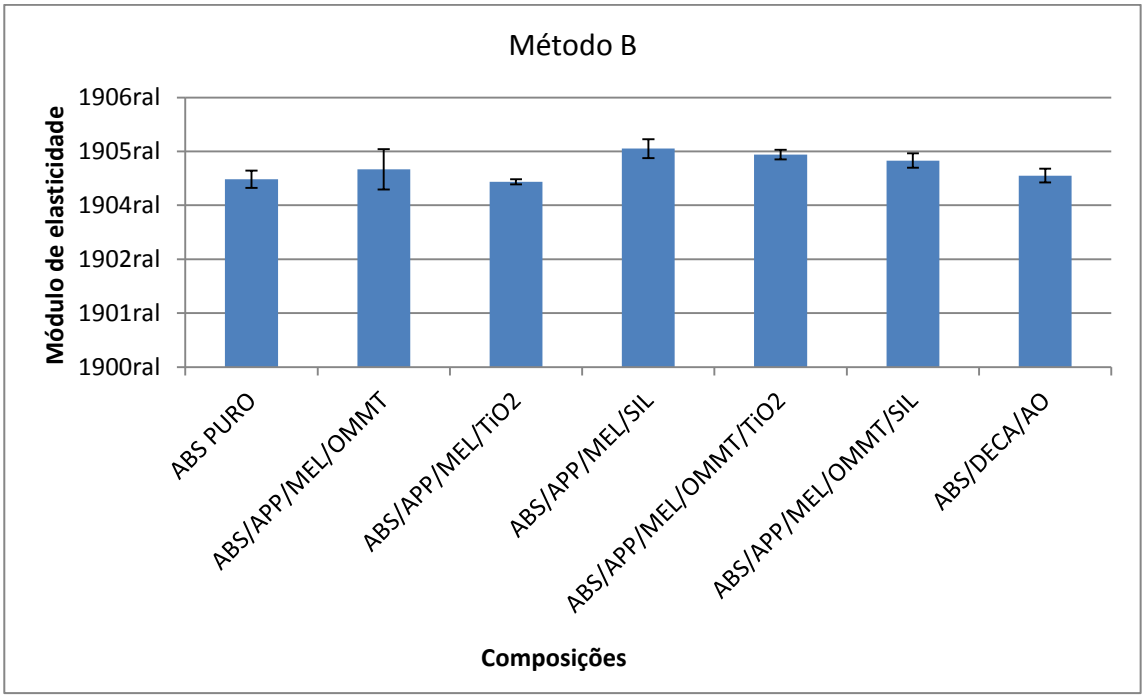


Figura 57: Módulo de elasticidade para as amostras processadas duas vezes.

Comparando as amostras é possível ver para o módulo de elasticidade:

O copolímero de ABS processado uma vez apresentou valor de módulo de elasticidade de 1636 ± 299 MPa, estando dentro valor teórico conforme visto na Tabela 2 e como obtido na primeira etapa.

A composição comercial ABS/DECA/AO mostrou aumento de 9% no valor do módulo de elasticidade para processada uma vez em relação ao ABS.

A amostra ABS/APP/MEL/OMMT/TiO_2 processada uma vez exibiu maior aumento de 29% no valor do módulo de elasticidade em relação ao ABS, tornando se mais rígido dentre os compósitos obtidos.

A composição ABS/APP/MEL/TiO_2 indicou uma redução no valor do módulo de elasticidade, sendo que a amostra processada duas vezes obteve 5% contra 13% de aumento da amostra processada uma vez. Indicando que o uso do reprocessamento para essa composição implica em um material com comportamento do módulo de elasticidade semelhante ao ABS, que apresentou desvio padrão de 18%.

As amostras que foram classificadas exibiram comportamento do módulo equivalente ao ABS, sendo que a composição ABS/APP/MEL/OMMT: a amostra processada uma vez com 1968 ± 86 MPa, com aumento de 20% , a amostra processada duas vezes com

1834 ± 187 MPa com aumento de 12%. Pois o aumento observado é próximo ao valor obtido como desvio padrão de 18%.

A amostra ABS/APP/MEL/SIL processada uma vez com aumento de 16% ficando dentro do desvio padrão encontrado para o ABS, e a processada duas vezes com aumento de 24%.

Os resultados sugerem que a adição de cargas ao copolímero indica um aumento no valor do módulo de elasticidade indicando que ele fica mais rígido devido à presença das cargas, esse comportamento também foi visto nos compósitos obtidos na primeira etapa. Nos trabalhos do Cui *et al.* (2007) e Isitman e Kaynak (2010a) o aumento do módulo de elasticidade foi maior, conforme:

Cui *et al.* (2007) observaram maior aumento do módulo de elasticidade para compósito com 20% de concentração de carga na matriz de HIPS. Eles estudaram o efeito da adição do masterbacth de fósforo vermelho com nanopartículas de hidróxido de alumínio em HIPS e obtiveram valor do módulo de elasticidade de 44% maior que o HIPS (Cui et al, 2007).

Isitman e Kaynak (2010a) trabalharam com poliestireno de alto impacto em estudo de retardância à chama com aditivos inertes, para tal eles utilizaram hidróxido de alumínio e argila organofílica. Com respeito ao módulo de elasticidade foi visto aumento aproximado de 1,5 GPa a 3,3 GPa, comparando o HIPS e o nanocompósito com 25% de carga, sendo essa composição máxima um nanocompósito intercalado. Contudo o microcompósito obtido apresentou menor módulo de elasticidade com 2,5 GPa, mesmo possuindo uma estrutura intercalada (Isitman e Kaynak, 2010a).

Na Figura 58 é apresentado o resultado médio do alongamento na ruptura para os sete compósitos obtidos pelo Método A e na Figura 59 é expõe para o Método B.

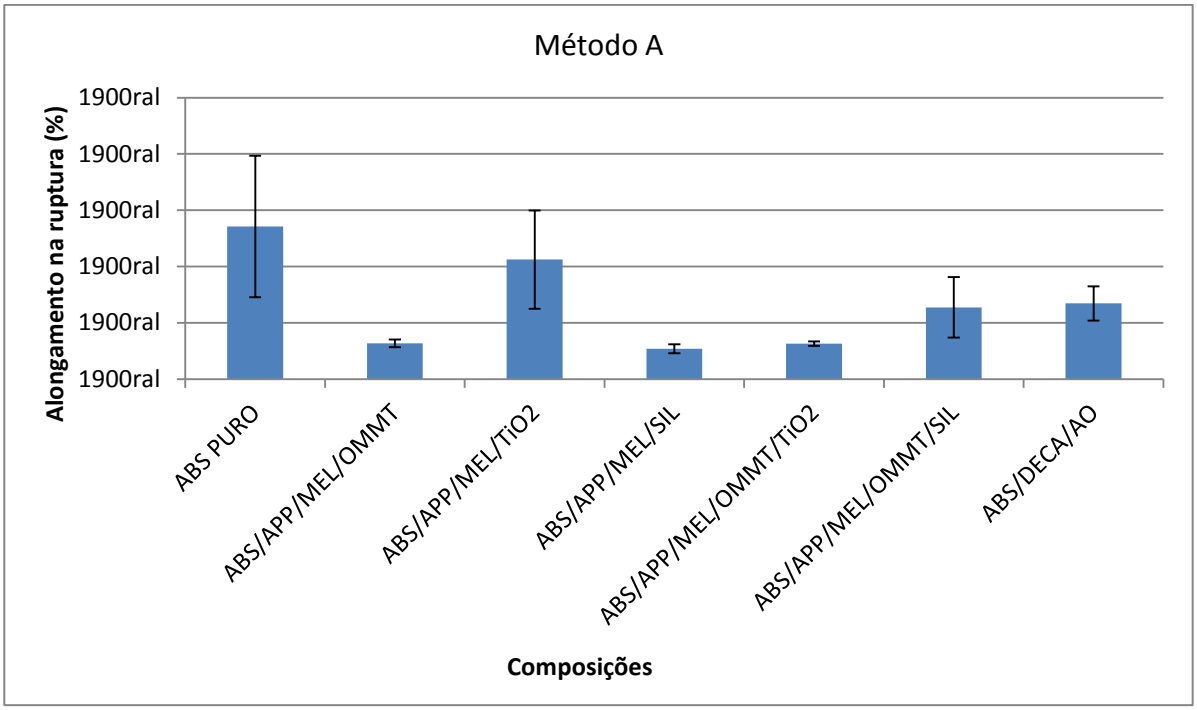


Figura 58: Alongamento na ruptura processada uma vez.

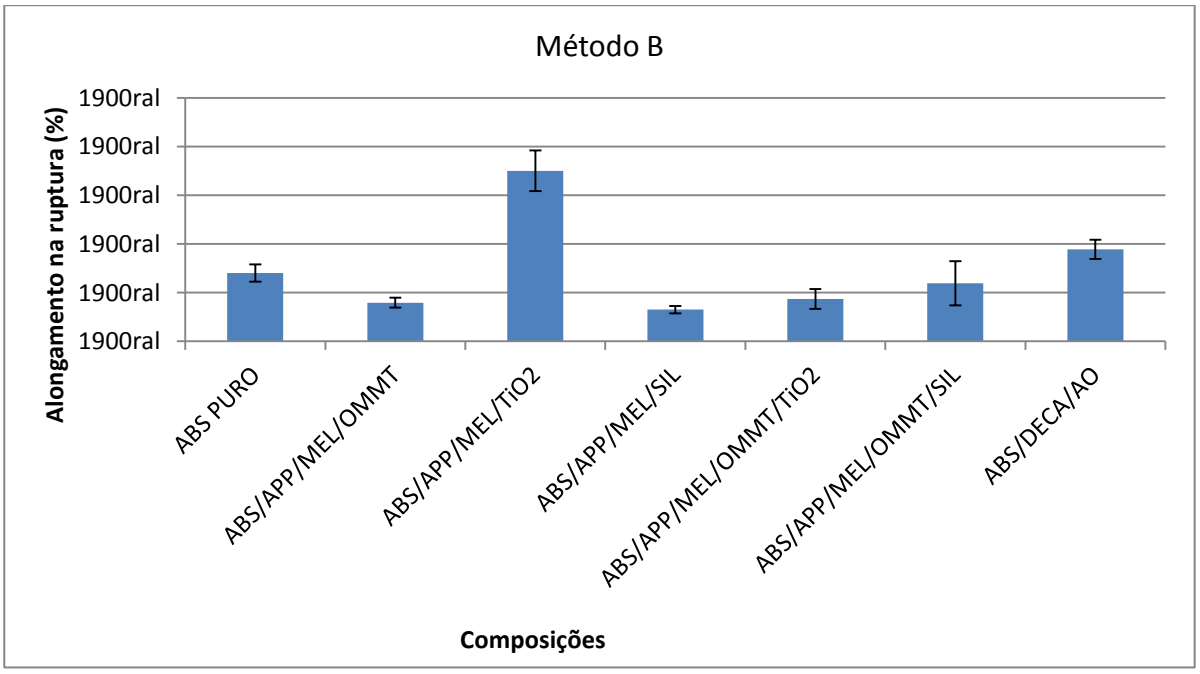


Figura 59: Alongamento na ruptura processada duas vezes.

Comparando as amostras ensaiadas tem-se que o alongamento na ruptura (e ponto de escoamento) para:

O ABS processado uma vez apresentou alongamento na ruptura de 14 ± 6 %.

A amostra do ABS processado duas vezes apresenta alongamento na ruptura de 7 ± 0,9 %, que é inferior ao valor obtido para o ABS que exibiu 14%, esse comportamento é

previsto devido ao reprocessamento, então ocorre cisão das cadeias poliméricas e diminui o valor do alongamento na ruptura.

A amostra ABS/APP/MEL/TiO_2 processada duas vezes comparada com o ABS processado duas vezes mostrou alongamento na ruptura de 18 ± 2%, sugerindo que está teve uma fase plástica maior do que o ABS processado duas vezes que exibiu 7 ± 0,9 %.

Para as amostras que foram classificadas com base na Ul 94: a composição ABS/APP/MEL/OMMT classificadas como **V-2**, a composição ABS/APP/MEL/SIL classificada como **V-0**, quando obtida processada uma vez e classificada como V-2 quando obtida processada duas vezes apresentaram valor do alongamento na ruptura entre 3-4 ± 0,5 %.

As amostras exibiram uma redução no valor do alongamento na ruptura, ou seja, diminuíram a fase plástica, a qual a adição de cargas ao copolímero reduziu o valor de alongamento na ruptura, resultado também visto na primeira etapa desse trabalho e no trabalho do Isitman e Kaynak (2010a) com redução de 60% no valor do alongamento na ruptura para o compósito de PMMA com 3% de argila organofílica e 9% de organofosfarado.

Na Figura 60 é apresentado o resultado médio da resistência à Tração para os compósitos do Método A e a Figura 61 para os compósitos do Método B.

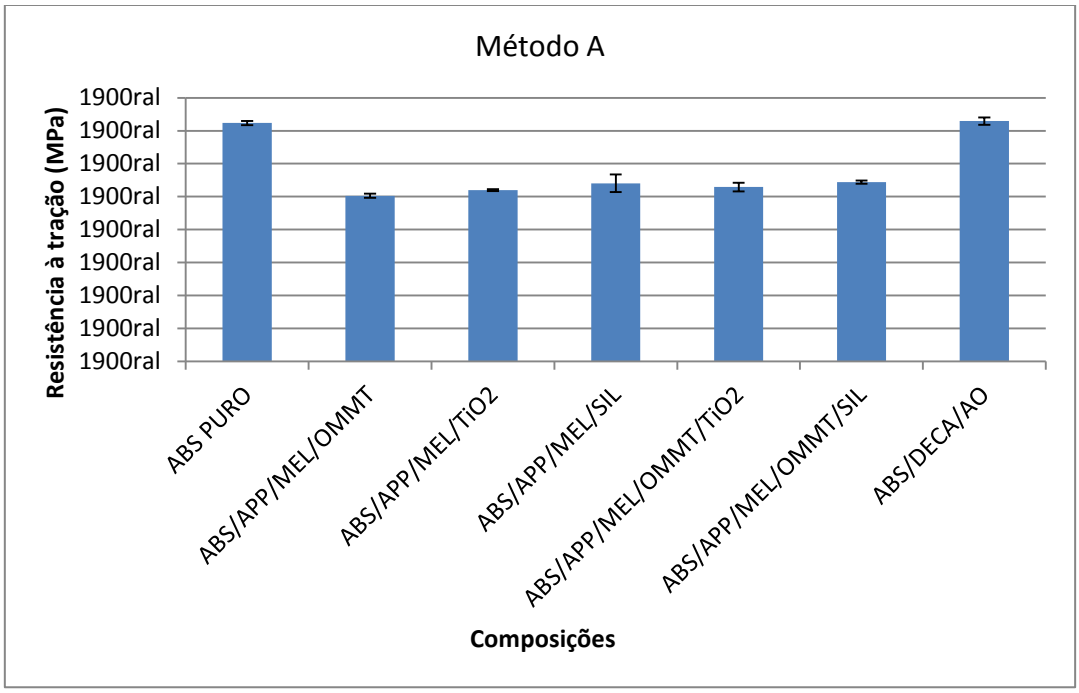


Figura 60: Resistência à tração pelo Método A.

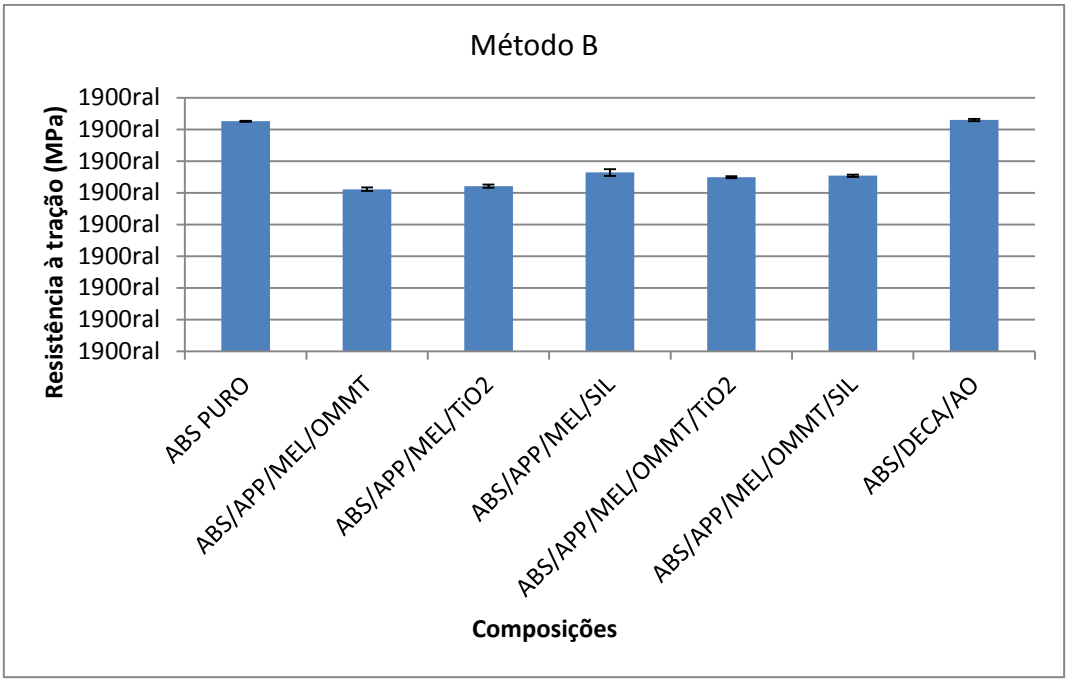


Figura 61: Resistência à tração pelo Método B.

Comparando as amostras ensaidas nota-se que a resistência à Tração para:

O copolímero de ABS processado uma vez apresentou resistência à Tração de 36 ± 0,3 MPa.

As amostras que foram classificadas exibiu resistência à tração de 31% menor para a composição ABS/APP/MEL/OMMT processada uma vez que foi classificada como V-2, com redução de 28% para processada duas vezes que foi classificada como **V-2** com redução de 25%.

Para a composição ABS/APP/MEL/SIL processada uma vez classificada como **V-0** obteve redução de 25% e redução de 22% foi visto para a amostra processada duas vezes. Esses são os valores mais próximos do valor da resistência à tração do ABS 36 ± 0,3 MPa.

A diminuição no valor da resistência à Tração foi observada em todos os compósitos produzidos, sendo exceção à composição comercial ABS/DECA/AO obtida pelos dois métodos de processamento.

Percebe-se que a adição de cargas ao copolímero diminui o valor da resistência à tração, esse comportamento também foi visto por Isitman e Kaynak (2010b), eles trabalharam com Poli (metil-2-metilpropenoato) (PMMA) com aditivos inertes para retardância à chama, a saber, argila organofílica, nanotubos de carbono e organofosforado

comercial. O compósito com argila organofílica e o organofosforado apresentou redução de 22% no valor da resistência à tração (Isitman e Kaynak, 2010b).

5.2.7. Ensaio de TGA

Os resultados estudados nesta seção são referentes às amostras que obtiveram melhor desempenho no ensaio de retardância à chama baseado na Ul 94, sendo a composição ABS/APP/MEL/OMMT e a composição ABS/APP/MEL/SIL obtidas pelo processamento uma vez (Método A) e duas vezes (Método B). O copolímero de ABS processado uma vez será o parâmetro de comparação entre os compósitos, juntamente com a composição comercial de ABS/DECA/AO classificada pela Ul94 como V-0.

Tem se que a melamina sublima a temperaturas acima de 350°C, de acordo com a informação do fabricante. O polifosfato de amônio possui 5% de perda de massa a 350°C e 10% de perda de massa a 450°C conforme o fabricante.

A Figura 62 apresenta a curva da DTG do ABS com a composição ABS/APP/MEL/OMMT processada uma vez (Método A) e processadas duas vezes (Método B). Para ABS é considerado o copolímero processado uma vez.

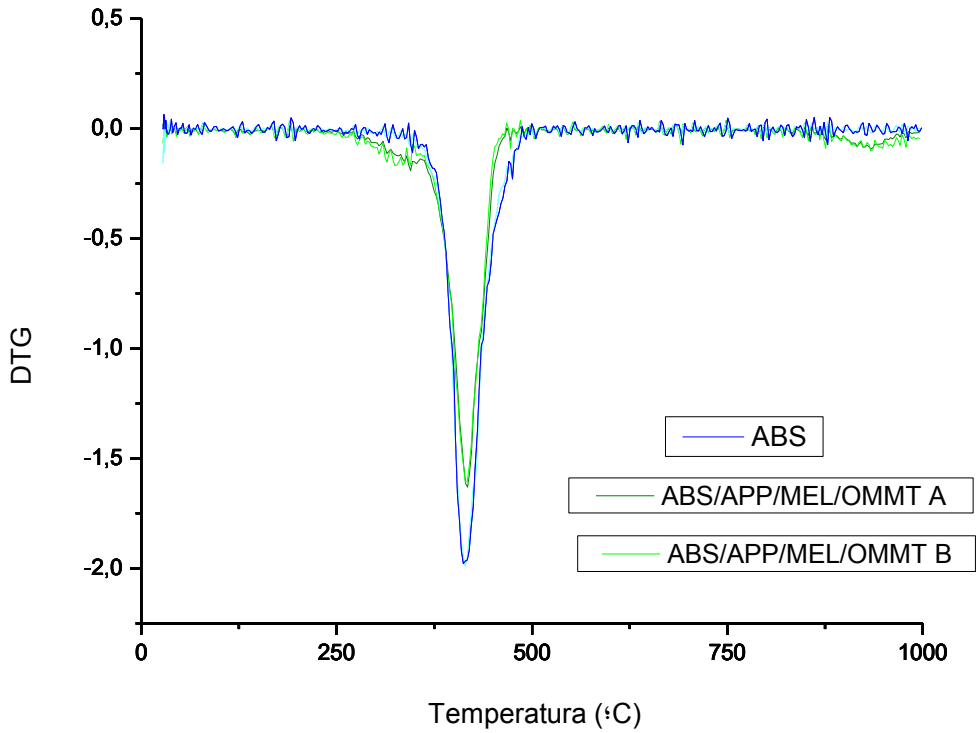


Figura 62: Análise de DTG do ABS e a amostra ABS/APP/MEL/OMMT obtida pelo método A e B.

A Figura 62 mostra que o compósito ABS/APP/MEL/OMMT processado uma vez ou duas vezes possui temperatura inicial de degradação menor que o copolímero de ABS. Devido ao processo de sublimação da melamina e o início da degradação do polifosfato de amônio.

Na Tabela 33 são apresentadas as duas etapas de decomposição, portanto dois valores de temperatura inicial de decomposição (T_{onset}), sendo que o primeiro valor é referente à decomposição antecipada do ABS, e o segundo é devido ao processo de sublimação da melamina presente em todos os compósitos. Os resultados da temperatura de decomposição do ABS, dos compósitos ABS/APP/MEL/OMMT e ABS/APP/MEL/SIL para a amostra processada uma vez (Método A) e duas vezes (Método B) também são mostrados.

Tabela 33: Temperatura de decomposição dos compósitos obtidos.

Amostras	T_{onset} (°C)	T_{onset} (°C)	T_{pico} (°C)	T_{offset} (°C)
ABS	-	343	413	488
ABS/APP/MEL/OMMT A	270	357	417	480
ABS/APP/MEL/OMMT B	262	355	418	467
ABS/APP/MEL/SIL A	266	351	409	461
ABS/APP/MEL/SIL B	265	355	414	459

ABS apresenta início da decomposição acontece a 343°C, com temperatura de máxima de degradação de 413°C e temperatura final de decomposição a 488°C.

O compósito ABS/APP/MEL/OMMT processada uma vez mostrou duas etapas de degradação, a primeira indica um deslocamento no início da temperatura de decomposição do ABS que acontece a 270°C, e uma segunda temperatura T_{onset} foi medida devido à sublimação da melamina. A temperatura de máxima de decomposição foi de 417°C e a temperatura final de decomposição foi de 480°C.

Os compósitos estudados apresentaram as duas etapas de decomposição, contudo não exibiram variação superior a 10°C dentre os parâmetros considerados.

A Figura 62 e os resultados exibidos na Tabela 33 indicam estabilidade no valor obtido para a temperatura máxima de decomposição entre os compósitos e o ABS, pois apresentou variação de apenas 5°C.

A Tabela 34 exibe os resultados da temperatura de decomposição para o ABS e para os compósitos a 10% e 50% de perda de massa.

Tabela 34: Temperaturas de decomposição dos compósitos a 10% e 50% de perda de massa.

Amostras	10% de Perda de massa (°C)	50% de Perda de massa (°C)
ABS	354	396
ABS/APP/MEL/OMMT A	352	420
ABS/APP/MEL/OMMT B	342	417
ABS/APP/MEL/SIL A	347	413
ABS/APP/MEL/SIL B	347	418

A Figura 63 apresenta os resultados da temperatura de decomposição para o ABS e o compósito ABS/APP/MEL/SIL obtido pelo Método A e pelo Método B, essa imagem é representativa do comportamento observado em todos os compósitos obtidos.

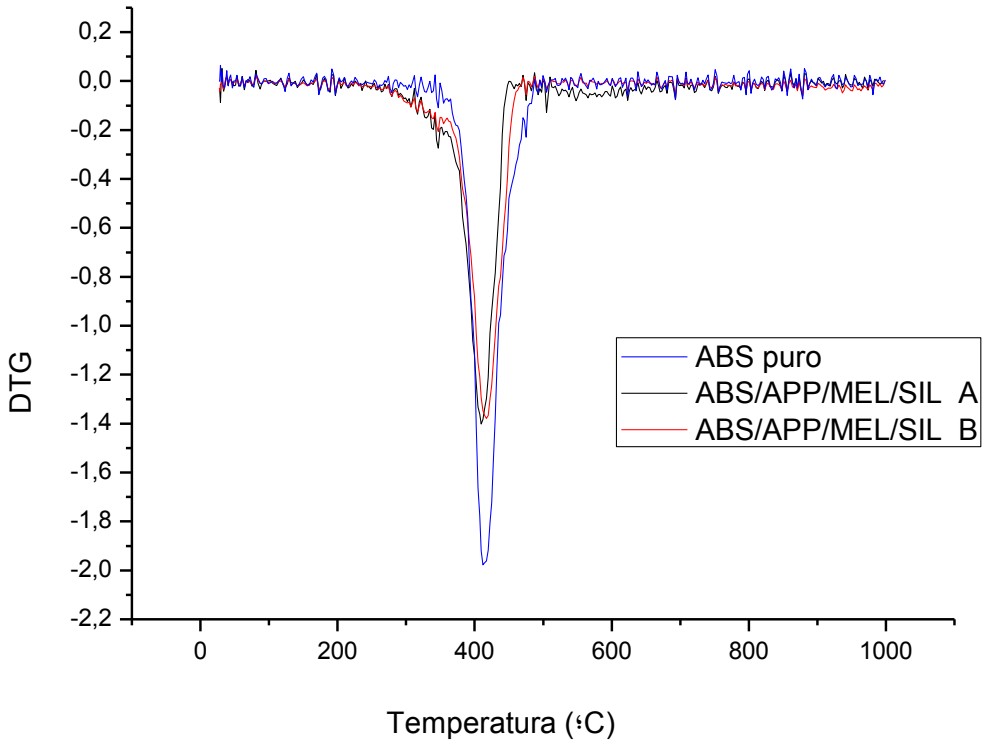


Figura 63: DTG da composição ABS/APP/MEL/SIL amostra A, B e o ABS.

Na Figura 63 também é possível observar a decomposição em duas etapas, sendo a primeira devido à decomposição antecipada do ABS e a segunda devido ao processo de sublimação da melamina.

Na Tabela 35 estão exibidos os resultados da temperatura de decomposição dos materiais.

Tabela 35: Temperatura de decomposição da amostra comercial ABS/DECA/AO.

Amostras	T_{onset} (°C)	T_{pico} (°C)	T_{offset} (°C)
A	283	320	355
B	285	324	362
	T_{onset} (°C)	T_{pico} (°C)	T_{offset} (°C)
A	355	417	482
B	362	417	486

O processo de decomposição da amostra comercial ABS/DECA/AO ocorre em duas etapas, à primeira decomposição é referente à decomposição do decabromo, e a segunda decomposição é do próprio ABS, como pode ser visto na Figura 64.

A Figura 64 mostra a DTG do ABS em conjunto a composição comercial obtida pelo Método A e pelo Método B.

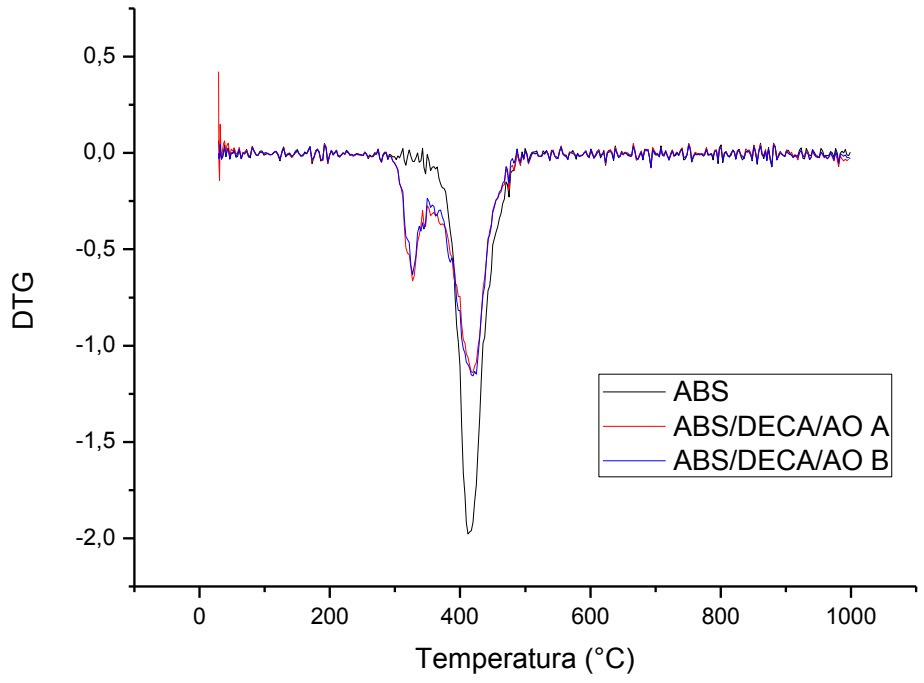


Figura 64: DTG do ABS e amostra comercial processada uma e duas vezes.

Comparando a composição comercial com o ABS percebe-se que a decomposição ocorre em duas etapas, onde a primeira decomposição é referente à decomposição do decabromo, e a segunda é devido à decomposição do próprio ABS. Os resultados das análises de termogravimétricas mostraram que os compósitos apresentam duas etapas de decomposição, sendo a primeira uma antecipação do ABS e a segunda referente ao processo da sublimação da melamina.

6. Conclusão

Está dissertação de mestrado apresentou um estudo sobre o uso de aditivos com atuação de retardantes de chama inertes em copolímero de ABS. Na primeira etapa foram obtidos quatro nanocompósitos e foi feita a substituição parcial dos aditivos comerciais halogenados e tóxicos. O melhor resultado encontrado foi para o nanocompósito ABS/AO/TiO_2/MMT com partículas micrométricas de dióxido de titânio e argila Cloisite 20A, para esse nanocompósito foi observado redução de 18% na velocidade de propagação da chama conforme a norma ASTM D635.

Na segunda etapa deste trabalho foi realizada substituição total dos aditivos tóxicos e halogenados, para tal foram usadas cargas inertes. Os materiais obtidos foram compósitos, através de dois métodos, a saber, o processamento (Método A) e reprocessamento das amostras (Método B). As amostras foram comparadas com o ABS e versão comercial halogenada, com óxido de decabromo e trióxido de antimônio. Das quartoze amostras processadas quatro apresentaram resultado equivalente a compostos comerciais, com redução na velocidade de propagação da chama entre 18% e 80%, conforme base na norma da ASTM D635.

As amostras obtidas pelos dois métodos de processamento da composição ABS/APP/MEL/OMMT apresentaram classificação V-2 com Ul94. A composição ABS/APP/MEL/SIL processada uma vez sugere o melhor resultado obtido, com classificação V-0 na Ul94, a amostra dessa composição reprocessada apresentou classificação V-2. Por meio desses resultados indicam um sinergismo entre a combinação dos aditivos usados na segunda etapa: o polifosfato de amônio, a melamina, argila organicamente modificada com sal quaternário de fosfônio e/ou nanopartículas de sílica.

O ABS exibiu valor de resistência ao impacto Izod sem entalhe de 1284 ± 226 J/m. As amostras que foram classificadas com a Norma UL 94: a composição ABS/APP/MEL/OMMT, processadas uma e duas vezes que foram classificadas como V-2 exibiram resistência ao impacto Izod sem entalhe com 150 ± 21 J/m e 176 ± 20 J/m, respectivamente. A amostra ABS/APP/MEL/SIL processada uma vez classificada como V-0 e a amostra ABS/APP/MEL/SIL processada duas vezes classificada como V-2 apresentaram redução no valor da resistência ao impacto Izod sem entalhe com valores de 163 ± 25 J/m e 109 ± 10 J/m respectivamente.

O ABS processado uma vez apresentou valor de módulo de elasticidade de 1636 ± 299 MPa. As amostras que foram classificadas exibiram comportamento do módulo semelhante ao ABS, sendo que a composição ABS/APP/MEL/OMMT: a amostra processada uma vez com 1968 ± 86 MPa, a amostra processada duas vezes com 1834 ± 187 MPa. A amostra ABS/APP/MEL/SIL processada uma vez com 1905 ± 64 MPa e a amostra processada duas vezes com 2026 ± 87 MPa, ficando dentro do desvio padrão encontrado para o ABS.

O ABS processado uma vez mostrou alongamento na ruptura de 14 ± 6 %. Para as amostras que foram classificadas pela Ul 94: a composição ABS/APP/MEL/OMMT processada uma ou duas vezes classificadas como V-2, a composição ABS/APP/MEL/SIL processada uma vez classificada como V-0 apresentaram valor do alongamento na ruptura entre 3-4 ± 0,5 %.

O ABS processado uma vez encontrou resistência à tração de 36 ± 0,3 MPa. Para a composição ABS/APP/MEL/SIL processada uma vez classificada como V-0 com 27 ± 1 MPa e 28 ± 0,5 MPa para processada duas vezes que foi classificada como V-2. Esses são os valores mais próximos do valor da resistência à tração do ABS 36 ± 0,3 MPa.

O ABS apresenta início da decomposição a 343°C, com temperatura de máxima de decomposição de 413°C e temperatura final de decomposição a 488°C. O compósito ABS/APP/MEL/OMMT obtido processado uma vez mostrou duas etapas de decomposição, a primeira indica um deslocamento no início da temperatura de decomposição do ABS que acontece a 270°C, e uma segunda temperatura T_{onset} foi medida devido à sublimação da melamina. A temperatura de máxima de decomposição foi de 417°C e a temperatura final de decomposição foi de 480°C. Os compósitos estudados apresentaram as duas etapas de decomposição, contudo não exibiram variação superior a 10°C dentre os parâmetros considerados.

Portanto, três compósitos obtidos foram classificados como V-2 com base na norma Ul 94, sendo eles as amostras: ABS/APP/MEL/OMMT processada uma e duas vezes e a amostra ABS/APP/MEL/SIL processada duas vezes. O compósito ABS/APP/MEL/SIL processado uma vez apresentou o melhor resultado alcançando classificação V-0 com base na Ul 94. As amostras V-2 e V-0 obtiveram classificações típicas de componentes comerciais, no entanto com o diferencial das cargas utilizadas serem inertes e não tóxicas ao ambiente.

Referência bibliográfica

1. **ABINEE. 2012.** *Panorama Econômico e desempenho setorial.* São Paulo : Associação Brasileira da Indústria de Elétrico e Eletrônica, 2012.

2. **Ali et al. 2011.** Analytical characteristics and determination of major novel brominated flame retardants (NBFRs) in indoor dust. *Anal Bioanal Chem.* 2011, Vol. 400, P. 3073–3083.

3. **Amurin, leice Gonçalvez. 2010.** Estudo o processamento, a orientação microestrutural, do comportamento reológico em nanocompósitos de copolímeros em bloco. Tese de doutorado São Paulo : Tese de doutorado, 2010.

4. **ASTM D256-10. 2010.** Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. West Conshohocken Pennsylvania - United States : s.n., 2010.

5. **ASTM D635-10. 2010.** Standard Test Method for Rate of Burning and/or Extent and Time of Burning of Plastics in a Horizontal Position. Pennsylvania - United States : s.n., 2010.

6. **ASTM D638 -10. 2010.** Tensile Properties of Plastics. West Conshohocken - Pennsylvania, United States : s.n., 2010.

7. **ASTM E-1354. 2011.** Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter. Pennsylvania - USA : s.n., 2011. 19428-2959.

8. **Babrauskas, V. 1996.** Burning rates. *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering.* Quincy, MA : National Fire Protection Association. p. 3-53, 1996.

9. **Becker et al. 2008.** Estudo da Mobilidade Molecular das blendas aPA/SAN/MMA-MA usando relaxação dielétrica. *Polímeros: Ciências e Tecnologias.* nº3, 2008, Vol. 18, p. 230-236.

10. **Boldizara, A., Mollerb, K. 2003.** Degradation of ABS during repeated processing and accelerated ageing. Journal of Polymer Degradation and Stability. 2003, Vol. 81, p. 359-366.

11. **BPF UK. 2012.** [Online] 18 de agosto de 2012. http://www.bpf.co.uk/Plastipedia/Polymers/ABS_and_Other_Specialist_Styrenics.aspx.

12. **Carastan, Danilo. 2007.** Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos. São Paulo : Tese de doutorado, 2007.

13. **Cinausero et al. 2011.** Synergistic effect between hydrophobic oxide nanoparticles and ammonium polyphosphate on fire properties of poly(methyl methacrylate) and polystyrene . *Polymer Degradation and Stability .* 2011, Vol. 96, p. 1445-1454.

14. **Crianças e brinquedos.** [Online] http://pratica-pedagogica.blogspot.com.br/2010/10/presente-do-dia-da-crianca.html.

15. **Cui et al. 2007.** Preparation and properties of flame retardant high impact polystyrene. *Fire Safety Journal.* 2007, Vol. 42, P. 232–239.

16. **Dawson & Landry. 2007.** Electrical & Electronic Equipment: Flame Retardant Issues. 2007, pp. 73-78.

17. **—. 2005.** Recyclability of flame retardant HIPS, PC/ABS, and PPO/HIPS used in electrical and electronic equipment. *Ieee International Symposium On Electronics & The Environment, Conference Record, Book Series: IEEE Intenartional Symposium On Electronics & The Environment, Conference Record, Book Series: IEEE.* 2005, pp. 77-82.

18. **Delbem et al. 2010.** MODIFICATION OF A BRAZILIAN SMECTITE CLAY WITH DIFFERENT QUATERNARY AMMONIUM SALTS. *Química Nova.* No. 2, 2010, Vol. Vol. 33, p. 309-315.

19. **Demir et al. 2005.** Synergistic effect of natural zeolites on flame retardant additives. *Polymer Degradation and Stability.* 2005, Vol. 89, 478-483.

20. **Diamanti et al. 2011.** Anodic oxidation of titanium: from technical aspects to biomedical applications. *JOURNAL OF APPLIED BIOMATERIALS & BIOMECHANICS.* 2011, Vols. 6, p.55-59.

21. **Diretiva WEEE, 2002/96/CE. 2002.** DIRECTIVA 2002/96/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO. União Européia : Jornal Oficial da União Européia, 2002.

22. **Diretiva, 2002/95/CE. 2003.** DIRECTIVA 2002/95/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO. s.l., União Européia : Jornal Oficial da União Europeia, 27 de Jan de 2003.

23. **Dong et al. 2011.** A PC/Magnesium Oxide Nanocomposite with High Flame Retardancy. *Journal of Applied Polymer Science.* 2011, Vol. 123, p. 1085–1093.

24. **Feyz et al. 2010.** Study of the Viscoelastic Properties of PC/ABS Blend Containing Triphenyl Phosphate (TPP) and Nanoclay and Its Correlation with Morphology . *Journal ofAppliedPolymer Science.* 2010, Vol. 118, p.1796–1804.

25. **Freitas, Cássia Alves de. 2010.** Nanocompósitos poliméricos de poli (tereflalato de butileno) - PBT. São Paulo : Tese de doutorado, 2010.

26. **Friederich et al. 2010.** Tentative links between thermal diffusivity and fire-retardant properties in poly(methylmethacrylate) metal oxide nanocomposites. *PolymerDegradationandStability.* 2010, Vol. 95, p. 1183-1193.

27. **Gallo e Agnelli. 1998.** Aspectos do Comportamento de Polímeros em Condições de Incêndio. *Polímeros: Ciência e Tecnologia.* 1998, p. 23-38.

28. **Gorni, A. A.** A evolução dos materiais poliméricos ao longo do tempo. [Online] [Citado em: 17 de Ago de 2011.] http://www.gorni.eng.br/hist_pol.html.

29. **Grim, Ralph E. 1953.** *Clay mineralogy.* New York : McGraw-Hill, 1953.

30. **Henman, T. J. 1987.** *Chemical additives for the plastics industry: Properties, applications, toxicologies Radian Corporation.* Park Ridge, New Jersey, USA : Noyes Publications, 1987. ISBN 0-8155-1114-0.

31. http://www.specialchem4polymers.com/tc/ammonium-polyphosphate/index.aspx?id=howto. [Online] [Citado em: 31 de maio de 2012.]

32. **Hussain et al. 2006.** Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. *Journal of Composite Materials.* N.17, 2006, Vol. 40, p. 1512- 1575.

33. **Isitman e Kaynak. 2010a.** Nanoclay and carbon nanotubes as potential synergists of an organophosphorus flame-retardant in poly(methyl methacrylate). *Polymer Degradation and Stability.* 2010a, Vol. 95, p. 1523-1532.

34. **—. 2011.** Nanostructure of montmorillonite barrier layers - A new insight into the mechanism of flammability reduction in polymer nanocomposites . *Polymer Degradation and Stability.* 2011, Vol. 96, p. 2284-2289.

35. **—. 2010b.** Tailored flame retardancy via nanofiller dispersion state: Synergistic action between a conventional flame-retardant and nanoclay in high-impact polystyrene. *Polymer Degradation and Stability.* 2010b, Vol. 95, p. 1759e1768.

36. **Jang et al. 2008.** Study of a Novel Halogen-Free Flame Retardant System through TGA and Structure Analysis of Polymers. *Journal ofAppliedPolymer Science.* 2008, Vol. 112, p. 2669–2675.

37. **Jin, S. 2009.** *Resin floor, useful in the industrial field comprises unsaturated resin as main material and adding assistants such as stabilizer, toughener, plasticizer, coloring agent and flame retardant. CN101481951-A. 19* 15 de Jul de 2009. WUJIANG JINSHENG PLASTIC PR.

38. **Jtong, S. C. 2006.** Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering.* R 53, 2006, p.73–197.

39. **Kajiwara, Noma e Takigami. 2011.** Brominated and organophosphate flame retardants in selected consumer products on the Japanese market in 2008. *Journal of Hazardous Materials.* 2011, Vol. 192, p. 1250– 1259.

40. **Kiliaris e Papspyrides. 2010.** Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardant. *Progress in Polymer Science.* 2010, Vol. 35, p.902-958.

41. **Kim M C, MOON CHAN K. 2009.** *Visible-light photocatalyst with superior flame retardancy comprising titanium oxide in the composite form and preparation method thereof. KR2006092166-A ; KR903023-B1. 24 J* 25 de Jun de 2009. KIM M C (KIMM-Individual) ENFC CO LTD (ENFC-Non-standard).

42. **Kong et al. 2008.** Flame retardant and the degradation mechanism of high impact PS_Fe-montmorillonite nanocomposites. *J Polym Res.* 2008, Vol. 15, p. 453–458.

43. **Kornmanna et al. 2001.** Synthesis of epoxy-clay nanocomposites. In¯uence of the nature of the curing agent on structure. *Polymer.* 2001, Vol. 42, p. 4493-4499.

44. **Laachachi et al. 2007.** Fire retardant systems in poly(methyl methacrylate) - Interactions between metal oxide nanoparticles and phosphinates. *Polymer Degradation and Stability.* 2007, Vol. 92, p. 61-69.

45. **Laachachi et al. 2005.** Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly (methyl methacrylate). *Polymer Degradation and Stability.* 2005, Vol. 89, p. 344-352.

46. **Laoutid et al. 2008.** New prospects in flame retardant polymer materials - from fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering R.* 2008, Vol. 63, p. 100–125.

47. **Lee J, M. 2006.** *Eco-friendly flame retardant and heat transfer film, comprising photo-catalyst layer and flame retardant layer between releasing layer and top primer layer. KR2006107088-A* 13 de Oct de 2006. LEE J M(LEEJ-Individual).

48. **Levchik e Weil. 2007.** New developments in flame retardancy of styrene thermoplastics and foams. *Polymer International.* 2007, Vol. 57, p. 431–448.

49. **Levchik, Sergei V. 2007.** Introduction to flame retardant and polymer flammability. [A. do livro] Alexander B. Morgan e Charles A. Wilkie. *Flame retardant polymer nanocomposites.* New York : John Wiley & Sons, 2007.

50. **Lins, P. G. 2007.** Obtenção e caracterização de argilas esmectíticas e organofílicas para aplicação em nanocompósitos. São Paulo : Trabalho de Conclusão de Curso. EPUSP, Universidade de São Paulo, 2007. Vol. 1.

51. **—. 2010.** Obtenção e caracterização de nanocompósitos de PS/argila esmectítica. São Paulo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo : Dissertação (Mestrado), 2010.

52. **Liu et al. 2008.** The Investigation of Intumescent Flame-Retardant Polypropylene Using a New Macromolecular Charring Agent Polyamide 11. *POLYMER COMPOSITES.* 2008, p. 1-5.

53. **LOI - ASTM D2863. 2010.** Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index). Pennsylvania , United States : s.n., 2010. 19428-2959..

54. **Loughbrough, R. 1991.** Flame retardants, legislation fire market. *Industrial Minerals.* 1991, p. 35-43.

55. **Ma et al. 2011.** Flame retarded polymer nanocomposites: Development, trend and future perspective. *SCIENCE CHINA - Chemistry.* 2011, Vol. 54, p. 302–313.

56. **Manteiga de amendoin.** Viajeaqui. [Online] Abril. (http://viajeaqui.abril.com.br/materias/retardantes-de-chama-sao-encontrados-em-alimentos-noticias).

57. **Moore et al. 1989.** *X-Ray diffraction and the identification and analisis of clay minerals.* New York : Oxford University Press, 1989.

58. **Morgan e Bundy. 2007.** Cone calorimeter analysis of UL-94 V-rated plastics. *FIRE AND MATERIALS.* 2007, Vol. 31, p.257–283.

59. **Morgan e Wilkie. 2007.** *Flame retardant polymer nanocomposites.* New Jersey : John Wiley & Sons, 2007.

60. **Nguyen e Kim. 2008.** Thermal stabilities and flame retardancies of nitrogen–phosphorus flame retardants based on bisphosphoramidates. *Polymer Degradation and Stability .* 2008, Vol. 93, p. 1037–1043.

61. **Norma UL94. 2000.** Standard for Tests for flammability of Plastics Materials fos Parts in Devices and appliances. Northbrook, Illinois - United States : Underwriters Laboratories, 2000. 5ª ed.

62. **Ou W, WEI Z, XU J. 2009.** *The method for processing the flame retardant of light and filmy inartificial fiber material. CN101016694-A ; WO2008098518-A1 ; CN100545343-C.* 30 de Sep de 2009. OU W(OUWW-Individual).

63. **Paiva et al. 2008.** Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica.* 2008, Vol. 54, p. 213-226.

64. **Peixe.** [Online] http://www.scenichudson.org/aboutus/blogs/backyardmatters/may08.

65. **Periyayya Uthirakumar, Yoon Bong Hahn, Kee Suk Nahm, Youn-Sik Lee. 2005.** Exfoliated high-impact polystyrene/MMT nanocomposites prepared using anchored cationic radical initiator–MMT hybrid . *European Polymer Journal .* 2005, Vol. 41, p. 1582–1588.

66. **Poeira.** [Online] http://blogdalergia.blogspot.com.br/2010/07/poeira-domiciliar.html.

67. **Poeira doméstica.** [Online] http://olhonotransito.blogspot.com.br/2010/04/poeira-toxica-acumulada-em-residencias.html.

68. **Polli et al. 2009.** Degradation Behavior and Kinetic Study of ABS Polymer. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 2009, Vol. 95, p. 131-134.

69. **Qi et al. 2001.** Synthesis and Characterization of CdS Nanoparticles Stabilized by Double-Hydrophilic Block Copolymers. *Nanoletters.* 2, 2001, Vol. 1, p. 61-65.

70. **Rabello, Marcelo. 2001.** *Aditivação de polímeros.* São Paulo : Artliber, 2001.

71. **Ramachandran et al. 2003.** *Handbook of thermal analysis of construction material.* 2003.

72. **Ramírez-Vargas et al. 2011.** Structural Characterization of LDPE/EVA Blends Containing Nanoclay-Flame Retardant Combinations . *Journal of Applied Polymer Science.* 2011, Vol. 123, p. 1125–1136.

73. **Ray e Okamoto. 2003.** Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science.* 2003, Vol. 28, p. 1539–1641.

74. **Rio Hudson.** [Online] http://members.virtualtourist.com/m/c43f6/cbbbf/.

75. **S, JIN. 2009.** *Resin floor, useful in the industrial field comprises unsaturated resin as main material and adding assistants such as stabilizer, toughener, plasticizer, coloring agent and flame retardant. CN101481951-A. 19* 15 de Jul de 2009. WUJIANG JINSHENG PLASTIC PROD CO LTD (WUJI-Non-standard).

76. **Saito et al. 2006.** Delamination of organically modified layerd filler via solid-state processing. *Macromolecular Rapid Communicattions.* 2006, Vol. 27, p. 1472-1475.

77. **Santos et al. 2010.** Avaliação da fotodegradação de ABS exposto a condições naturais. *Ciências e Tecnologia de Materiais.* 1/2, 2010, Vol. 22, p. 87-90.

78. **Schecter et al. 2012.** Hexabromocyclododecane (HBCD) Stereoisomers in U.S. Food from Dallas, Texas. *Environmental Health Perspectives.* 05 de junho de 2012, p. 1-26.

79. **Schlummer, M. et al. 2006.** Recycling of Styrene Polymers from Shredded Screen Housings Containing Brominated Flame Retardants. *Wiley InterScience.* 2006.

80. **SinoHarvest.** [Online] [Citado em: 31 de maio de 2012.] http://www.sinoharvest.com/products/Ammonium-polyphosphate.shtml .

81. **Skinner, Lawrence C. 2011.** Distributions of polyhalogenated compounds in Hudson River (New York, USA). *Environmental Pollution.* 2011, Vol. 159, p. 2565-2574.

82. **Sohn et al. 2011.** Flame Retarding PC/ABS Resins having Superior Thermomechanical Properties. *Fibers and Polymers.* 2011, Vol. 12. nº 4, p. 451-456.

83. **Song, Jim H. 1995.** Typical Flame Retardant/Additive Chemicals for Commercial FR-HIPS and FR-ABS Resins . *Journal Vinyl & Additive Technology.* 1995, Vol. 1, p.46-50.

84. **Souza-Santos, P. 1975.** *Tecnologia de argilas.* São Paulo : s.n., 1975.

85. **Takigami et al. 2009.** Brominated flame retardants and other polyhalogenated compounds in indoor air and dust from two houses in Japan. *Chemosphere.* 2009, Vol. 76, P. 270–277.

86. **Tan e Tinçer. 2010.** Flammability and mechanical properties of Al(OH)3 and BaSO4 filled polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science.* 2010, Vol. 118, p. 3034–3040.

87. **Titelman et al. 2002.** Discolouration of polypropylene-based compounds containing magnesium hydroxide. *Polymer Degradation and Stability.* 2002, Vol. 77, p. 345–352.

88. **US EPA. 2010.** Hexabromocyclododecano (HBCD) Plan Action. s.l. : U.S. Environmental Protection Agency, 2010. p.1-12.

89. **Uthirakumar et al. 2004.** Preparation of polystyrene/montmorillonite nanocomposites using a new radical initiator-montmorillonite hybrid via in situ intercalative polymerization. *European Polymer Journal.* 2004, Vol. 40, p. 2437–2444.

90. **Vaia et al. 1993.** Synthesis and properties of twodimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chem. Mater.* 1993, Vol. 5, p. 1694-1696.

91. **Valenzuela-Díaz, F.R. 1994.** Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas. São Paulo : Tese (Doutorado) – EPUSP, 1994. Universidade de São Paulo.

92. **Valera et al. 2009.** Organic Modification of a brazilian smectite clay. Castellanete Marina, Itália : 14 ICC - International Clay Conference, 2009.

93. **Wang, S. et al. 2003.** Synthesis and characterization of polycarbonate/ABS/ montmorillonite nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability.* 2003, Vol. 80, P.157–161.

94. **Wang, Z. et al. 2006.** Effect of nanoparticles on the improvement in fire-resistant and anti-ageing properties of flame-retardant coating. *Surface & Coatings Technology.* 2006, Vol. 200, p. 5706–5716.

95. **—. 2005.** Effect of nanoparticles on the improvement in fire-resistant and anti-ageing properties of flame-retardant coating. *Surface & Coatings Technology.* 2005, Vol. 200, p. 5706–5716.

96. **Wiebeck e Harada. 2005.** *Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações.* São Paulo : Artliber, 2005.

97. **Woo K Y, LEE K H. 2007.** *Flame retardant fabric for ink jet real picture printing having fabric layer, retardant layer, and ink absorbing layer. KR743107-B1* 01 de Aug de 2007. PM CHEM CO LTD (TPMC-Non-standard).

98. **Yi et al. 2011a.** Application of a novel halogen-free intumescent flame retardant for acrylonitrile-butadiene-styrene. *Journal of Applied Polymer Science.* 2011a, Vol. 124, p. 1475–1482.

99. **—. 2011b.** Effect of a novel intumescent retardant for ABS with synergist Al(H2PO2)3. *Polym. Bull.* 2011b, Vol. 67, p. 361–374.

100. **Yousefi et al. 2011.** Polymeric nanocomposite materials: Preparation and characterization of star-shaped PbS nanocrystals and their influence on the thermal stability of acrylonitrile–butadiene–styrene (ABS) copolymer . *Polyhedron .* 2011, Vol. 30, p. 1055–1060.

101. **Zhao et al. 2011.** Synergistic Effect of Zinc Oxide on the Flame Retardant and thermal properties of acrylonitrile-butadiene-styrene_poly(ethylene terephthalate)_ammonium polyphosphate systems. *Journal of Applied Polymer Science.* 2011, Vol. 122, P. 2338–2344.