



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DO EFEITO DA INCORPORAÇÃO DAS ARGILAS BRANCA DE CUBATI E
CLOISITE NA® NAS PROPRIEDADES DO TERMOPLÁSTICO ACRILONITRILA BUTADIENO
ESTIRENO SUBMETIDO À RADIAÇÃO IONIZANTE**

Jorge Nascimento de Sales

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

Orientadora:

**Profa. Dra. Esperidiana Augusta Barretos de
Moura**

São Paulo

2016

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DO EFEITO DA INCORPORAÇÃO DAS ARGILAS BRANCA DE CUBATI E
CLOISITE NA[®] NAS PROPRIEDADES DO TERMOPLÁSTICO ACRILONITRILA BUTADIENO
ESTIRENO SUBMETIDO À RADIAÇÃO IONIZANTE**

Jorge Nascimento de Sales

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientadora:
Profa. Dra. Esperidiana Augusta Barretos de
Moura**

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2016

Dedico este trabalho os meus pais Alberto e Regina, meus maiores exemplos e a minha irmã Janaina, minha parceira de todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

À Prof. Dra. Esperidiana Augusta Barretos de Moura, pelo apoio e orientação para a elaboração deste trabalho e, principalmente, por seu envolvimento e cuidado em todo o processo de construção do conhecimento e formação deste pesquisador.

À Dra. Patrícia Negrini Siqueira Poveda, pela parceria durante a realização de todo este trabalho.

Aos Srs. Cláudio Marcondes, Paulo Roberto e Márcio Figueiredo pelo apoio e incentivo para a conclusão deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e ao Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) pela valiosa oportunidade na realização deste trabalho e pela gratificante convivência com profissionais altamente gabaritados, o que resultou em meu crescimento pessoal e intelectual.

À Cromex S.A. em especial aos Srs. Msc Juliano Barbosa, Marcia Mello, Denis Dias, Roberto Herrero, Thiago Marques, Hevair Jackson, Vladimir Gomes, Elon Otaviano, Flavia Pontes, Jadielson França, Júlia Izzo, Rafael Cardozo e Carlos Dizioli por todo o apoio fornecido para o processamento do material, caracterização das amostras e realização das atividades referentes ao mestrado, endossando a importância do trabalho científico e do estreitamento da relação indústria/universidade.

À todos os colegas e amigos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

“É necessário o coração em chamas
para manter os sonhos aquecidos.
Acenda Fogueiras”.

(Sergio Vaz, em "O colecionador de
pedras").

ESTUDO DO EFEITO DA INCORPORAÇÃO DAS ARGILAS BRANCA DE CUBATI E CLOISITE Na® NAS PROPRIEDADES DO TERMOPLÁSTICO ACRILONITRILA BUTADIENO ESTIRENO SUBMETIDO À RADIAÇÃO IONIZANTE

JORGE NASCIMENTO DE SALES

RESUMO

O polímero Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS) é um dos polímeros mais versáteis disponíveis nos dias de hoje. Atualmente o Brasil não produz o ABS, o que limita a indústria brasileira de plásticos a utilizar as variações deste polímero importadas, ofertadas no mercado nacional por distribuidores locais. Este estudo avaliou os efeitos da adição das argilas Cloisite Na® e Branca de Cubati na matriz polimérica ABS e também os efeitos decorrentes do tratamento por radiação ionizante no ABS e nos compósitos ABS/Argila como formas de modificação de um ABS convencional. Visando avaliar a diferença entre uma argila organofílica e uma organofóbica, a argila Branca de Cubati foi organofilizada e a argila Cloisite Na® foi utilizada como recebida. Foram preparados, utilizando uma extrusora dupla rosca, concentrados a 30 % em massa da argila Branca de Cubati, previamente organofilizada e da Cloisite Na® em Estireno Acrilonitrila (SAN). Os concentrados foram adicionados ao ABS a 1, 3 e 5 % em massa das argilas e foram injetados corpos de prova. Parte dos corpos de prova foi submetida à irradiação por feixe de elétrons à uma dose de 600 kGy. Os compósitos irradiados e não irradiados foram caracterizados por meio de ensaios de resistência a tração, resistência a flexão, resistência ao impacto, temperatura de distorção térmica, ponto de amolecimento Vicat, análise de termogravimétrica (TG), difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) e a correlação entre os resultados foi discutida. Foram observadas melhorias nas propriedades mecânicas, exceto resistência ao impacto, nos materiais aditivados com as argilas, sendo os melhores resultados obtidos com a argila Branca de Cubati. O tratamento por radiação ionizante favoreceu o processo de reticulação do ABS.

**STUDY OF EFFECTS OF NANOCLEYS LIGHT CREAM FROM CUBATI AND
CLOISITE NA® INCORPORATION ON PROPERTIES OF THERMOPLASTIC
ACRYLONITRILE BUTADIENE STYRENE SUBMITTED BY IONIZING
RADIATION**

Jorge Nascimento de Sales

ABSTRACT

The polymer Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) is one of the most versatile polymers available today. Currently, Brazil does not produce ABS, which limits the Brazilian plastics industry to use the variations of this polymer imported, offered in the national market by local distributors. This study evaluated the effects of adding Cloisite Na® and Cubati Light Cream clays to the ABS polymer matrix and also the effects of ionizing radiation treatment on ABS and ABS/Clay composites as a way to modify a conventional ABS. Clays are naturally hydrophilic. Thus, in order to evaluate the difference between an organophilic clay and an organophobic, the Light Cream of Cubati was organophilized and the Cloisite Na® clay was used as received. A pre-organophilized Light Cream of Cubati and Cloisite Na® in Styrene Acrylonitrile (SAN) were prepared using a double screw extruder. The concentrates were added to the 1, 3 and 5% by weight ABS of the clays and specimens were injected. Part of the specimens was subjected to electron beam irradiation at a dose of 600 kGy. The irradiated and non-irradiated composites were characterized by tests of tensile strength, flexural strength, impact strength, thermal distortion temperature, Vicat softening point, thermogravimetric (TG) analysis, X-ray diffraction and electron microscopy of Field-emission scanning (SEM-FEG) and the correlation between the results was discussed. Improvements in mechanical properties were observed, except for impact resistance, in the materials added with the clays, and the best results were obtained with Cubati White clay. The treatment by ionizing radiation favored the ABS crosslinking process

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Acrilonitrila-Butadieno-Estireno	4
3.1.1 Acrilonitrila	4
3.1.2 Butadieno	5
3.1.3 Estireno	5
3.2 Processos de produção do ABS	6
3.3 Características gerais do ABS	7
3.4 Materiais Compósitos	8
3.5 Compósitos Polímero/argila	10
3.6 Argilas Organofílicas	11
3.7 Radiação Ionizante	15
3.8 Ensaio de resistência a tração	16
3.9 Ensaio de resistência à flexão	17
3.10 Ensaio de resistência ao impacto Izod	17
3.11 Análise de difração de raios X	19
3.12 Ensaio de temperatura de distorção térmica	20
3.13 Ensaio do ponto de amolecimento Vicat	21
3.14. Análises por termogravimetria	22
3.15 Fração Sol Gel	23
3.16 Análise de microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG)	24
3.17 Análise de Variância	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS	27

4.1	Materiais	27
4.2	Organofilização da argila Branca de Cubati	27
4.3	Preparação dos concentrados	29
4.4	Preparação dos compósitos	31
4.5	Irradiação dos compósitos	32
4.6	Caracterização.....	33
4.6.1	Ensaio de resistência à tração	33
4.6.2	Ensaio de resistência à flexão	33
4.6.3	Ensaio de resistência ao impacto Izod	34
4.6.4	Análise de difração de raios X	35
4.6.5	Ensaio de temperatura de distorção térmica (HDT)	35
4.6.6	Ensaio do ponto de amolecimento Vicat	36
4.6.7	Análises por termogravimetria (TG)	36
4.6.8	Fração Sol-Gel.....	36
4.6.9	Análise de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG).....	37
5	 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1	Ensaio de resistência a tração	38
5.2	Ensaio de resistência à flexão	44
5.3	Ensaio de resistência ao impacto Izod	49
5.4	Difração de raios X.....	52
5.5	Ensaio de temperatura de distorção térmica (HDT)	57
5.6	Ensaio do ponto de amolecimento Vicat	62
5.7	Fração Sol Gel.....	68
5.8	Análises por Termogravimetria	69
5.9	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-MEV)..	75
6	 CONCLUSÃO	79
7	 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81

8 PUBLICAÇÕES DERIVADAS	82
REFERENCAIS BIBLIOGRAFICAS.....	83

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1 – Representação esquemática das propriedades do ABS (fonte: autor)	4
FIGURA 2 - Representação esquemática do processo de polimerização por emulsão (MARGOLIS, 2005)	6
FIGURA 3 - Representação esquemática do processo de polimerização em massa (Versalies ENI, 2010).....	7
FIGURA 4 – Geometria e área superficial das principais partículas (fonte: HUSSAIN et al., 2006)	9
FIGURA 5 - Morfologias para os compósitos polímero argila (Anadão et al., 2011)	11
FIGURA 6 - Sais comumente utilizados para a preparação de argilas organofílicas (Barbosa, 2006)	13
FIGURA 7 - Obtenção das argilas organofílicas (Cavalcanti <i>et al.</i> , 2010).....	14
FIGURA 8 – Representação esquemática do ensaio de flexão	17
FIGURA 9 - Diagrama simplificado de uma máquina de ensaios de impacto (Brown, 2002).....	18
FIGURA 10 - Ensaio de impacto Izod (Brown, 2002).....	19
FIGURA 11 – Difração de Raios X (Física Moderna, 2016)	20
FIGURA 12 - Equipamento para teste de HDT (ASTM D 648, 2001)	21
FIGURA 13 - Equipamento para determinação do ponto de amolecimento Vicat (ASTM 1525, 2000).....	22
FIGURA 14 - Representação esquemática do processo de organofilização da argila (fonte: Autor)	28
FIGURA 15 – Misturador Turex (fonte: Autor).....	28
FIGURA 16 – Sistema Após repouso de 12 horas (fonte: Autor).....	29
FIGURA 17 – Secagem da argila em estufa (fonte: Autor)	29
FIGURA 18 – Extrusora Coperion ZSK18 (fonte: Autor).....	30
FIGURA 19 – Diagrama de blocos para a preparação dos concentrados (fonte: Autor).....	30

FIGURA 20 – Concentrados das argilas Cloisite Na® e Branca de Cubati (fonte: Autor)	31
FIGURA 21 – Concentrados das argilas Cloisite Na® e Branca de Cubati (fonte: Autor)	32
FIGURA 22 - Máquina universal de ensaios fabricante EMIC modelo DL 2000 (fonte: Autor)	34
FIGURA 23 - CEAST 9050 (INSTRON, 2012)	34
FIGURA 24 - CEAST HV3 (fonte: Autor).....	35
FIGURA 25 – Diagrama tensão versus deformação obtido no ensaio de tração para o ABS e seus compósitos obtidos com a argila Branca de Cubati não irradiados.	38
FIGURA 26 – Diagrama tensão versus deformação obtido no ensaio de tração para o ABS e seus compósitos obtidos com a argila Cloisite Na® não irradiados.	39
FIGURA 27 - Diagrama tensão versus deformação obtido no ensaio de tração para o ABS e seus compósitos obtidos com a argila Branca de Cubati irradiados.	40
FIGURA 28 – Diagrama tensão versus deformação obtido no ensaio de tração para o ABS e seus compósitos obtidos com a argila Cloisite Na® irradiados.....	41
FIGURA 29 - Diagrama tensão versus deformação para o ABS e seus compósitos produzidos com a argila Branca de Cubati obtido durante os ensaios de flexão. .	44
FIGURA 30 - Diagrama tensão versus deformação obtido durante o ensaio de flexão para o ABS e seus compósitos não irradiados.	45
FIGURA 31 - Diagrama tensão versus deformação obtido durante os ensaios de flexão para o ABS e seus compósitos irradiados.....	46
FIGURA 32 - Diagrama tensão versus deformação obtido durante os ensaios de flexão para o ABS e seus compósitos irradiados.....	47
FIGURA 33 - Gráfico de barras referente aos resultados dos ensaios de resistência ao impacto para o ABS e seus compósitos não irradiados	51
FIGURA 34 - Gráfico de barras referente aos resultados dos ensaios de resistência ao impacto para o ABS e seus compósitos irradiados	51
FIGURA 35 - Difractogramas das análises de difração de raios X para a argila Branca de Cubati modificada e não modificada.	53

FIGURA 36 - Difractogramas de raios X para as argilas Branca de Cubati modificada e dos compósitos ABS/Branca de Cubati.	54
FIGURA 37– Difractogramas de raios X para os compósitos ABS/Cloisite Na® ...	55
FIGURA 38– Difractogramas de raios X para os compósitos ABS/Branca de Cubati Irradiados	56
FIGURA 39 - Difractogramas de raios X para os compósitos ABS/Cloisite Na® Irradiados	56
FIGURA 40– Temperatura de distorção térmica para o ABS e seus compósitos não irradiados.	58
FIGURA 41 - Temperatura de distorção térmica para o ABS e seus compósitos irradiados.	58
FIGURA 42 - Ponto de amolecimento Vicat para ABS e seus compósitos não irradiados	64
FIGURA 43 - Ponto de amolecimento Vicat para o ABS e seus compósitos irradiados	64
FIGURA 44 – Termograma ABS	69
FIGURA 45 - Termogramas obtidos para o ABS e seus compósitos preparados com a argila Cloisite Na®.....	71
FIGURA 46 - Termogramas obtidos para ABS e seus compósitos preparados com a argila Branca de Cubati não irradiados	72
FIGURA 47 - Mecanicismo simplificado para a decomposição dos sais quaternários de amônio (Cervantes,2007).....	15
FIGURA 48 - Termograma obtido para o ABS e o ABS Irradiado.....	72
FIGURA 49 - Termogramas obtidos para o ABS e seus compósitos produzidos com a argila Branca de Cubati irradiados	74
FIGURA 50 - Termogramas obtidos para o ABS e seus compósitos produzidos com a argila Cloisite Na® irradiados	74
FIGURA 51 - Imagens obtidas para o ABS irradiado a uma ampliação de 40 000 vezes.....	75
FIGURA 52 - Imagem do compósito de ABS preparado com a argila 1% da argila Cloisite Na® a uma ampliação de 40 000 vezes.....	76
FIGURA 53 - Imagem do compósito de ABS preparado com a argila 1% da argila Cloisite Na® a uma ampliação de 40 000 vezes ponto 2.....	77

FIGURA 54 - a imagem obtida para o compósito ABS 5% argila Branca de Cubati a uma ampliação de 40000 vezes.....78

LISTA DE TABELAS

Página

TABELA 1 – Tabela Resumo ANOVA.....	25
TABELA 2 - Formulações para os compositos.....	31
TABELA 3 - Resultados dos ensaios mecânicos de tração para o ABS e seus compósitos.....	42
TABELA 4 - Resultados dos ensaios mecânicos de flexão para o ABS e seus compósitos.....	48
TABELA 5 - Resultados dos ensaios de resistência ao impacto Izod para o ABS e seus compósitos	50
TABELA 6 - Distância Inter lamelar (d) e pico característico da argila Branca de Cubati modificada e não modificada, na posição 2 θ	53
TABELA 7 - Temperatura de Distorção Térmica (HDT) para o ABS e seus compósitos irradiados e não irradiados.....	57
TABELA 8 - valores obtidos para cada corpo de prova produzido com o ABS e seu compósitos não irradiados.....	59
TABELA 9 – Tabela Resumo ANOVA para o ABS e seus compósitos não irradiados HDT	59
TABELA 10 - Teste Tukey para as médias do ABS e seus compósitos não irradiados.	60
TABELA 11 - Valores obtidos para cada corpo de prova para o ABS e seus compósitos irradiados.	60
TABELA 12 – Tabela resumo ANOVA para o ABS e seus compósitos irradiados.	61
TABELA 13 – Teste Tukey para o ABS e seus compositos irradiados HDT	61
TABELA 14 - Ponto de Amolecimento Vicat para o ABS e seus compósitos irradiados e não irradiados.....	63
TABELA 15 - valores obtidos para cada corpo de prova produzido com o ABS e seus compósitos não irradiados Vicat.....	65
TABELA 16 – Tabela resumo ANOVA para o ABS e seus compósitos não irradiados Vicat	65

TABELA 17 - Teste Tukey para o ABS e seus compósitos não irradiados Vicat ..	66
TABELA 18 - Valores obtidos para cada corpo de prova para o ABS e seus compósitos irradiados Vicat	66
TABELA 19 - Tabela resumo ANOVA para o ABS e seus compósitos irradiados Vicat	67
TABELA 20 - Teste de Tukey para o ABS e seus compósitos irradiados Vicat	67
TABELA 21 - resultados dos ensaios de fração Sol Gel para o ABS e seus compósitos irradiados e não irradiados.....	68
TABELA 22 - Dados para a perda de massa do ABS e seus compósitos não irradiados	70
TABELA 23 - Dados para a perda de massa do ABS e seus compósitos irradiados	73

1 INTRODUÇÃO

Originalmente o polímero Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS) foi introduzido no mercado norte americano em 1948 pela U.S Rubber Company para ser utilizado sob a forma de chapas e, em 1953, a primeira variedade de uso geral, *Cycloac*, foi disponibilizada para as indústrias de transformação de plásticos e, desde então, tem se expandido para as mais diversas aplicações com o surgimento de novos tipos como antiestáticos, antichamas, reforçados, resistentes ao calor entre outros (Seymour e Kirshenbaum, 1986).

Atualmente o Brasil não possui nenhum produtor de ABS, o que limita a indústria de transformação nacional de plásticos a utilizar somente as variações deste polímero importadas, por conta disto, o ABS acaba não sendo utilizado em todas as aplicações para as quais poderia ser empregado. Devido a limitação de oferta de variedades de ABS, estudos têm sido realizados para modificar as versões disponíveis, chamadas de uso comum, para aplicações específicas, como por exemplo, a produção de materiais compósitos de ABS.

Compósitos podem ser definidos como um material multifásico que exibe uma porção significativa de ambas as fases que o constituem, de modo que certas propriedades obtidas através desta combinação sejam superiores quando comparadas aos materiais constituintes individualmente devido ao princípio de ação combinada dos materiais (Callister, 2008).

Devido a sua alta área superficial as argilas têm sido frequentemente empregadas na produção de nanocompósitos de alto desempenho (Morales e Paiva, 2006).

A indústria de transformação de plásticos, no geral, evita trabalhar com materiais no estado particulado, isto se dá pelos inconvenientes gerados como a possibilidade de curtos circuitos em equipamentos devido a poeira, contaminação de produtos, sujeira e insalubridade no ambiente de trabalho. Visando suprir esta deficiência, parte da indústria se especializou em produzir concentrados de materiais particulados como cargas, colorantes e aditivos veiculados em materiais poliméricos específicos fornecendo aos transformadores concentrados na forma de grânulos similares aos grânulos de resina. Este tipo de produto é conhecido no

mercado como *masterbatch*. Seguindo o raciocínio dos produtores de *masterbatch*, neste trabalho foram preparados concentrados de cargas argilosas veiculados em resina SAN para posterior incorporação em ABS.

Estudos mostraram que, outra forma de modificar as propriedades de um polímero pode ser através de um tratamento com radiação ionizante. As modificações ocorridas nos polímeros são o resultado dos processos de reticulação e degradação, que ocorrem simultaneamente durante a irradiação e da compatibilização e estabilização da morfologia do material. A predominância do processo de reticulação sobre o processo de degradação depende da estrutura do polímero e das características da radiação ionizante empregada (Nagasawa et al. 2005).

O ABS quando submetido à radiação ionizante sofre preferencialmente o processo de reticulação o que leva a um ganho substancial de propriedades mecânicas (Radhi, et al., 2012).

Assim, para este trabalho, uma variação comum de ABS, sem aditivos e seguindo a proporção usual de cada monômero, ofertada no mercado nacional teve suas propriedades avaliadas e foi modificada pela adição de concentrados de cargas argilosas, comerciais não organofilizadas e não comerciais organofilizadas, dispersas em SAN. Os compósitos obtidos pela adição das nanocargas, posteriormente foram submetidos a radiação ionizante por feixe de elétrons.

2 OBJETIVO

A proposta do presente trabalho é desenvolver compósitos por meio da aplicação conjunta da incorporação de cargas argilosas, sendo uma argila comercial, não organofilizada e uma argila brasileira organofilizada, não comercial, na matriz polimérica de ABS e do tratamento por radiação ionizante. A utilização da argila comercial e da argila brasileira não comercial visa avaliar e comparar os ganhos de propriedades mecânicas e térmicas do ABS com um mínimo de adição de cargas. O tratamento por radiação ionizante tem o propósito de avaliar os seus efeitos sobre as propriedades finais do ABS e de seus compósitos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Acrilonitrila-Butadieno-Estireno

O ABS é chamado de Terpolímero por ser constituído de três monômeros: acrilonitrila, butadieno e estireno.

A FIG.1 abaixo apresenta uma representação esquemática das propriedades do ABS relacionadas a cada monômero constituinte.

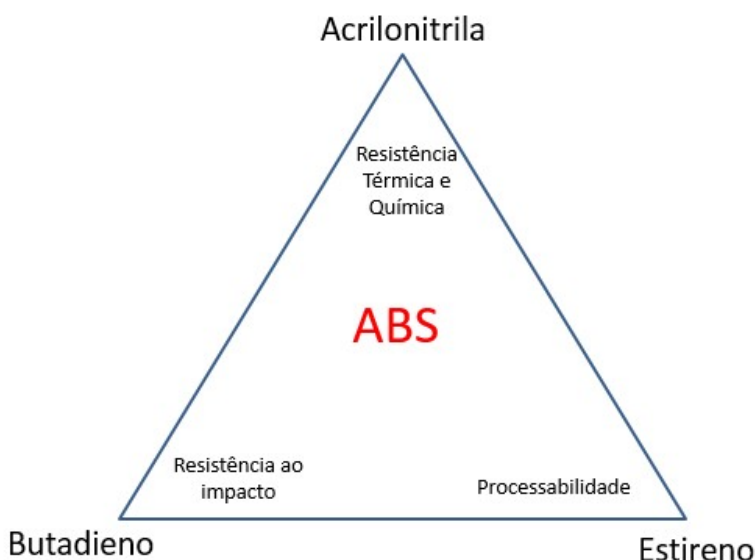


FIGURA 1 – Representação esquemática das propriedades do ABS (fonte: autor)

3.1.1 Acrilonitrila

A acrilonitrila é um líquido com ponto de ebulição na ordem de 77°C, pode ser obtido através de três rotas principais: reação entre o acetileno e o ácido cianídrico, desidratação da etilenocianidrina e amonoxidação do propileno.

O método da amonoxidação do propileno tem sido o preferido por utilizar matérias primas de menor custo em relação as demais rotas de obtenção. O processo consiste basicamente em promover a reação entre o propileno, amoníaco e o oxigênio, na presença de catalisadores adequados, a uma temperatura de 370 a 560°C com pressões oscilando entre duas e três atmosferas.

Em virtude da elevada energia de coesão e do parâmetro de solubilidade apresentados pela poliacrilonitrila, o aumento de sua concentração

na composição do ABS leva a uma melhora nas propriedades térmicas e químicas do material, por outro lado, teores elevados deste monômero dificultam a processabilidade do polímero. (Santos e Simielli, 2010).

3.1.2 Butadieno

O 1,3 butadieno é um gás a temperatura ambiente sendo os dois métodos mais comuns para a sua obtenção a desidrogenação catalítica do butano e a desidrogenização do buteno.

No método de desidrogenização catalítica do butano, o gás butano é aquecido a temperaturas entre 600 e 700°C, a pressões que variam entre 100 e 150 mmHg na presença de vapor d'água e de catalizadores.

No método de desidrogenização do buteno, vapor de água e o gás buteno previamente aquecidos a temperaturas entre 600 e 700°C são introduzidos em um reator, a mistura passa por um leito catalítico e depois é resfriada por uma corrente de água fria. Após esta etapa são removidos dióxido de carbono e hidrogênio.

O polibutadieno, obtido a partir do 1,3 butadieno, por sua vez exerce grande influência na resistência ao impacto e na tenacidade às baixas temperaturas das resinas ABS (Wiebeck e Harada, 2005).

3.1.3 Estireno

O estireno, também conhecido vinil benzeno, é um líquido em temperatura ambiente e pode ser preparado de diversas maneiras, sendo a desidrogenização do etil benzeno rota mais utilizada. Neste método primeiramente o benzeno reage com o etileno na presença de diversos catalizadores. A desidrogenização do etil benzeno é realizada na fase gasosa na presença de catalizadores constituídos de óxidos metálicos.

O poliestireno, obtido através do estireno, presente na cadeia é o responsável pelas propriedades de brilho, rigidez e fácil processamento apresentado pelo ABS. (Santos e Simielli, 2010).

3.2 Processos de produção do ABS

O processo químico para a produção de ABS via emulsão é a rota mais utilizada para a produção deste polímero e pode ser dividido em duas etapas: polimerização do butadieno a polibutadieno e a etapa de grafitação com os a acrilonitrila e também com o poliestireno em meio aquoso. Após a etapa de polimerização o material é seco, extrusado e granulado. Em alguns casos durante a etapa de granulação o material recebe os aditivos necessários. (Margolis, 2005).

A FIG. 2 abaixo apresenta um esquema simplificado do processo de polimerização por emulsão.

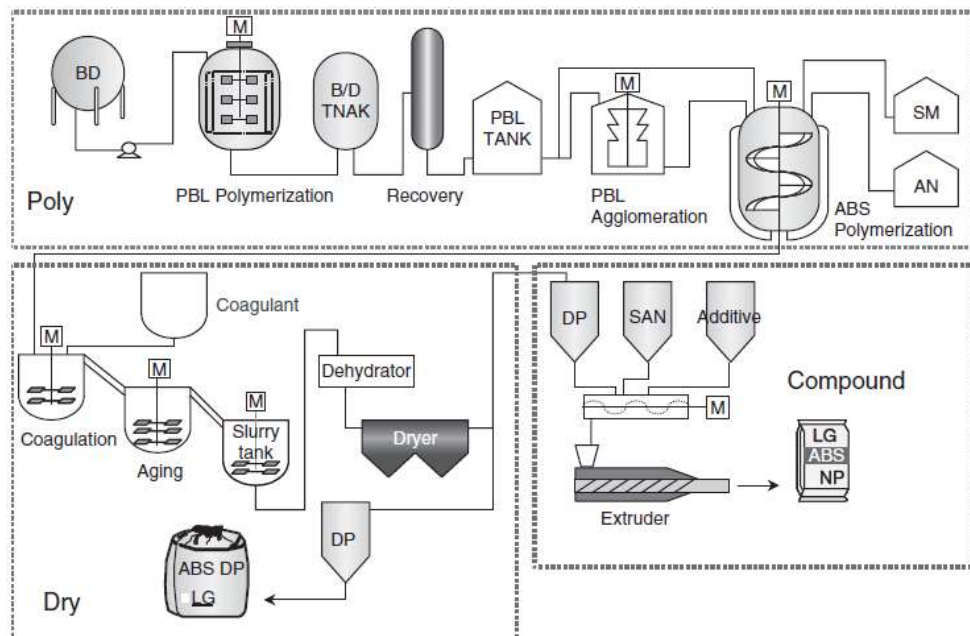


FIGURA 2 - Representação esquemática do processo de polimerização por emulsão (fonte: Margolis, 2005).

Existe também o processo de polimerização em massa onde o polibutadieno e o estireno são dissolvidos em solventes adequados e transferidos para um misturador que é alimentado com acrilonitrila e iniciadores de reação, esta mistura é enviada para um reator, onde, após atingido o grau de polimerização desejado, os monômeros que não reagiram e o excesso de solventes retornam para o misturador e o polímero formado segue para as etapas

de remoção do excesso de solventes, ativação e é granulado. A FIG. 3 abaixo apresenta um esquema simplificado para este processo.

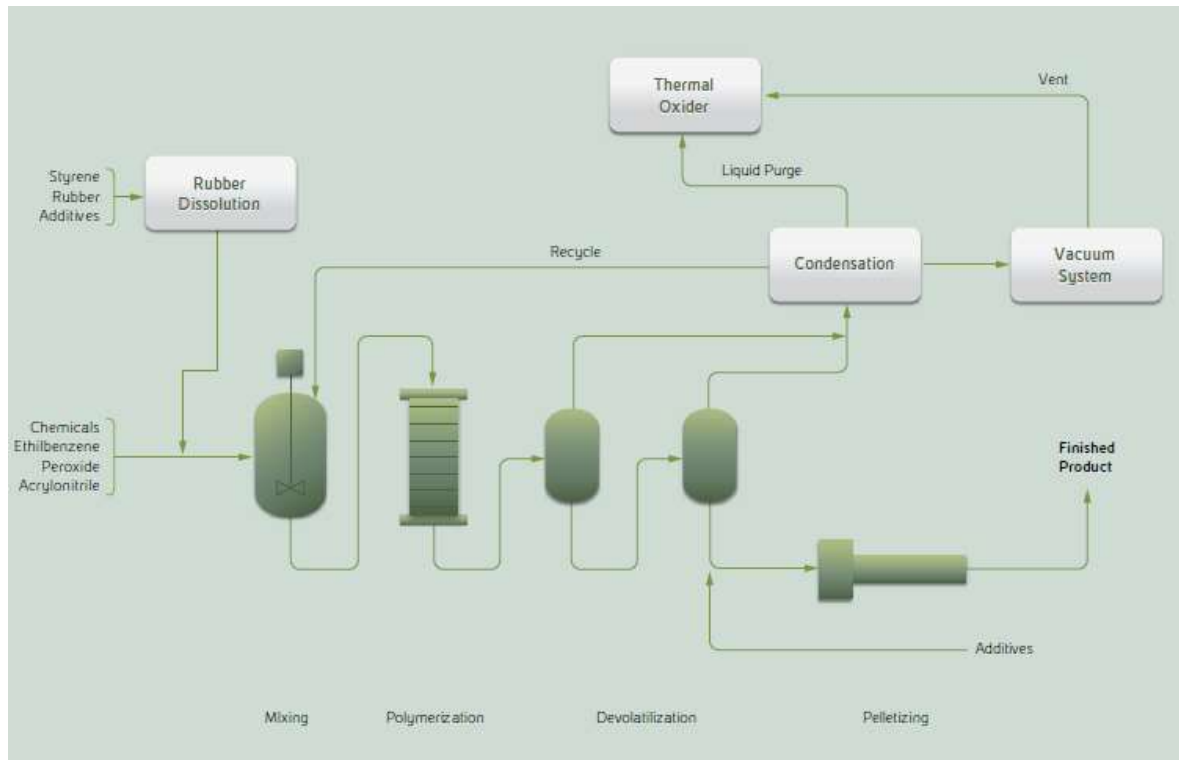


FIGURA 3 - Representação esquemática do processo de polimerização em massa (fonte: Versalies ENI, 2010)

O terceiro processo mais utilizado para obtenção de ABS é o processo físico, ou mecânico, que consiste basicamente na mistura física, através misturadores do tipo banbury ou extrusoras dupla rosca, da borracha de polibutadieno ao estireno-acrilonitrila (Wiebeck e Harada, 2005)

3.3 Características gerais do ABS

As resinas de ABS apresentam boas propriedades mecânicas, térmicas elétricas com um custo benefício interessante, esta combinação de características faz com que o ABS seja um dos 10 polímeros mais consumidos no mundo (Rahimi et al., 2014).

Um ABS comum possui cerca de 20% de butadieno, 25% de acrilonitrila e 55% de estireno, este tipo de material apresenta uma densidade que varia entre 1,01 e 1,05 g/cm³, resistência ao impacto Izod a 23°C entre 100 e 450

J/m. O ABS é resistente a ácidos inorgânicos diluídos, mas é atacado por ácidos fortes, apresenta uma boa resistência a bases e a soluções de sais ácidos, básicos e neutros, não é afetado pela maioria dos gases secos ou úmidos, porém é altamente sensível a maioria dos solventes orgânicos.(Santos e Simielli, 2010).

Quando submetido a luz ultravioleta, em presença de oxigênio o ABS sofre oxidação devido a reticulação da fase butadieno, este fenômeno faz com que o polímero fique com um aspecto amarelado e tenha algumas de suas propriedades mecânicas alteradas (Wang et al., 2015).

3.4 Materiais Compósitos

A demanda da humanidade por materiais com propriedades cada vez melhores levou a pesquisa de materiais compósitos, que podem ser definidos como um material multifásico, que exibe uma porção significativa de ambas as fases que o constituem, de modo que certas propriedades obtidas através desta combinação sejam superiores quando comparadas aos materiais constituintes individualmente devido ao princípio de ação combinada dos materiais (Callister,2008).

Grande parte dos materiais compósitos são formados apenas por duas fases: matriz e a fase dispersa.

A fase denominada matriz é contínua e envolve a outra fase dispersa. Esta fase pode ser constituída de materiais metálicos, poliméricos ou cerâmicos.

Os materiais compósitos de matriz metálica utilizam uma classe de metais dúcteis como, por exemplo, as ligas de alumínio, magnésio, titânio e cobre. Estes compósitos podem ser utilizados em temperaturas mais elevadas que o metal base, além disso, dependendo do tipo de reforço utilizado, podem haver melhorias em propriedades como rigidez e resistência específica, resistência a abrasão e a fluência, condutividade térmica, estabilidade dimensional entre outras. Os materiais compósitos de matriz metálica têm sido aplicados em diversos ramos da indústria. O setor automotivo, por exemplo passou a produzir alguns dos componentes de seus motores com compósitos de matriz metálica constituído de uma liga de alumínio reforçada com fibras de carbono e óxido de alumínio, o resultado desta combinação é um material mais leve, com excelentes propriedades de resistência ao desgaste e distorção térmica. A indústria

aeroespacial também utiliza compostos de matriz metálica como a liga de alumínio reforçada com fibras contínuas de grafita utilizada para a construção de partes do telescópio Hubble (Callister, 2008; Su, et al., 2014).

Os materiais cerâmicos são altamente resistentes a oxidação e a degradação em temperaturas elevadas, porém apresentam baixos valores de tenacidade à fratura. Os compósitos de matriz cerâmica recebem reforços de outros materiais cerâmicos sob a forma de partículas, fibras ou whiskers de um segundo material cerâmico. A fabricação deste tipo de compósito pode se dar por prensagem a quente ou mesmo por sinterização a partir de uma fase líquida. (Callister, 2008; Longbiao, 2016).

Os compósitos de matriz polimérica são os mais utilizados hoje em dia. devido a facilidade de fabricação, baixo custo de formulação e alta versatilidade de aplicações (Callister, 2008)

A fase dispersa pode ser formada por lamelas, partículas ou fibras conforme FIG. 4 (Hussain et al., 2006).

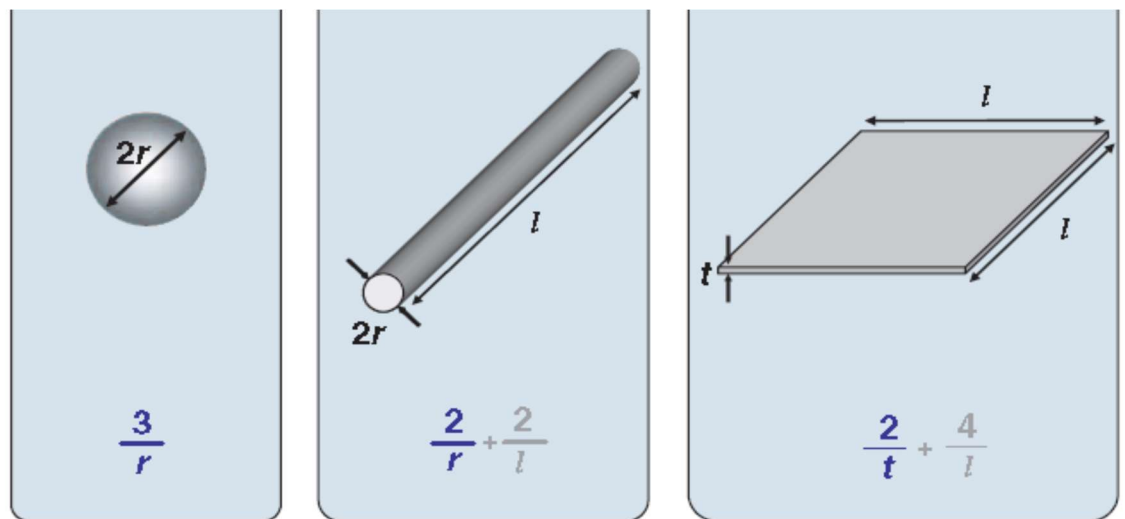


FIGURA 4 – Geometria e área superficial das principais partículas (fonte: Hussain et al., 2006)

A geometria e a área superficial da fase dispersa estão diretamente relacionadas a forma como esta será envolta pela matriz.

3.5 Compósitos Polímero/argila

Em meados dos anos 80, visando a redução de peso dos automóveis e o desenvolvimento de materiais com melhor desempenho, o instituto Toyota de tecnologia iniciou suas pesquisas com nano compósitos e, em 1993, apresentou ao mundo o primeiro nanocompósito, obtido a partir da poliamida 6 e argilas especialmente desenvolvidas para esta aplicação. A primeira aplicação que a Toyota fez deste tipo de tecnologia foi na produção de suas correrias dentadas, o material continha apenas 4,2 % de sua massa em argilas especiais, porém houve um aumento de 40 % na tensão de ruptura, 68 % no módulo em tração e 126 % no módulo em flexão. O sucesso obtido pela Toyota nesta aplicação chamou atenção da comunidade acadêmica, industrial e governamental para esta linha de pesquisa e, desde então estes materiais não deixaram de ser pesquisados (Anadão, 2012).

O trabalho de Gianelis et al. (1993) apresenta um estudo sobre a intercalação de cadeias poliméricas em galerias de argilas organofílicas através do aquecimento do sistema polímero argila sem a necessidade de utilização de solventes orgânicos.

Por apresentarem uma de suas dimensões em escala manométrica (< 100 nm) as argilas possuem uma grande área superficial, o que favorece grandes interações com a fase matriz mesmo que estas cargas sejam incorporadas em pequenas quantidades (Ferreira et al., 2014).

As principais argilas utilizadas neste tipo de nanocompósito são as argilas da família das esmectita, como a saponita, a hectonita e a montmorilonita. (Barbosa et al., 2006).

As propriedades dos compósitos polímero/argila estão diretamente relacionadas com a forma como a matriz polimérica e a argila interagem. Dependendo das forças interfaciais entre os componentes três diferentes morfologias são termodinamicamente aceitas: Nano compósitos intercalados, floculados e esfoliados. (Anadão et al., 2011)

No caso dos nanocompósitos intercalados a incorporação do silicato entre as cadeias poliméricas se dá de forma cristalograficamente regular, intercalando camadas de argila e polímero com distancias variando entre 1 e 4 nm da ordem do comprimento da cadeia polimérica.

Os nanocompósitos floculados são conceitualmente muito próximos aos nano compósitos intercalados, entretanto, neste tipo de material as camadas de argila estão algumas vezes floculadas pela interação entre os grupos hidroxila e silicato.

Os nanocompósitos esfoliados, ou delaminados, as camadas de argila estão aleatoriamente separadas ao longo da matriz polimérica.

A FIG. 5 abaixo apresenta as três diferentes morfologias são termodinamicamente aceitas para os compósitos polímero/argila

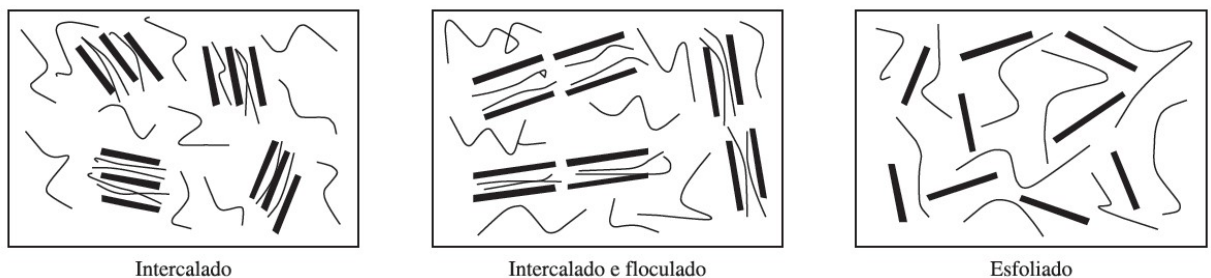


FIGURA 5 - Morfologias para os compósitos polímero argila (fonte: Anadão et al., 2011)

3.6 Argilas Organofílicas

As primeiras utilizações de argilas remetem ao princípio da civilização, naquela época os homens a utilizavam para auxiliar a satisfazer as suas necessidades de alimentação, habitação, vestuário e estética. As argilas fazem parte de quase todos os tipos de solo e também podem ser encontradas no estado puro em depósitos minerais (Valenzuela Díaz, 1994).

Argilas são rochas finamente divididas constituídas essencialmente por argilominerais, materiais orgânicos e outras impurezas, naturalmente possuem forma lamelar ou fibrosa decorrente da estrutura cristalina presente em seus argilominerais. (Souza Santos, 1992)

As argilas mais utilizadas como reforço em polímeros são as bentonitas. O termo bentonita, segundo a literatura, foi pela primeira vez aplicado a um tipo de argila plástica e coloidal de uma rocha descoberta em Fort Benton, Wyoming-EUA. Embora, originalmente, o termo bentonita se referisse à rocha argilosa descoberta, atualmente designa argila constituída principalmente do argilomineral montmorilonita. Este argilomineral faz parte do grupo esmectita, uma

família de argilas com propriedades semelhantes. O termo bentonita também é usado para designar um produto com alto teor de esmectita. (Luz e Lins, 2008)

A montmorilonita é o argilomineral mais abundante do grupo das esmectitas, cuja fórmula química geral é dada pela $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$. Possui partículas de tamanhos que podem variar de 2 μm a tamanhos bastante pequenos como 0,1 μm em diâmetro, com tamanho médio de 0,5 μm e formato de placas ou lâminas. Pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as folhas. As folhas apresentam continuidade nas direções dos eixos a e b e geralmente possuem orientação aproximadamente paralela nos planos (001) dos cristais, o que confere a estrutura laminada. As placas da montmorilonita apresentam perfis irregulares, são muito finas, tem tendência a se agregarem no processo de secagem, e apresentam boa capacidade de delaminação quando colocada em contato com a água. O diâmetro é de aproximadamente 100 nm, a espessura pode chegar até 1 nm e as dimensões laterais podem variar de 30 nm a várias micra, o que resulta em uma elevada razão de aspecto, podendo chegar a aproximadamente 1000. O empilhamento dessas placas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de van der Waals, e entre essas placas, existem lacunas denominadas de galerias ou camadas intermediárias ou interlamelares nas quais residem cátions trocáveis como Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ , fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado, como por exemplo, Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} , ou Mg^{2+} por Li^+ (Silva e Ferreira, 2008).

A modificação superficial de argilas é uma área que tem recebido bastante atenção porque permite ampliar os horizontes de aplicação das argilas, sendo seu principal foco direcionado à ciência dos materiais, cujo objetivo é a obtenção de argilas organofílicas para aplicação em nanocompósitos poliméricos (Paiva et al., 2008).

A organofilização das argilas pode ser obtida através de reações de troca iônica. A primeira etapa para a organofilização é a substituição dos cátions presentes entre as lamelas de argila por cátions de sódio. Íons com valência igual

a dois ou superiores restringem o inchamento pela água. Os íons álcali formam hidretos que são essenciais para o inchamento em água, além disto os cátions podem ser facilmente substituídos por moléculas carregadas, como cátions surfactantes do grupo alquil amônio (Anadão, 2012).

Os surfactantes do grupo alquilamônio apresentam a fórmula geral $[(CH_3)_3NR]^+$, onde R representa um grupo de hidrocarbonetos de cadeia longa ligados a um átomo de nitrogênio, responsável pela carga positiva da molécula. A FIG. 6 abaixo apresenta sais comumente utilizados o Dodigen® (cloreto de alquila dimetil benzil amônio – FIG. 6 a), o Praepagen® (cloreto de estearil dimetil amônio – FIG. 6 b) e o Genamin® (cloreto de cetil trimetil amônio – FIG. 6 c), e o Cetremide® (brometo de cetil trimetil amônio – FIG. 6D).

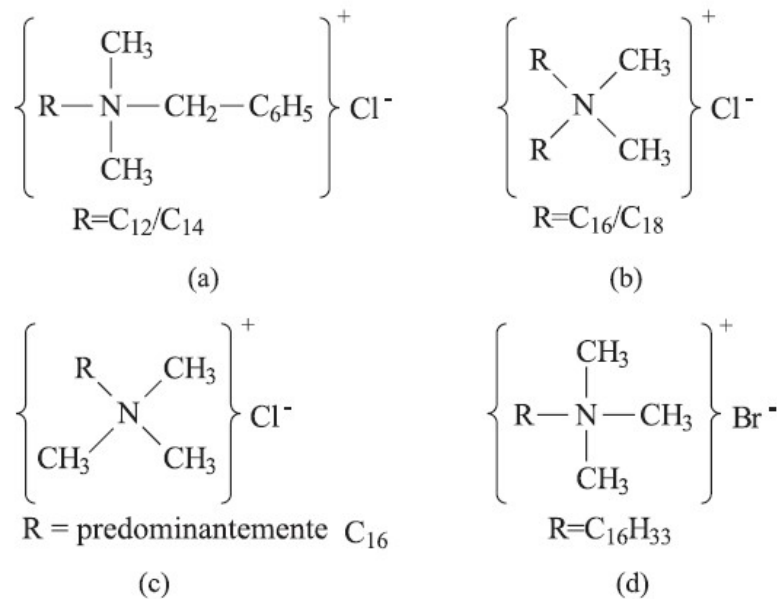


FIGURA 6 - Sais comumente utilizados para a preparação de argilas organofílicas (fonte: Barbosa, 2006)

A segunda etapa para a obtenção de argilas organofílicas é a substituição dos cátions álcalis presentes nas argilas inchadas em água, pelos surfactantes do tipo alquilamônio. A cabeça catiônica destes cátions substitui os íons álcali na superfície das lamelas, enquanto que o rabo orgânico fica distante da superfície alterando a característica das argilas de hidrofílica para organofílica.

A FIG. 7 abaixo apresenta a representação esquemática do processo de obtenção das argilas organofílicas.

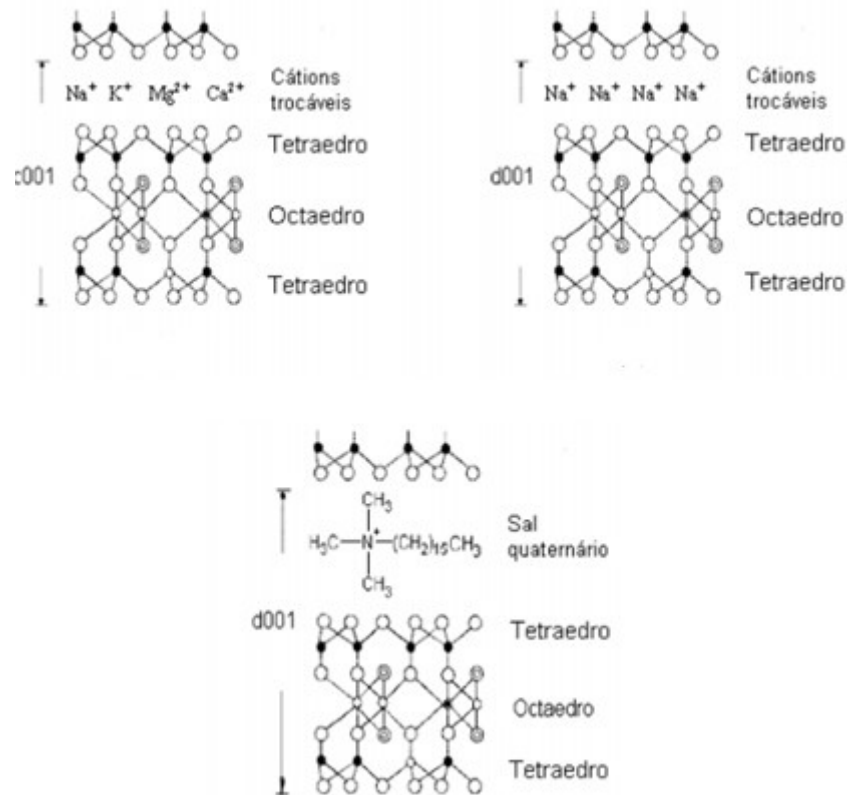
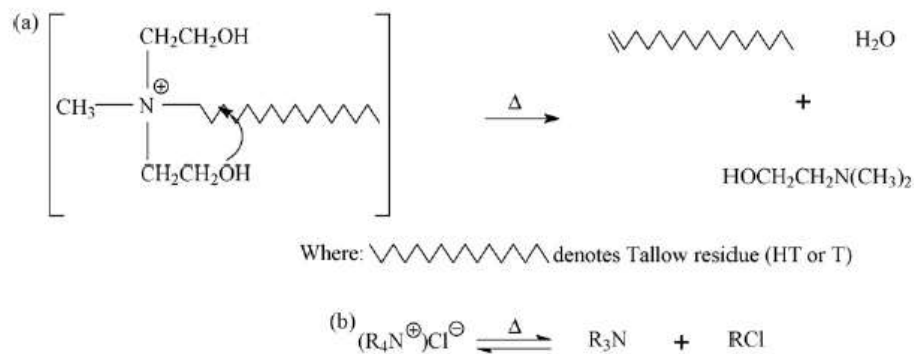


FIGURA 7 - Obtenção das argilas organofílicas (fonte: Cavalcanti *et al.*, 2010)

Outros surfactantes não iônicos como álcoois lineares etoxilados, aminas, anidridos maleicos e biomoléculas também são empregados no preparo de argilas, porém são direcionados a outras aplicações como a remediação de solos (Anadão, 2012).

Conforme Cervantes *et al.* (2007) a decomposição dos sais quaternários de amônio empregados para a modificação das argilas, inclusive dos sais com base em cloreto de cetrimônio, como o utilizado neste trabalho para a organofilização da argila Branca de Cubati, obedecem à decomposição de Hofmann. A FIG. 8 apresenta o mecanicismo simplificado para a decomposição dos sais quaternários de amônio.



Scheme 1. Schematic representation of (a) Hoffmann elimination reaction; (b) SN_2 nucleophilic substitution reaction.

FIGURA 8 - Mecanicismo simplificado para a decomposição dos sais quaternários de amônio (fonte: Cervantes,2007)

3.7 Radiação Ionizante

A radiação ionizante é um método que pode ser utilizado para a modificação de polímeros, fibras e outras macromoléculas. A radiação ionizante pode provocar uma série de modificações na estrutura física e química dos polímeros.

As modificações na estrutura química dos materiais são resultado da quebra das ligações das cadeias poliméricas em virtude da energia recebida através da radiação ionizante. A quebra destas cadeias leva a formação de radicais livres, a formação de ligações químicas entre diferentes moléculas (reticulação); e a formação de instaurações e produtos voláteis (RATNAM, 2015).

Estudos mostraram que a melhoria das propriedades dos materiais por irradiação é o resultado dos processos de reticulação e degradação, que ocorrem simultaneamente durante a irradiação e da compatibilização e estabilização da morfologia do material. A predominância do processo de reticulação sobre o processo de degradação depende da estrutura do polímero e das características da radiação ionizante empregada. (SATTIA et al., 2015).

Entre as vantagens de se utilizar radiação ionizante para a modificação de materiais poliméricos pode-se citar:

- O processo pode ser realizado à temperatura ambiente, sem a utilização de iniciadores químicos;
- As reações são livres de solventes e, portanto, não poluentes (Ratnam, et al., 2015).

Polímeros com características polares quando adicionados a uma matriz polimérica apolar tendem a formar uma interface, uma das alternativas para melhorar a compatibilidade deste tipo de sistema é a indução de ligações cruzadas entre os componentes. (Zhi et al., 1998).

Estudos mostram que o sistema estireno-acrilonitrila quando submetido a radiação ionizante apresenta a formação de radicais livres e conseqüentemente uma forte tendência a formação de ligações cruzadas (Radhi, et al., 2012).

Sistemas de compósitos envolvendo ABS e resina epóxi foram estudados e os resultados de algumas propriedades mecânicas, como resistência a tração e dureza, obtidas quando o compósito foi submetido a radiação ionizante são consideravelmente superiores ao material não irradiado (Tsuchikura et al., 2013).

Borrachas nitrílicas e estirênicas, quando submetidas a doses de radiação da ordem de 40 KGy já apresentam uma forte tendência a reticulação (Noriman e Ismail , 2011).

3.8 Ensaio de resistência a tração

Os ensaios de tração avaliam as propriedades mecânicas dos polímeros através da tração monitorada de um corpo de prova, obtendo-se como leitura a tensão aplicada e a deformação ocasionada no mesmo momento.

A partir dos resultados obtidos nos ensaios de tração, podem-se calcular os seguintes parâmetros: módulo de elasticidade, tensão e deformação na força máxima, tensão e deformação na ruptura.

A tensão nominal (σ_t) é definida como sendo a razão entre a força de tração (F) e a área da seção transversal inicial do corpo de prova (A_0), conforme expresso na equação 1

$$\sigma_t = \frac{F}{A_0} \quad \text{Eq. 1}$$

A deformação nominal (ϵ) é definida como sendo a razão entre o incremento do comprimento do corpo de prova ($L-L_0$) e o comprimento inicial do corpo de prova (L_0), sendo expressa pela equação 2.

$$\epsilon = \frac{(L-L_0)}{L_0} \quad \text{Eq. 2}$$

O módulo de elasticidade (E) é definido como sendo a razão entre a tensão nominal (σ_t) e a deformação (ϵ) correspondente, conforme expresso pela equação 3.

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad \text{Eq. 3}$$

3.9 Ensaio de resistência à flexão

O ensaio de determinação das propriedades de flexão consiste em um sistema de carregamento de força de três pontos, isto é, o corpo-de-prova permanece apoiado sobre dois pontos enquanto uma carga é aplicada no centro do corpo-de-prova (terceiro ponto) conforme apresentado por Brown na FIG. 9.

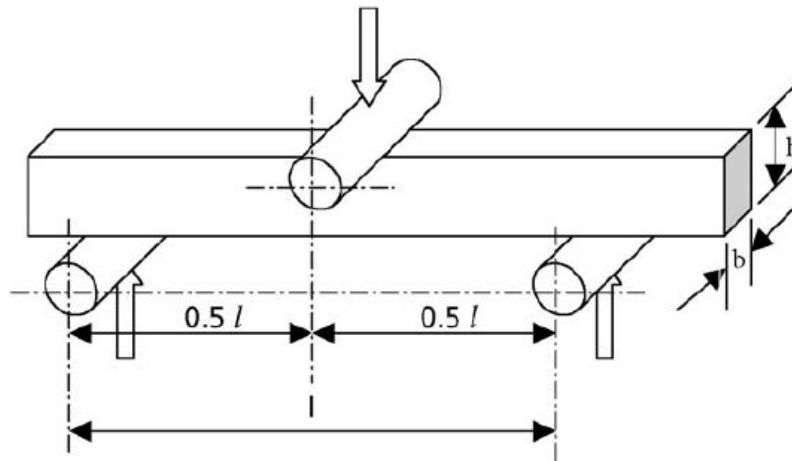


FIGURA 9 – Representação esquemática do ensaio de flexão
(fonte: Brown, 2002)

3.10 Ensaio de resistência ao impacto Izod

Devido a sua natureza visco elástica os materiais poliméricos apresentam um comportamento mecânico extremamente sensível a taxas de deformação. Os testes de impacto proporcionam solicitações mecânicas extremas para os materiais poliméricos, ou seja, estes materiais são submetidos a tensões elevadas em um espaço de tempo muito curto.

A resistência ao impacto de um material depende de uma série de fatores dentre eles a temperatura de realização do ensaio, velocidade do impacto durante o teste, sensibilidade aos entalhes padronizados, força recebida pelo

corpo de prova, geometria e condições de confecção do corpo de prova entre outros.

Grande parte dos ensaios de impacto são realizados em corpos de prova com entalhe, o objetivo de se utilizar este tipo de corpo de prova é simular o processo de ruptura de um material que apresente um defeito oriundo de sua constituição química ou de seu processo de fabricação. (Canevarolo, 2012)

Os ensaios de impacto realizados através de uma máquina de impacto pendular podem ser modelados, de uma maneira simplificada, através de uma massa presa a extremidade de um pendulo simples, que atinge um corpo de prova em um local predeterminado conforme FIG. 10

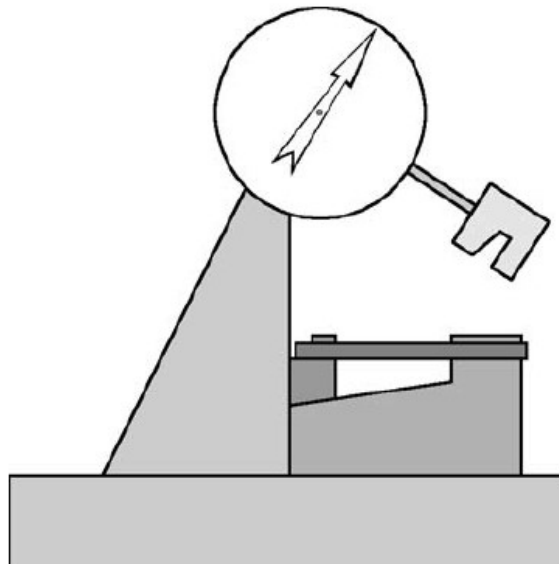


FIGURA 10 - Diagrama simplificado de uma máquina de ensaios de impacto (fonte: Brown, 2002)

A energia de impacto necessária para romper um corpo de prova pode ser calculada conforme a equação 4 abaixo

$$\frac{1}{2}mv^2 = mg(h_0 - y) \quad \text{Eq. 4}$$

Na equação 4 o lado direito representa a perda de energia potência do martelo após romper o corpo de prova ao atingir a posição de repouso. Nesta equação **m** representa a massa do pendulo, **v** a velocidade máxima do martelo, **g**

o valor da aceleração da gravidade e y a altura do martelo após romper o corpo de prova.

O ensaio de impacto Izod é um ensaio de impacto que utiliza uma máquina pendular utilizando um corpo de prova com entalhe, conforme FIG. 11

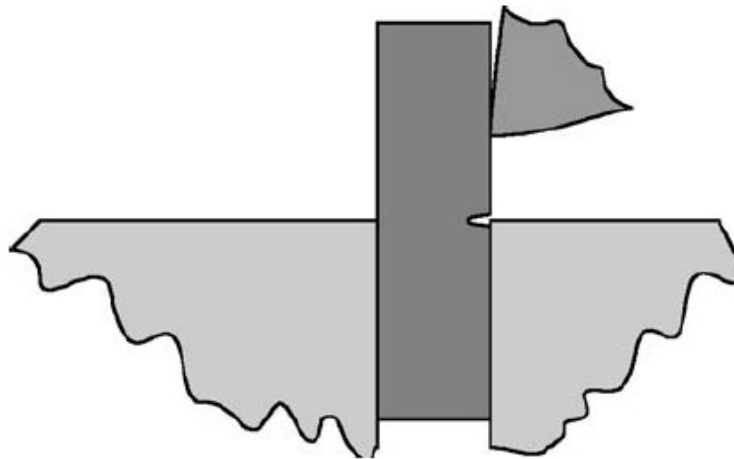


FIGURA 11 - Ensaio de impacto Izod (fonte: Brown, 2002)

3.11 Análise de difração de raios X

A técnica de difração de raios X é uma das técnicas mais utilizadas para a caracterização de argilas, pois permite quantificar o espaçamento basal (d_{001}) entre as lamelas das argilas. (Paiva et al., 2008)

Um feixe de raios X incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é d . O ângulo de incidência é θ . Os feixes refletidos por dois planos subsequentes apresentarão o fenômeno da difração, conforme esquema representado na FIG. 12.

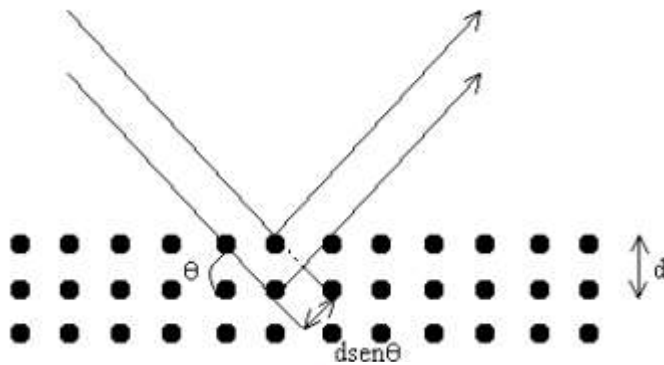


FIGURA 12 – Difração de Raios X (fonte: Física Moderna, 2016)

A equação 5 representa lei de Bragg

$$n\lambda = 2 d \text{ sen } \theta \quad \text{Eq. 5}$$

Na equação 5 n representa a ordem de difração, λ o comprimento de onda da radiação incidente, d a distância interlamelar e θ o ângulo de difração.

3.12 Ensaio de temperatura de distorção térmica

O ensaio de temperatura de distorção térmica (HDT) é um dos dois métodos utilizados para medir a temperatura de amolecimento dos materiais poliméricos. Este ensaio é normatizado pela ASTM 648 e consiste em determinar a temperatura na qual um corpo de prova padronizado deforma em 0,24 mm, submetido a aquecimento a uma taxa constante de $0,2 \pm 0,2$ °C por minuto e a uma carga de 0,455 MPa ou 1,82 MPa. A FIG. 13 apresenta o esquema de um equipamento utilizado para testes de HDT. (Canevarolo, 2006)

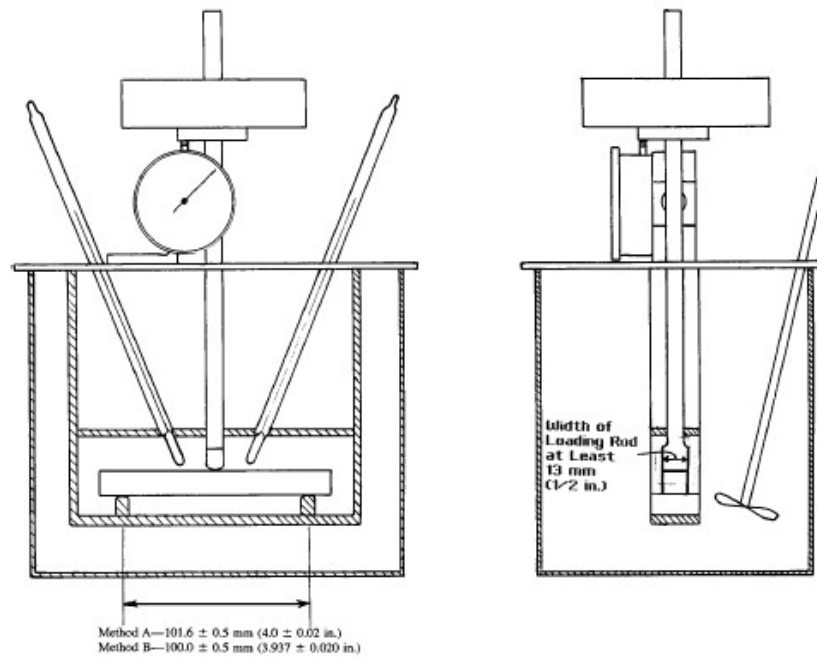


FIGURA 13 - Equipamento para teste de HDT (fonte: ASTM D 648, 2001)

3.13 Ensaio do ponto de amolecimento Vicat

O ponto de amolecimento Vicat é o segundo método utilizado para a medição do ponto de amolecimento de materiais poliméricos. Este ensaio é normatizado pela ASTM 1525. O ensaio consiste em determinar a temperatura na qual uma agulha de ponta plana com 1mm² de área, penetra um corpo de prova padronizado a uma profundidade de 1mm, sujeita a uma carga constante e pré-determinada. A FIG. 14 apresenta o esquema de um equipamento para o teste de amolecimento Vicat. (Canevarolo, 2006)

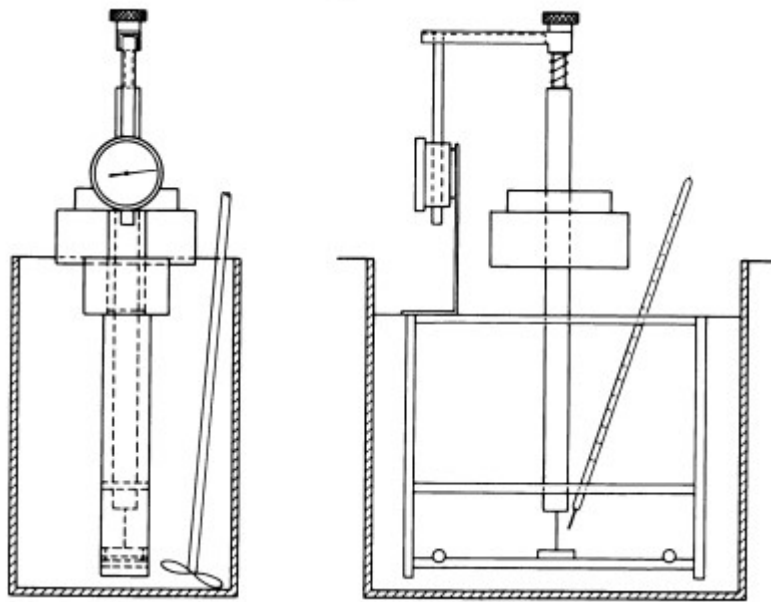


FIGURA 14 - Equipamento para determinação do ponto de amolecimento Vicat (fonte: ASTM 1525, 2000)

3.14. Análises por termogravimetria

A análise por termogravimetria se baseia no estudo da variação de massa de uma amostra resultante de uma transformação física ou química em função do tempo ou da temperatura. Os resultados deste tipo de análise são as curvas de variação de massa versus temperatura, chamadas de curvas termogravimétricas, e suas derivadas, estas curvas apresentam informações sobre estabilidade térmica e composição da amostra. (Canevarolo, 2006).

A FIG. 15 apresenta modelos de curvas TG (termogravimetria) e DTG (termogravimetria derivada).

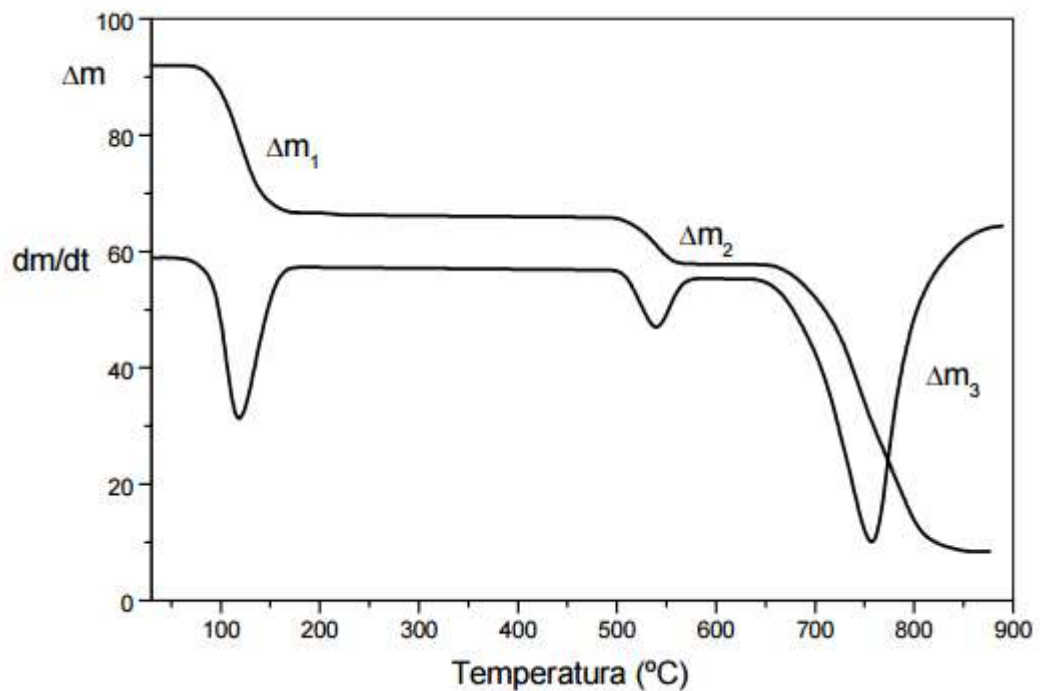


FIGURA 15 - Curvas TG e DTG (fonte: Ionashiro, 2004)

A FIG. 16 mostra os componentes básicos para os equipamentos de análises por termogravimetria.

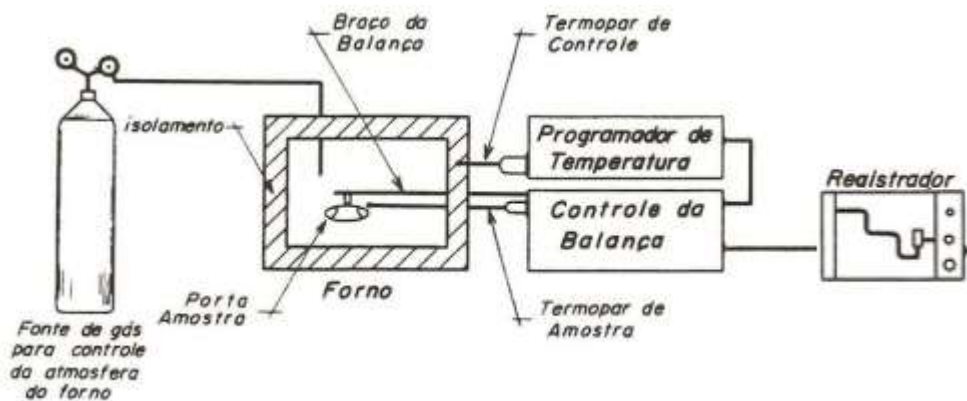


FIGURA 16 - Componentes básicos da TG (fonte: Denari e Cavalheiro, 2012)

3.15 Fração Sol Gel

Este ensaio visa determinar a fração solúvel de uma amostra em um solvente padrão, desta maneira pode-se verificar a fração da amostra que sofreu reticulação.

A fração Gel pode ser calculada através da razão entre a diferença entre a massa inicial da amostra e sua massa final e a massa inicial da amostra, como expresso pela equação 6.

$$F_g = \frac{(ma_0 - ma_f)}{ma_0} \quad \text{Eq. 6}$$

A fração solúvel pode ser calculada de ser calculada conforme a equação 7

$$F_s = 1 - F_g \quad \text{Eq. 7}$$

3.16 Análise de microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG)

O microscópio de varredura eletrônica utiliza a interação de elétrons com a amostra, basicamente elétrons primários, emitidos por uma fonte de elétrons contida no equipamento, interagem com a amostra e os mesmos elétrons, ou elétrons provenientes desta interação, são captados pelos detectores do equipamento para a formação da imagem. A determinação da ampliação da imagem é simples, uma vez que não estão envolvidas lentes. (Canevarolo, 2012).

Este tipo de equipamento pode ser dividido em duas partes: coluna e a câmara de amostras. A coluna trabalha mantida sob vácuo e contém em sua parte superior um canhão de elétrons, abaixo deste canhão existem lentes magnéticas que são responsáveis por formar um fino feixe de elétrons que incidem sobre a amostra. A fonte mais comum para elétrons é um filamento de tungstênio aquecido a 270K. A FIG. 17 apresenta uma representação esquemática do microscópio MEV.

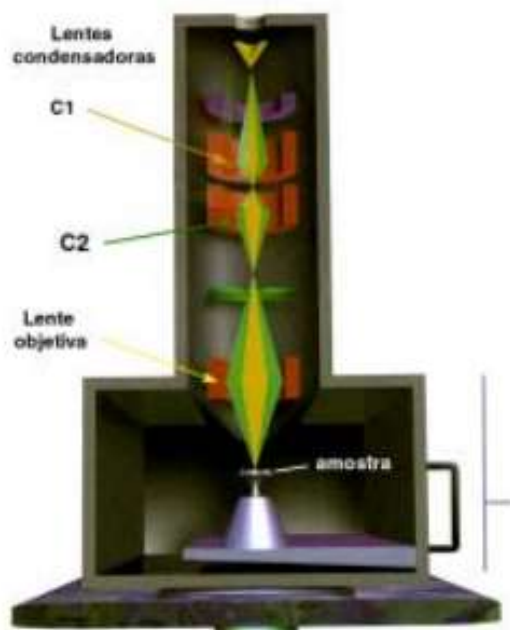


FIGURA 17 - Representação esquemática do MEV (fonte: Tschiptschin, 2013)

Os microscópios eletrônicos de varredura que utilizam emissão de campo (field emission electron gun) são denominados FEG-MEV e produzem imagens com resolução muito superiores, pois produzem feixe de elétrons com alta corrente.

3.17 Análise de Variância

Conforme Montgomery e Runger (2012) a análise de variância (ANOVA) é uma ferramenta que permite determinar se há diferenças entre as médias de um determinado conjunto de dados.

A TAB. 1 mostra o resumo dos cálculos estatísticos realizados para a análise variância

TABELA 1 – Tabela Resumo ANOVA

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de liberdade	Média Quadrática	F
Tratamentos	$SQ_{\text{tratamentos}}$	$a - 1$	$MQ_{\text{tratamentos}}$	$\frac{MQ_{\text{tratamentos}}}{MQ_{\text{erro}}}$
Erros	SQ_{erros}	$a(n - 1)$	MQ_{erro}	
Total	SQ_{total}	$an - 1$		

Uma vez calculado o valor F para o conjunto de dados estudados, este deve ser comparado com os valores tabelados. Caso o valor obtido seja inferior ao valor tabelado, considera-se que não há diferença significativa entre as médias, caso o valor seja superior ao valor F tabelado, considera-se que há diferença em pelo menos uma das médias avaliadas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

- Copolímero de estireno acrilonitrila (SAN), de alto fluxo, sem aditivos, nome comercial Kibsan 117C da Chi Mei Corporation.
- Terpolímero acrilonitrila butadieno estireno, ABS MP-0670, de uso geral, sem aditivos da Samsung SDI Chemical.
- Argila Cloisite Na® da BYK Additives & Instruments
- Argila denominada Branca de Cubati proveniente da região do município de Cubati, PB.
- Carbonato de sódio PA, com pureza de 99 % da Lafan Química Fina Ltda.,
- Sal quaternário de cloreto de cetrimônio, nome comercial Sunquart CT-50, da Polytechno Indústrias Químicas Ltda.

4.2 Organofilização da argila Branca de Cubati

Como os polímeros são, em geral, organofílicos, faz-se necessário a modificação superficial da argila com surfactantes catiônicos, afim de que ocorra a substituição dos cátions trocáveis o que torna a argila organofílica, além de proporcionar a expansão entre as lamelas da argila, facilitando a incorporação das cadeias poliméricas (Delben, et al., 2008).

O processo utilizado para a organofilização da argila banca de Cubati foi baseado na metodologia proposta por Valenzuela (1994) e é representado pela FIG.18 abaixo:

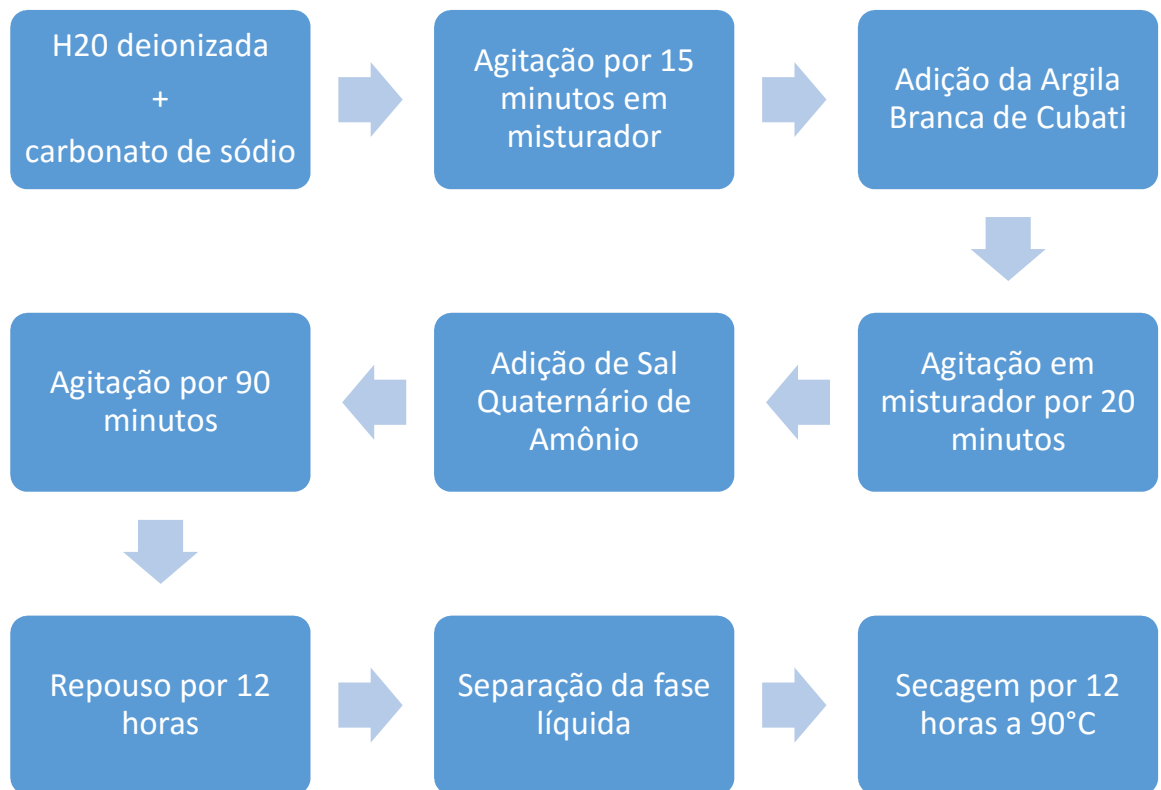


FIGURA 18 - Representação esquemática do processo de organofilização da argila (fonte: Autor)

A FIG.19 mostra o misturador Turex utilizado para o processo de organofilização, a FIG.20 mostra o sistema após repouso de 12 horas e a FIG. 21 a argila durante processo de secagem.



FIGURA 19 – Misturador Turex (fonte: Autor).



FIGURA 20 – Sistema Após repouso de 12 horas (fonte: Autor).



FIGURA 21 – Secagem da argila em estufa (fonte: Autor).

4.3 Preparação dos concentrados

As formulações contendo as argilas Branca de Cubati e Cloisite Na® foram preparadas a uma concentração de 30% em peso adicionadas ao estireno acrilonitrila (SAN).

Conforme estudos de Patiño-Soto et al. (2007) as partículas das argilas montmorilonitas apresentam melhor dispersão na matriz polimérica ABS quando são utilizadas variações de ABS com altos teores de acrilonitrila, isto devido a maior polaridade deste grupo em relação ao butadieno e o poliestireno, por este motivo o SAN foi escolhido como veículo dos concentrados de argilas.

Para a preparação dos concentrados foi utilizada uma extrusora dupla rosca corrotante e interpenetrante, marca Coperion ZSK18, conforme FIG. 22 abaixo, razão L/D 48, com o seguinte perfil de temperatura do funil para a saída da matriz: 170°C – 180°C – 190°C – 200°C – 210°C, utilizando-se uma rotação de 650 rpm (cerca de 60% da capacidade máxima do motor da máquina).



FIGURA 22 – Extrusora Coperion ZSK18 (fonte: Autor).

O material extrusado foi resfriado com água, granulado e identificado. A FIG. 23 mostra o diagrama de blocos para a preparação dos concentrados.

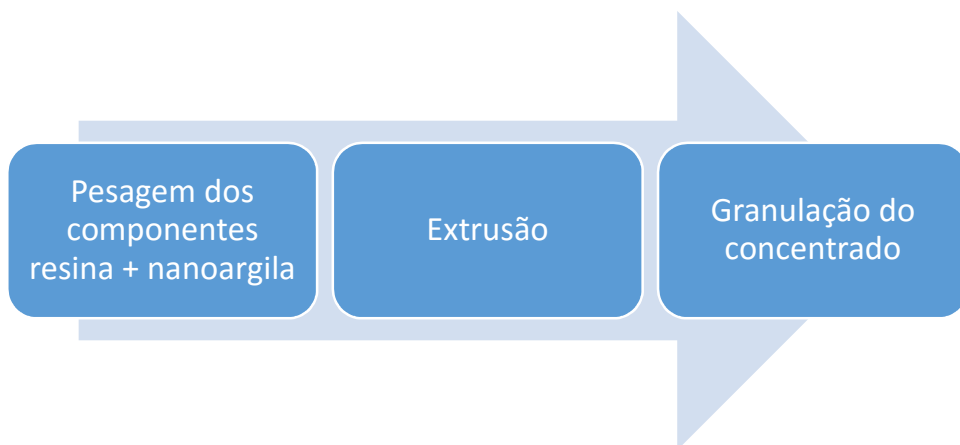


FIGURA 23 – Diagrama de blocos para a preparação dos concentrados (fonte: Autor).

A FIG.24 mostra os concentrados das argilas Cloisite Na® e Branca de Cubati.



FIGURA 24 – Concentrados das argilas Cloisite Na® e Branca de Cubati (fonte: Autor)

4.4 Preparação dos compósitos

Os compósitos foram preparados pela mistura dos concentrados SAN/Cloisite Na® e SAN/Branca de Cubati, preparados no item anterior, com a resina ABS conforme mostrado na TAB.2

TABELA 2 - Formulações para os compósitos

Formulação	ABS (%, em massa)	Argila Branca de Cubati (% em massa)	Argila Cloisite Na® (% em massa)	SAN (%, em massa)
ABS	100,0	0,0	0,0	0,0
ABS/Branca de Cubati 1 %	97,0	1,0	0,0	2,0
ABS/Branca de Cubati 3 %	90,0	3,0	0,0	7,0
ABS/Branca de Cubati 5 %	83,8	5,0	0,0	11,2
ABS/Cloisite 1 %	97,0	0,0	1,0	2,0
ABS/Cloisite 3 %	90,0	0,0	3,0	7,0
ABS/Cloisite 5 %	83,8	0,0	5,0	11,2

As formulações preparadas de acordo com a TAB. 3 foram alimentadas ao funil de alimentação da injetora Dr. Boy, modelo E35, conforme FIG. 25, para a confecção dos corpos de prova utilizando-se o seguinte perfil de temperatura do funil para o canhão: 180 °C – 200°C – 210°C – 220°C – 230°C.



FIGURA 25 – Concentrados das argilas Cloisite Na® e Branca de Cubati (fonte: Autor).

As etapas de extrusão e injeção foram realizadas nos laboratórios de aplicação da Empresa Cromex S.A.

4.5 Irradiação dos compósitos

Parte das amostras dos compósitos foram submetidas à irradiação por feixe de elétrons, no acelerador de elétrons modelo “Dynamitron II” pertencente ao CTR-IPEN/CNEN-SP. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, na presença de ar, dose de radiação de 600 kGy, energia de 1,34 MeV, corrente de feixe de 5,26 mA e uma taxa de dose de 22,42kGy/s.

Para determinação da dose de radiação utilizada neste trabalho foi realizado um estudo prévio submetendo o ABS utilizado a doses de 400, 500, 600, 700 e 800 KGy e a propriedade de resistência a tração foi avaliada e foi verificado que os melhores resultados foram obtidos nas doses de 600, 700 e 800 KGy, porém nas doses de 700 e 800 KGy os corpos de prova se deformavam e

se tornavam mais rígidos em relação as doses inferiores, por isso, para este trabalho foi escolhida a dose de 600 KGy.

4.6 Caracterização

Os compósitos foram caracterizados mediante ensaios de resistência à tração, ensaios de resistência à flexão, resistência ao impacto, determinação da temperatura de distorção térmica (HDT) e determinação do ponto de amolecimento Vicat. Estes ensaios foram realizados nos laboratórios de aplicação da empresa Cromex S.A. As argilas e os compósitos foram caracterizadas por meio de análises termogravimétricas (TG), difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG). A difração de raios X (DRX) das amostras de argilas, do ABS puro e ABS reforçado com as argilas foram realizados no Centro de Materiais Avançados (T-CAM) da Universidade Tuskegee (Tuskegee, Alabama, EUA), através do convenio assinado entre a Universidade Tuskegee e o IPEN. Os corpos de prova irradiados foram analisados via por meio do teste de fração sol gel realizado na empresa Viscofan S.A.

4.6.1 Ensaio de resistência à tração

Os ensaios foram realizados segundo a norma AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS D 638-01 (2001), utilizando a máquina universal de ensaios, fabricante EMIC, modelo DL 2000. Neste ensaio foram caracterizados cinco corpos de prova de cada formulação proposta.

4.6.2 Ensaio de resistência à flexão

Os ensaios foram realizados segundo a norma AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS D 790 (2000), flexão em três pontos, utilizando a máquina universal de ensaios, fabricante EMIC, modelo DL 2000 conforme FIG. 26. Neste ensaio foram caracterizados cinco corpos de prova de cada formulação proposta.



FIGURA 26 - Máquina universal de ensaios fabricante EMIC modelo DL 2000
(fonte: Autor)

4.6.3 Ensaio de resistência ao impacto Izod

O ensaio de resistência ao impacto Izod foi realizado nos compósitos a fim de se determinar a resistência ao impacto dos materiais. Os ensaios foram realizados conforme a norma AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS D 256 (2006) e foram realizados utilizando o equipamento do fabricante Instron, modelo CEAST 9050, conforme FIG. 27.

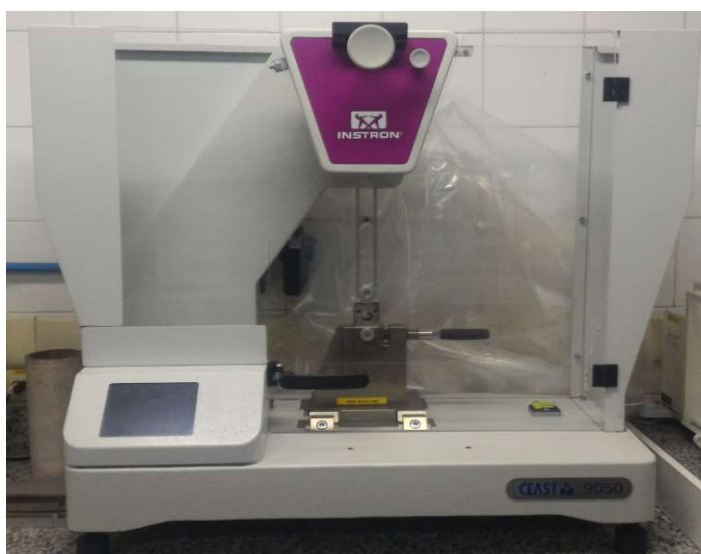


FIGURA 27 - CEAST 9050 (fonte: Autor)

4.6.4 Análise de difração de raios X

Os espectros de difração de raios X dos materiais foram determinados em um difratômetro modelo Rigaku DMAX 2200 com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54$ nm) operado em 40 kV e 40 mA, com 2θ variando entre 2° e 10° .

Os corpos de prova para esta análise foram preparados através da incorporação dos concentrados de Argilas na matriz polimérica ABS através de um moinho adiabático do tipo Draiss.

4.6.5 Ensaio de temperatura de distorção térmica (HDT)

O ensaio para determinação da temperatura de distorção térmica foi realizado conforme a norma AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS D 648 (2001), método A – 1,80 MPa, taxa de aquecimento de 120°C/h ; utilizando equipamento do fabricante INSTRON, modelo CEAST HV3, conforme FIG. 28. Neste ensaio foram caracterizados três corpos de prova de cada formulação proposta.



FIGURA 28 - CEAST HV3 (fonte: Autor)

4.6.6 Ensaio do ponto de amolecimento Vicat

O ensaio para determinação do ponto de amolecimento Vicat foi realizado conforme a norma AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS D 1525-06 (2004), método B – 50 N, taxa de aquecimento: 50 °C/h; utilizando o equipamento do fabricante INSTRON, modelo CEAST HV3.

4.6.7 Análises por termogravimetria (TG)

As análises por termogravimetria foram realizadas no equipamento Mettler Toledo TGA modulo “TGA/SDTA851e” com temperatura inicial de 30 °C elevada a até 600 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min.

4.6.8 Fração Sol-Gel

O ensaio de Fração Sol Gel foi realizado baseando-se na norma AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS D 2765.

Para as análises de fração sol gel foram utilizadas amostras de 300 mg \pm 10 mg para cada formulação dos materiais. As amostras foram envolvidas em malha de aço inoxidável de 500 mesh, a fim de que a amostra não escapasse do sistema e mantidas em contato com o solvente por 12 h contando a partir do ponto de ebulição em extrator Soxlet FIG 29. As amostras foram, em seguida, secas em estufa a 70 °C \pm 2 °C até atingirem massa constante.



FIGURA 29 - Extrator Soxlet (fonte: Autor)

4.6.9 Análise de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)

As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido, recobertas com carbono e analisadas no microscópio JEOL-JSM-6701 F com tensão de aceleração de 1- 30 kV e EDS Thermo-Scientific modelo Noran System Six..

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ensaio de resistência à tração

A FIG.30 apresenta o diagrama tensão versus deformação para os compósitos produzidos com a argila Branca de Cubati não irradiados. Pode-se observar que, quanto maior a quantidade de argila Branca de Cubati incorporada ao ABS, maior é o deslocamento das curvas para a esquerda, indicando um aumento no módulo de elasticidade dos compósitos em relação ao ABS puro.

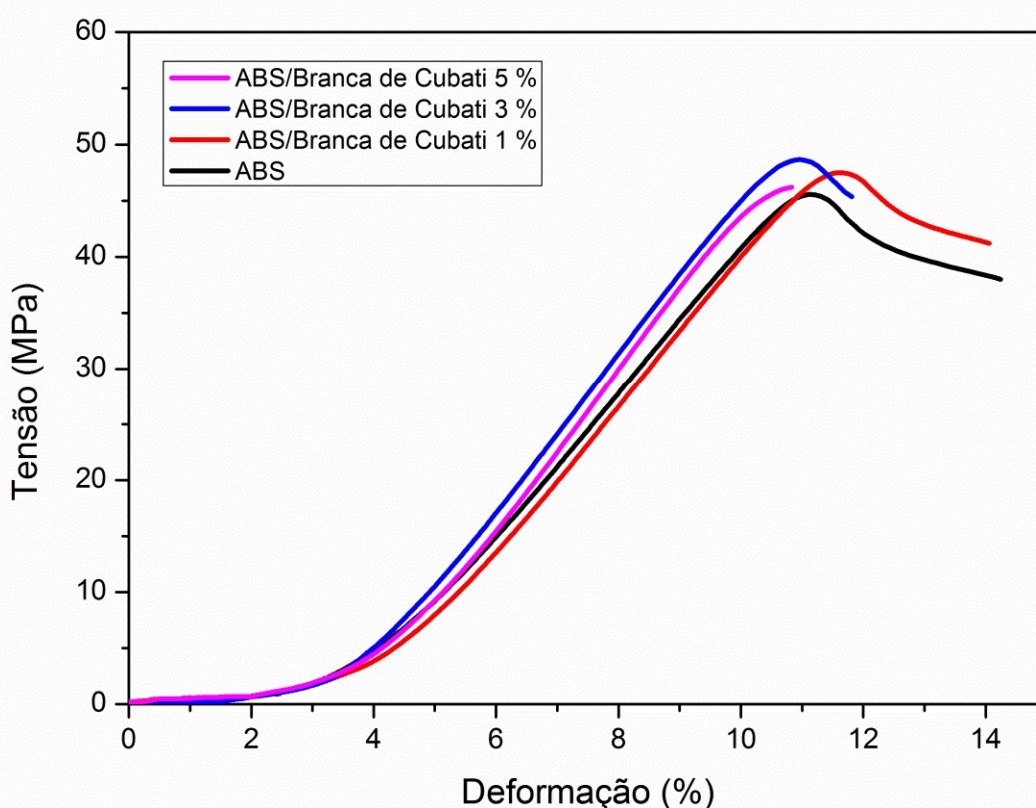


FIGURA 30 – Diagrama tensão versus deformação obtido no ensaio de tração para o ABS e seus compósitos obtidos com a argila Branca de Cubati não irradiados. (fonte: Autor)

A FIG. 31 apresenta o diagrama tensão versus deformação para os compósitos produzidos com a argila Cloisite Na® não irradiados. Observa-se nesta FIG. um comportamento similar ao observado para os compósitos obtidos com a argila Branca de Cubati.

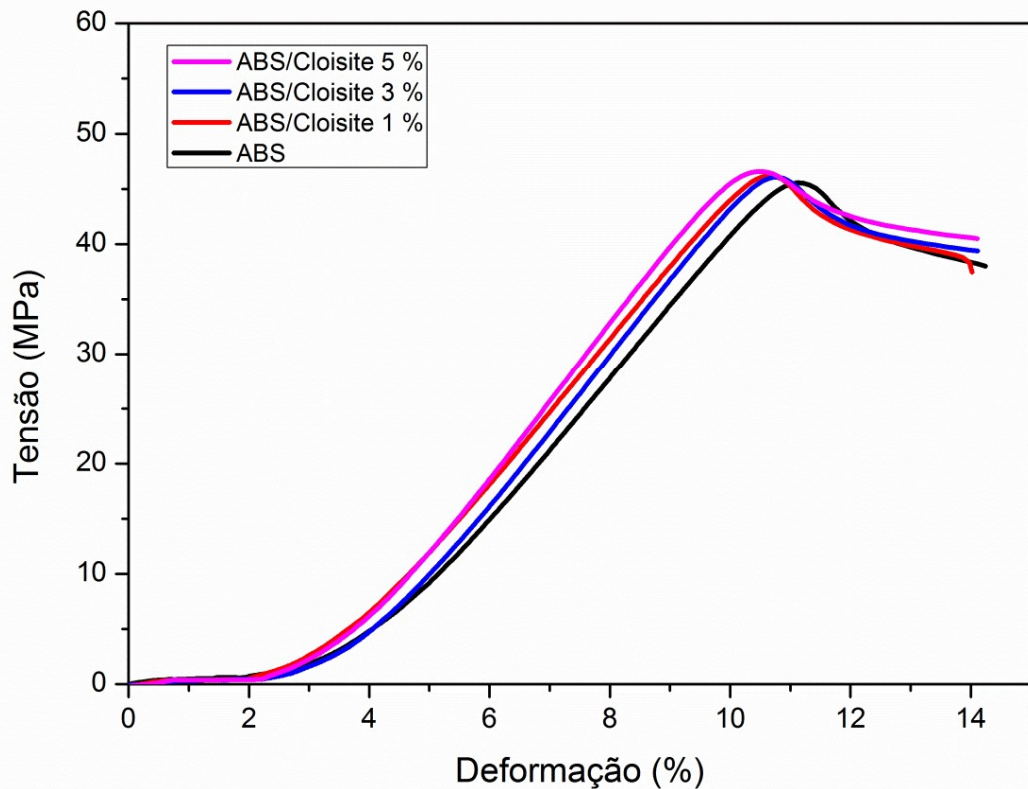


FIGURA 31 – Diagrama tensão versus deformação obtido nos ensaios de tração para as amostras não irradiadas do ABS e seus compósitos obtidos com a argila Cloisite Na®. (fonte: Autor)

Observa-se também na FIG. 31 um aumento na tensão na força máxima e também no ponto de ruptura original do ABS devido incorporação da argila Cloisite Na®, no entanto, os melhores resultados foram observados com os compósitos obtidos com a argila Branca de Cubati, o que sugere que o processo de dispersão desta argila foi superior a Cloisite Na. Estes resultados podem ser explicados pela seguinte preposição de Callister: "*Nos compósitos reforçados com materiais particulados a matriz polimérica transfere parte da tensão recebida para as partículas dispersas, como a presença destas partículas restringe o movimento da matriz em suas vizinhanças, a deformação plástica é reduzida e há um aumento na resistência a tração e na dureza do material*" (Callister, 2008).

A FIG.32 apresenta o diagrama tensão versus deformação para as amostras irradiadas dos compósitos da Argila Branca de Cubati. Observa-se nesta FIG. que, os materiais apresentaram uma fratura frágil quando comparados ao ABS e seus compósitos não irradiados, devido a ação da radiação. Pode-se

observar que a deformação percentual dos compósitos e ABS puro diminuíram e a tensão na força máxima e no ponto de ruptura aumentaram, quando comparados aos materiais não irradiados.

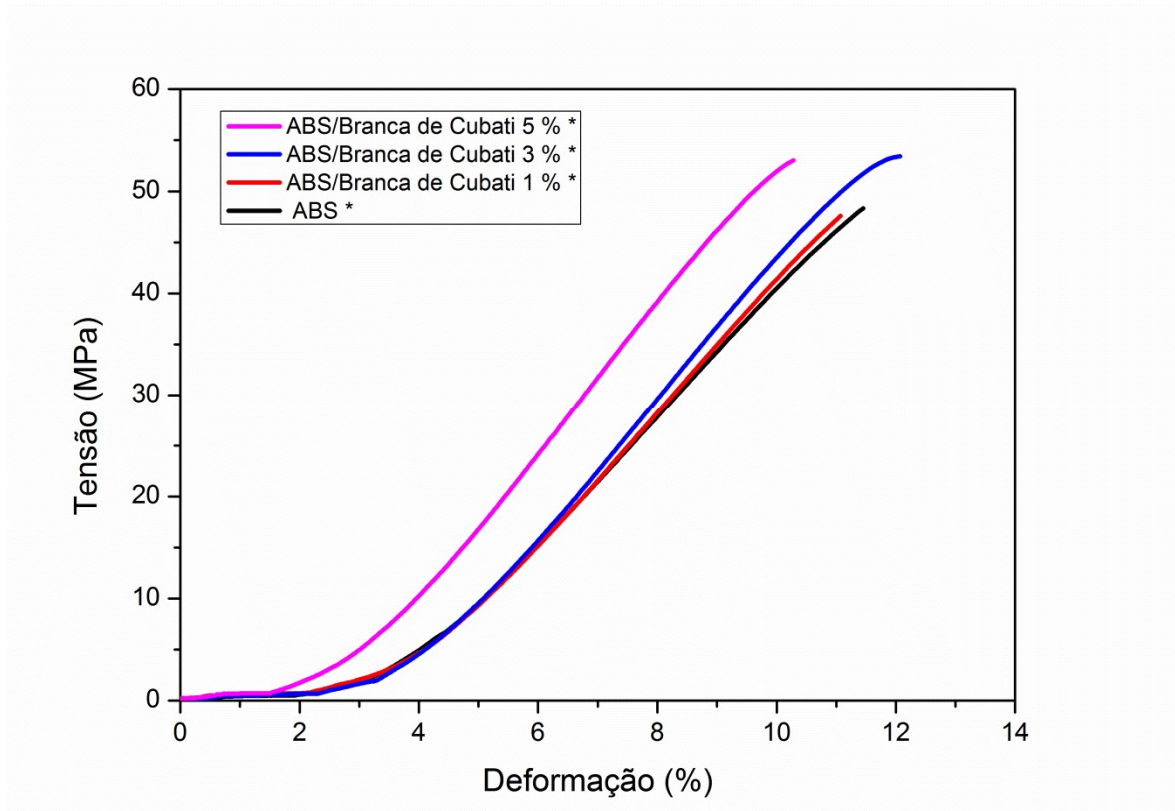


FIGURA 32 - Diagrama tensão versus deformação obtido nos ensaios de tração para as amostras irradiadas do ABS e seus compósitos obtidos com a argila branca de Cubati. (fonte: Autor)

A FIG.33 apresenta o diagrama tensão versus deformação para as amostras irradiadas do ABS e dos compósitos produzidos com a argila Cloisite Na®. Observa-se que um comportamento similar para as amostras irradiadas dos compósitos obtidos com a argila Branca de Cubati, assim como no caso dos materiais não irradiados.

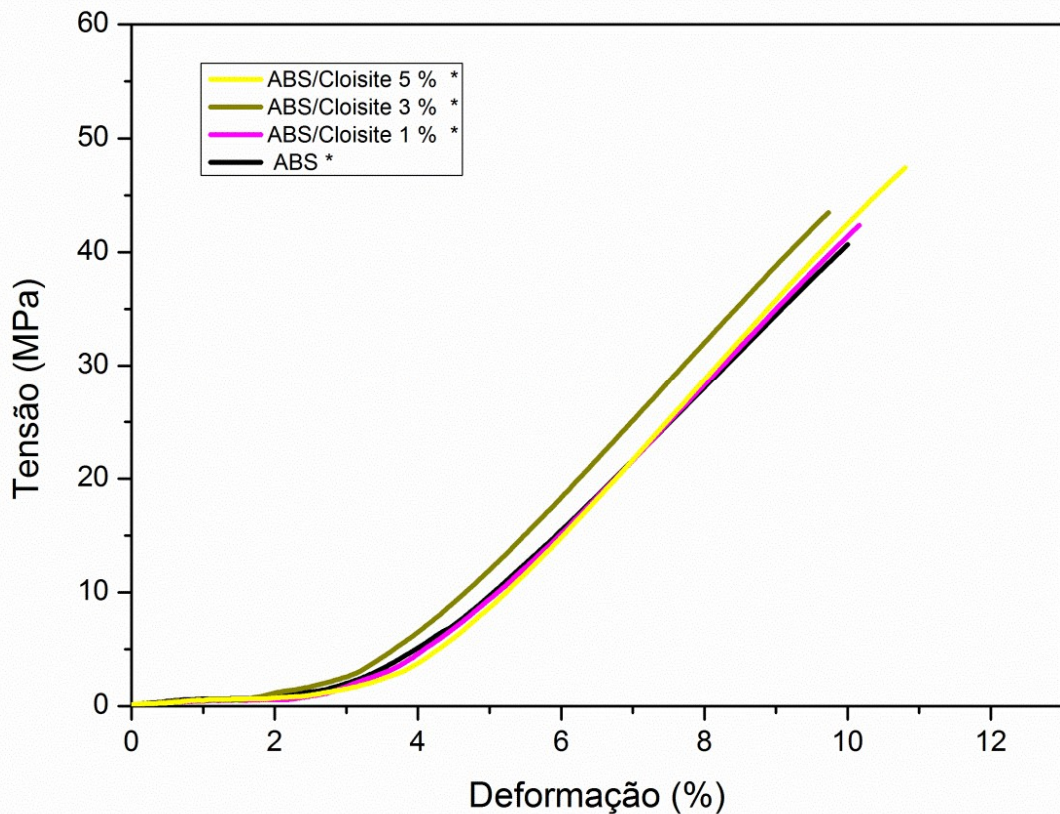


FIGURA 33 – Diagrama tensão versus deformação obtidos nos ensaios de tração para as amostras irradiadas do ABS e seus compósitos obtidos com a argila Cloisite Na®. (fonte: Autor)

Observa-se também na FIG. 33 que a tensão na força máxima e no ponto de ruptura coincidem no mesmo ponto, ou seja, o material apresenta ruptura frágil. Assim como no caso dos compósitos não irradiados, a adição das argilas promoveu um aumento no módulo de elasticidade.

A TAB.33 apresenta os resultados dos ensaios de resistência tração dos materiais compósitos desenvolvidos. Estes resultados mostram o valor médio calculado a partir dos resultados obtidos nos testes com cinco corpos de prova, cujo desvio padrão foi menor que 10 % para todos os testes.

TABELA 3 - Resultados dos ensaios mecânicos de tração para o ABS e seus compósitos.

Formulação	Modulo de elasticidade (MPa)	Resistência à tração no ponto de ruptura (MPa)	Deformação no ponto de ruptura (%)
ABS	1169,7 (± 11,2)	34,1 (± 1,5)	14,1 (± 2,3)
ABS/Branca de Cubati 1%	1205,4 (± 6,5)	39,7 (± 1,5)	13,9 (± 1,5)
ABS/Branca de Cubati 3%	1280,8 (± 12,2)	42,8 (± 0,5)	11,7 (± 0,4)
ABS/Branca de Cubati 5%	1322,3 (± 16,1)	44,5 (± 1,9)	10,7 (± 0,4)
ABS/Cloisite 1 %	1184,2 (± 10,0)	38,6 (± 1,7)	13,9 (± 2,2)
ABS/Cloisite 3%	1232,6 (± 8,5)	39,0 (± 1,8)	14,1 (± 2,0)
ABS/Cloisite 5 %	1265,6 (± 8,2)	41,4 (± 1,2)	14,1 (± 0,9)
ABS *	1148,3 (± 16,8)	40,3 (± 8,6)	11,2 (± 0,7)
ABS/Branca de Cubati 1%*	1188,7 (± 8,5)	46,1 (± 3,5)	11,1 (± 2,5)
ABS/Branca de Cubati 3%*	1260,2 (± 13,5)	50,1 (± 1,8)	12,1 (± 3,5)
ABS/Branca de Cubati 5%*	1331,9 (± 19,6)	52,0 (± 0,9)	10,3 (± 0,3)
ABS/Cloisite 1 %*	1190,6 (± 11,4)	43,5 (± 3,7)	10,0 (± 0,3)
ABS/Cloisite 3 %*	1217,5 (± 10,0)	42,8 (± 2,0)	9,7 (± 0,2)
ABS/Cloisite 5 %*	1246,8 (± 6,7)	48,4 (± 2,0)	10,8 (± 0,8)

*compósitos irradiados

Com base nos resultados obtidos pode-se observar que a adição das argilas resultou em um aumento considerável na resistência à tração no ponto de

ruptura. Considerando-se apenas os compósitos não irradiados, tem-se um aumento de cerca de 40% nesta propriedade para o compósito de ABS com 5% de argila Branca de Cubati, quando comparado com a resistência à tração no ponto de ruptura do ABS natural TAB. 3.

Em um de seus trabalhos Das et al. (2014) estudou a adição de argilas organofilizadas da família das montmorilonitas em uma blenda de ABS/PC e obteve aumentos nas propriedades de resistência a tração e modulo de elasticidade e redução no alongamento na ruptura.

Quando as propriedades do ABS Natural são comparadas ao ABS irradiado a 600 kGy verificou-se um aumento de 34,14 MPa para 40,32 MPa na resistência à tração no ponto de ruptura e uma redução na porcentagem de deformação no ponto de ruptura de 14,1 % para 11,4 %. Esses resultados sugerem que a radiação promoveu a reticulação da matriz polimérica, uma vez que foi necessário empregar mais energia para o rompimento das cadeias.

Em seu trabalho, Mazzucco et al. (2016), preparou compósitos de argilas montmorilonitas organofilizadas em matriz polimérica ABS, utilizando copolímeros de estireno bloqueados como compatibilizante. Os resultados obtidos por Mazzucco et al. (2016) para o modulo de elasticidade foram similares aos encontrados neste trabalho. Noriman e Ismail (2011) efetuaram estudos submetendo borrachas butílicas e borrachas nitrílicas a uma dose de 40 kGy e observaram um aumento da dureza dos materiais e também na tensão de ruptura e uma redução nas propriedades de alongamento em função da reticulação das amostras promovidas pela irradiação. Um efeito similar foi observado por Manshaie et al. (2011) ao submeterem a borracha nitrílica a doses de até 200 KGy.

Banik e Bhowmick (2001) observaram um aumento de aproximadamente 280 % na tensão de ruptura e uma redução de aproximadamente 45 % no alongamento ao submeterem a borracha butílica a uma dose de radiação de 1500 KGy.

5.2 Ensaio de resistência à flexão

A FIG.34 e a FIG. 35 apresentam, respectivamente, o diagrama tensão versus deformação para as amostras não irradiadas do ABS e seus compósitos produzidos com a argila Branca de Cubati e com a argila Cloisite Na[®], obtidos durante os ensaios de flexão. Observa-se que o módulo de flexão dos compósitos com percentual acima de 1% foi maior que o ABS Natural, observa-se também que a tensão na força máxima aumentou em função da adição das argilas. Nestes ensaios, assim como no caso dos ensaios de tração, os melhores resultados obtidos foram para os compósitos produzidos com a argila Branca de Cubati. Em nenhum dos ensaios houve ruptura dos corpos de prova.

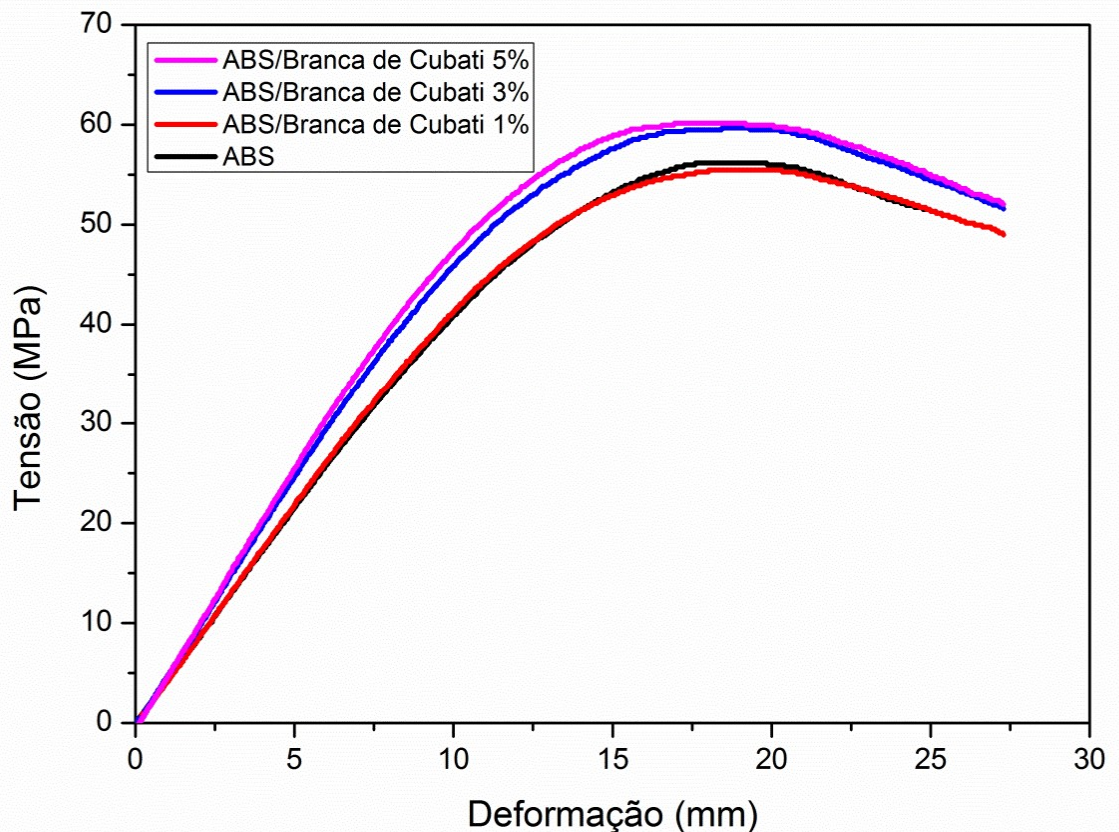


FIGURA 34 - Diagrama tensão versus deformação para as amostras não irradiadas do ABS e seus compósitos produzidos com a argila branca de Cubati obtido durante os ensaios de flexão. (fonte: Autor)

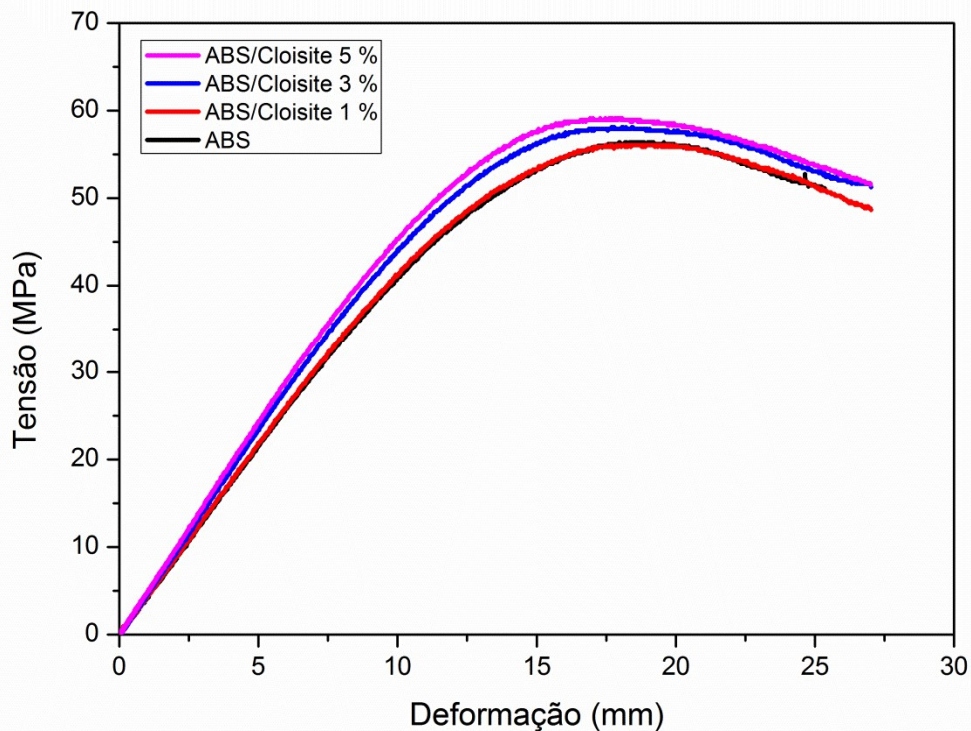


FIGURA 35 - Diagrama tensão versus deformação obtido durante o ensaio de flexão para as amostras não irradiadas do ABS e seus compósitos preparados com a argila Cloisite Na®. (fonte: Autor)

A FIG.36 e a FIG.37 apresentam o diagrama tensão versus deformação para as amostras irradiadas do ABS e seus compósitos produzidos com a argila Branca de Cubati e com a argila Cloisite Na®, obtidos durante os ensaios de resistência à flexão.

Observa-se que, em todos os casos, o módulo de flexão foi superior ao ABS irradiado, observa-se ainda elevação na tensão na força máxima, em relação aos compósitos não irradiados. Estes resultados indicam a prevaência do processo de reticulação e, conseqüentemente, um aumento na rigidez do material causado pela irradiação dos materiais. Houve ruptura somente na formulação com 5% de argila Branca de Cubati.

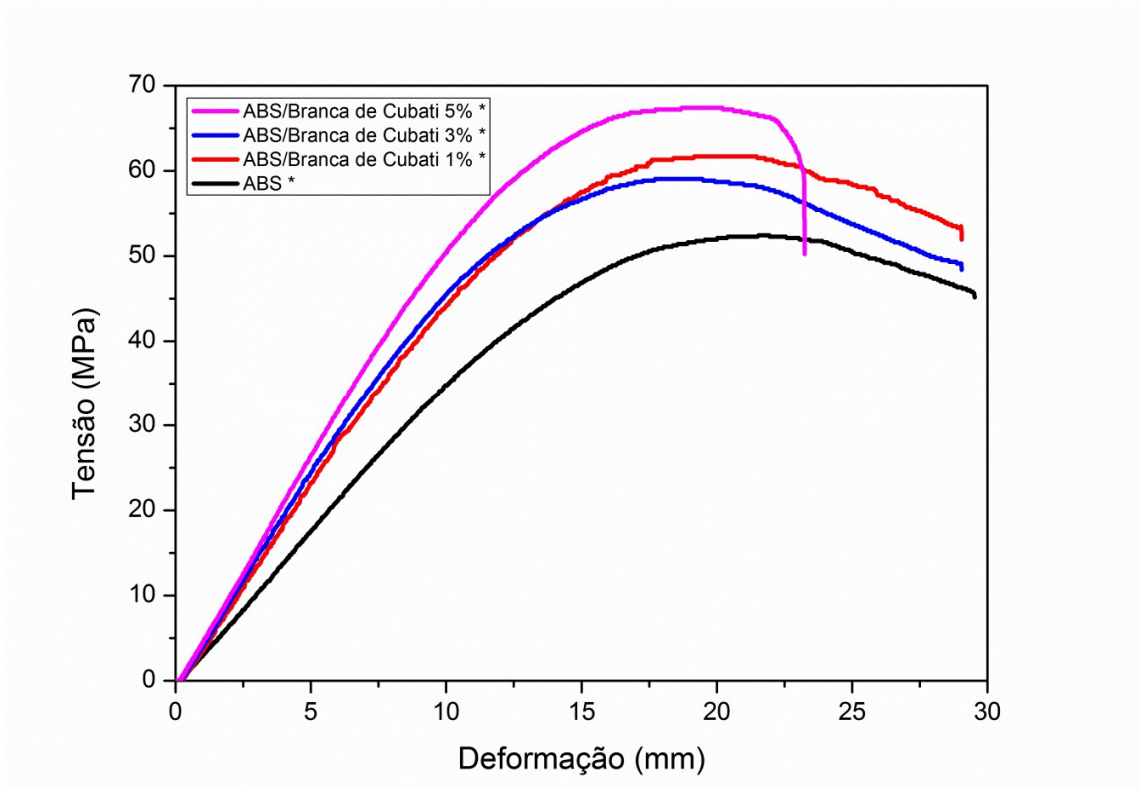


FIGURA 36 - Diagrama tensão versus deformação obtido durante os ensaios de flexão para as amostras irradiadas do ABS e seus compostos preparados com a argila Branca de Cubati. (fonte: Autor)

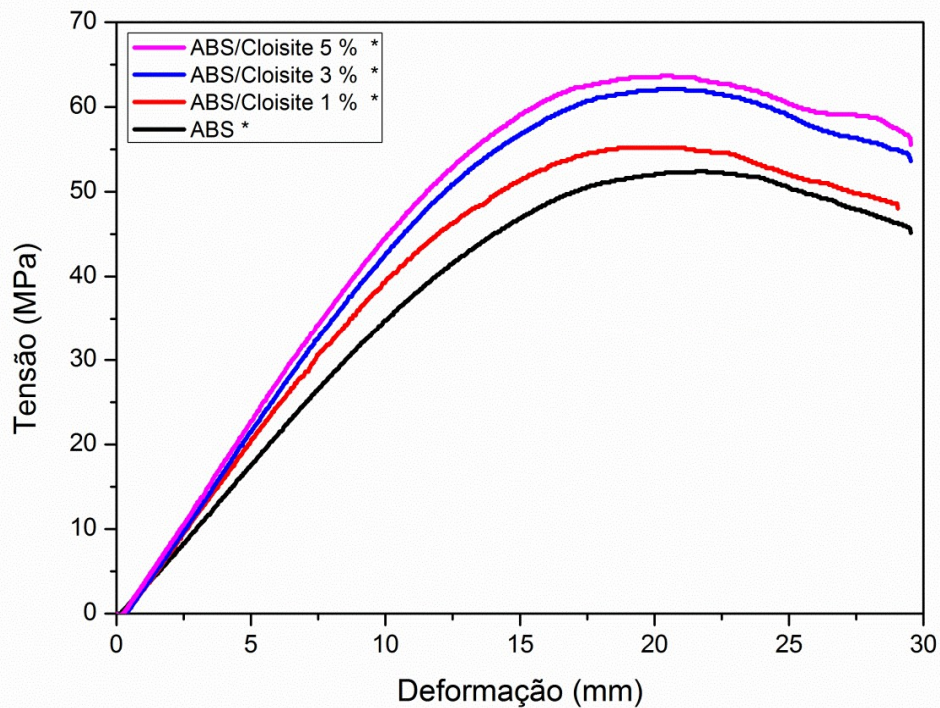


FIGURA 37 - Diagrama tensão versus deformação obtido durante os ensaios de flexão para as amostras irradiadas do ABS e seus compósitos preparados com a argila Cloisite Na[®]. (fonte: Autor)

A TAB. 4 apresenta os resultados dos ensaios de resistência à flexão em 3 pontos para as amostras irradiadas e não irradiadas do ABS e seus compósitos. Estes resultados mostram o valor médio calculado a partir dos resultados obtidos nos testes com cinco corpos de prova, cujo desvio padrão foi menor que 10 % para todos os testes.

TABELA 4 - Resultados dos ensaios mecânicos de flexão para o ABS e seus compósitos.

Formulação	Módulo de Flexão (MPa)	Resistência à flexão na Força Máxima (MPa)	Alongamento na Ruptura (mm)
ABS	2342,8 (± 15,8)	56,3 (± 1,1)	Não Rompeu
ABS/Branca de Cubati 1%	2491,7 (± 76,2)	57,1 (± 0,9)	Não Rompeu
ABS/Branca de Cubati 3%	2347,4 (± 77,2)	56,1 (± 1,5)	Não Rompeu
ABS/Branca de Cubati 5%	2693,3 (± 67,6)	61,3 (± 0,9)	Não Rompeu
ABS/Cloisite 1 %	2468,8 (± 32,1)	57,7 (± 0,8)	Não Rompeu
ABS/Cloisite 3%	2854,2 (± 26,1)	61,7 (± 0,8)	Não Rompeu
ABS/Cloisite 5%	2631,1 (± 16,7)	59,3 (± 0,4)	Não Rompeu
ABS *	2323,6 (± 72,6)	61,3 (± 2,8)	Não Rompeu
ABS/Branca de Cubati 1%*	2589,2 (± 118,6)	62,6 (± 1,4)	Não Rompeu
ABS/Branca de Cubati 3 %*	2573,4 (± 81,6)	60,5 (± 1,8)	Não Rompeu
ABS/Branca de Cubati 5 %*	2901,4 (± 155,3)	68,4 (± 3,5)	22,4(± 1,4)
ABS/Cloisite 1 %*	2322,2 (± 41,4)	58,2 (± 2,0)	Não Rompeu
ABS/Cloisite 3 %*	2432, 6 (± 54,6)	62,5 (± 1,0)	Não Rompeu
ABS/Cloisite 5 %*	2600,3 (± 17,7)	65,0 (± 6,0)	Não Rompeu

*compósitos irradiados

Similar ao que ocorreu nos testes de resistência à tração, os resultados apresentados na TAB. 4 mostraram que para os compósitos não irradiados, o

aumento da quantidade de argila na formulação aumentou consideravelmente a resistência à flexão original do ABS, este resultado pode indicar um aumento de rigidez.

As amostras irradiadas dos compósitos também apresentaram maiores valores de resistência à flexão, reforçando a evidência de que a irradiação com feixe de elétrons causou preferencialmente a reticulação na região amorfa da matriz polimérica TAB. 4.

Em seu trabalho Liang (2005) preparou compósitos agregando microesferas de vidro a matriz polimérica ABS e observou que, à medida que o teor da fase dispersa era elevado, as propriedades de resistência a flexão e módulo de flexão também foram elevadas. Liang atribuiu este resultado a boa interação entre a matriz polimérica e a fase dispersa utilizada.

Kar et al. (2008) prepararam compósitos utilizando nano partículas de alumina e obtiveram resultados semelhantes a Liang (2005) no que se refere a propriedades de flexão, mostrando que, assim como as micropartículas, as nano partículas também interagem de maneira positiva quando inseridas na matriz polimérica ABS.

5.3 Ensaio de resistência ao impacto Izod

A TAB. 5 apresenta os resultados dos ensaios de resistência ao impacto Izod para o ABS e seus compósitos irradiados e não irradiados. Estes resultados mostram o valor médio calculado a partir dos resultados obtidos nos testes com cinco corpos de prova, cujo desvio padrão foi menor que 10 % para todos os testes.

TABELA 5 - Resultados dos ensaios de resistência ao impacto Izod para o ABS e seus compósitos

Formulação	Resistência ao Impacto (J/m)
ABS	187,0 (± 3,8)
ABS/Branca de Cubati 1%	103,9 (± 4,2)
ABS/Branca de Cubati 3%	75,2 (± 3,2)
ABS/Branca de Cubati 5%	52,7 (± 2,1)
ABS/Cloisite 1 %	101,6 (± 1,1)
ABS/Cloisite 3%	71,7 (± 3,8)
ABS/Cloisite 5 %	56,8 (± 3,7)
ABS *	57,5 (± 1,2)
ABS/Branca de Cubati 1%*	58,1 (± 4,1)
ABS/Branca de Cubati 3 %*	53,5 (± 2,3)
ABS/Branca de Cubati 5%*	46,9 (± 4,4)
ABS/Cloisite 1 %*	60,4 (± 4,0)
ABS/Cloisite 3 %*	56,3 (± 2,4)
ABS/Cloisite 5 %*	50,3 (± 1,6)

*compósitos irradiados

A FIG. 38 apresenta o gráfico de barras referente aos resultados da resistência ao impacto Izod obtido para o ABS e seus compósitos irradiados e não irradiados e a FIG. 39 apresenta o gráfico de barras para o ABS e seus compósitos Irradiados. Observa-se que para os compósitos não irradiados o aumento do percentual de argila nas formulações resultou em uma redução na resistência ao impacto, devido a inserção de uma segunda fase na matriz polimérica, que elevou a rigidez do material e alterou a distribuição de energia no momento do impacto. Para os compósitos irradiados, observa-se que o efeito da radiação é o determinante para a redução na propriedade de resistência ao impacto uma vez que ao se elevar o percentual de argilas não se observa uma redução acentuada nesta propriedade em relação ao próprio ABS irradiado.

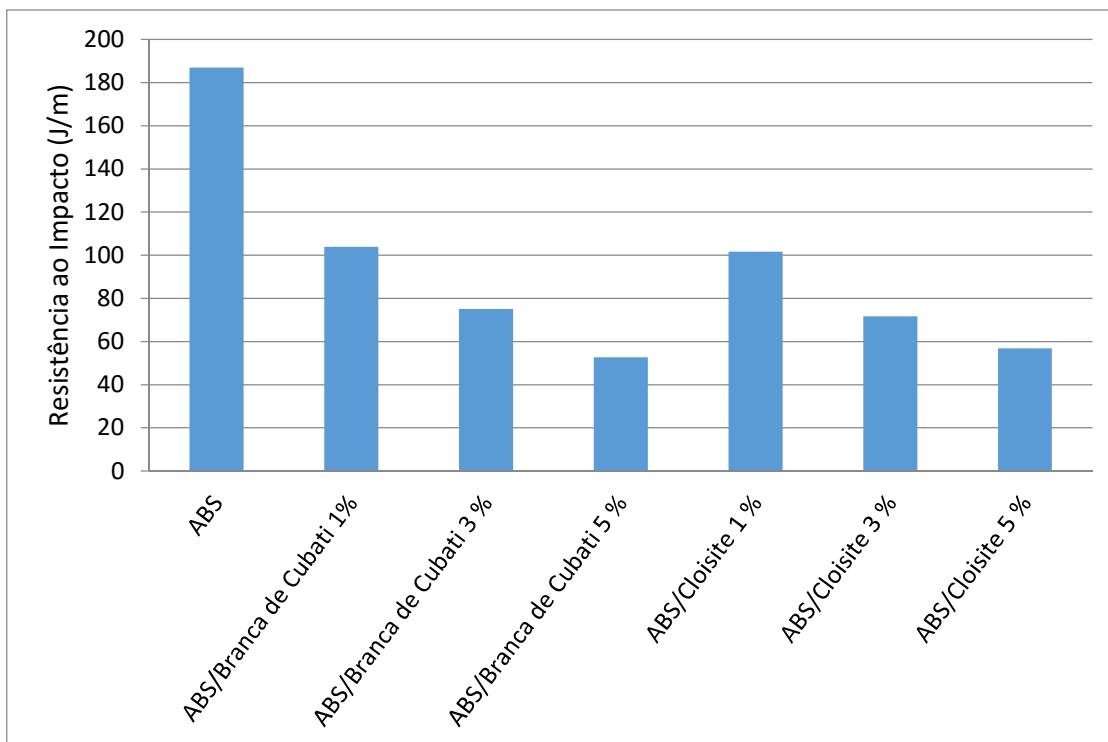


FIGURA 38 - Gráfico de barras referente aos resultados dos ensaios de resistência ao impacto para o ABS e seus compósitos. (fonte: Autor)

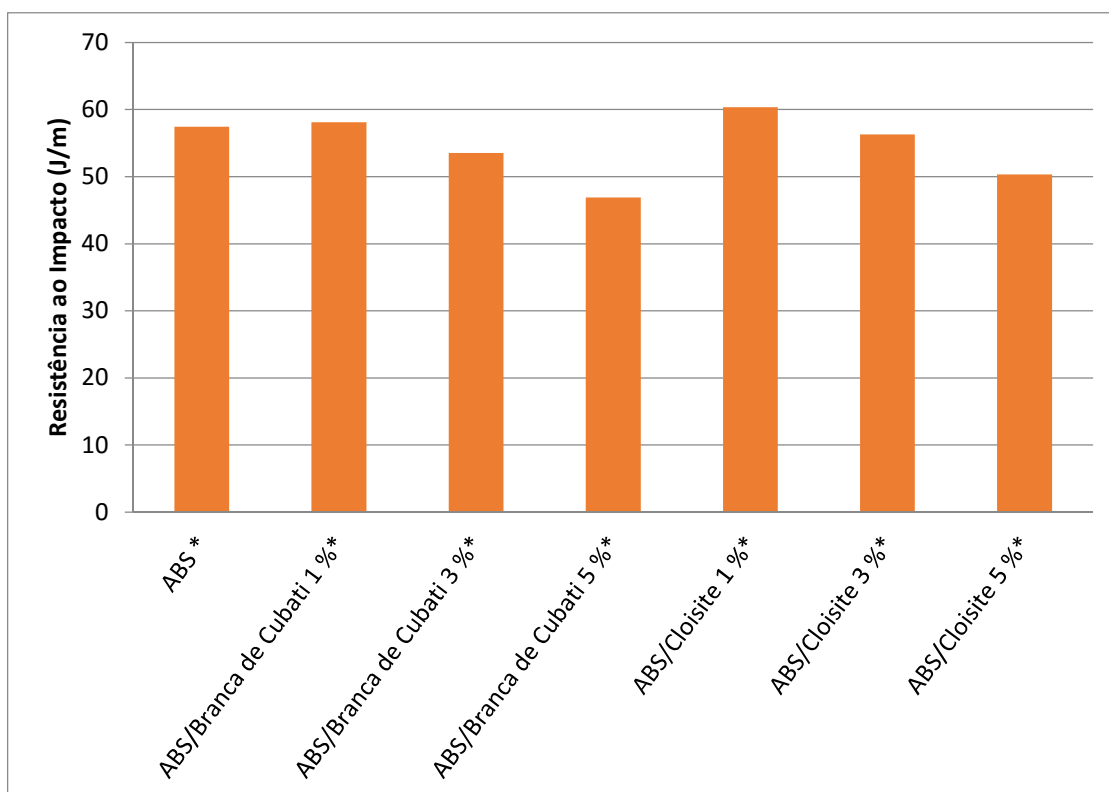


FIGURA 39 - Gráfico de barras referente aos resultados dos ensaios de resistência ao impacto para as amostras irradiadas do ABS e seus compósitos. (fonte: Autor)

Conforme estudos de Chen e Evans (2009) sobre a preparação de um compósito polímero argila, a adição da argila alterou a estrutura da matriz polimérica. Neste caso a argila encontrou-se dispersa na forma esfoliada e também intercalada. Os autores observaram que a presença de grandes factoides pode provocar vazios na matriz polimérica, o que contribui para a redução na energia absorvida sob a forma de impacto.

Ao estudar o compósito formado pela matriz polimérica ABS com 4% em massa de argila esmectita, Chen e Evans (2008) observaram uma redução de 90% nos valores de resistência ao impacto do compósito em relação ao ABS natural. Os autores chamam a atenção para o fato de que a maioria dos surfactantes catiônicos do grupo alquilamônio iniciam sua degradação a partir de 200°C. Por esta razão, estes pesquisadores realizam experimentos processando os compósitos abaixo desta temperatura e verificaram que, embora haja uma redução nos valores de resistência ao impacto processados a esta temperatura, este fenômeno não pode ser considerado a causa da queda da resistência ao impacto dos compósitos de ABS. Os autores apontaram ainda a maior afinidade da argila pelos grupos polares presentes no SAN, o que pode ter levado a formação de grandes tactóides e conseqüentemente micro vazios, favorecendo a propagação de falhas.

Os trabalhos de Noriman e Ismail (2011), Moustafa et al. (2011) e Banik e Bhowmick (2011) realizados irradiando borrachas estirênicas, nitrílicas e butílicas sugerem que a doses de radiação promovem reticulação na fase borracha, fase esta que é responsável por boa parte da resistência ao impacto do ABS.

5.4 Difração de raios X

Foram realizados ensaios de difração de raios X nas amostras de argila Branca de Cubati modificada e não modificada e também nos compósitos não irradiados.

A FIG. 40 apresenta os difratogramas das análises de difração de raios X para a argila Branca de Cubati modificada e não modificada.

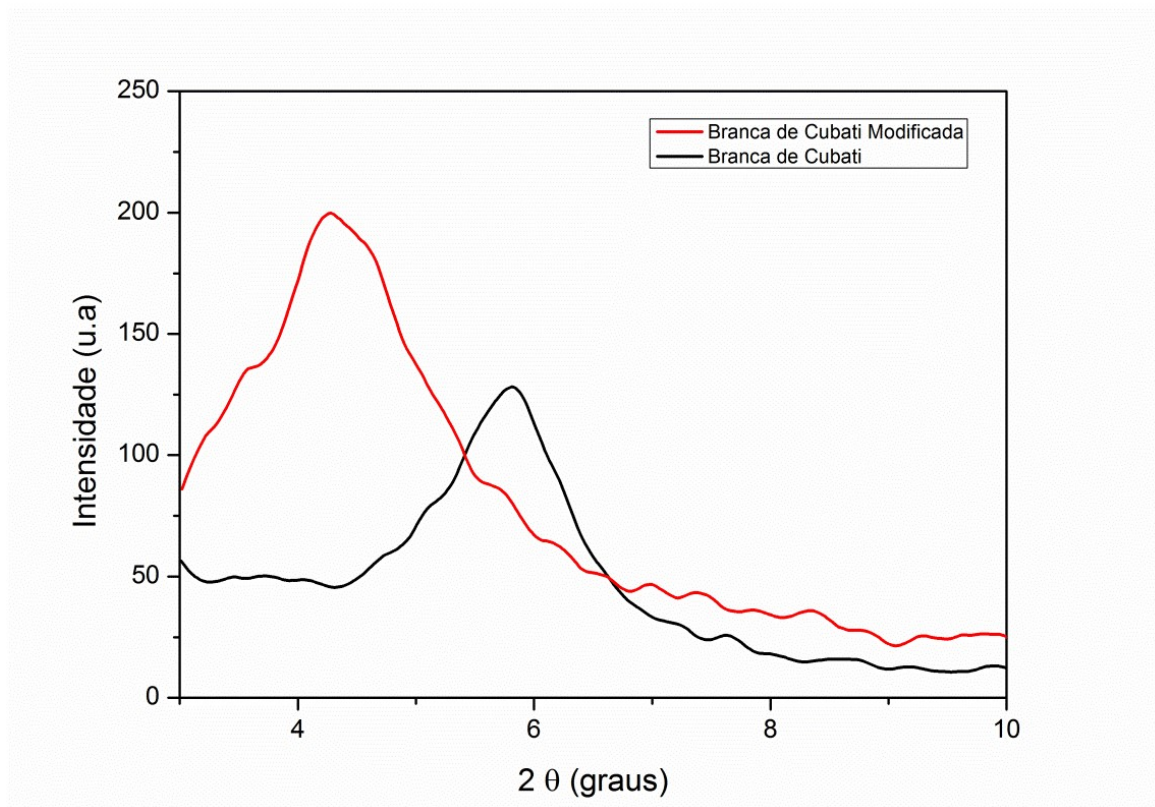


FIGURA 40 - Difratogramas das análises de difração de raios X para a argila Branca de Cubati modificada e não modificada.

Os valores da distância Inter lamelar (d), conforme a lei de Bragg para o pico característico da argila Branca de Cubati antes e após a modificação na posição 2θ são mostrados na TAB.6

TABELA 6 - Distância Inter lamelar (d) e pico característico da argila Branca de Cubati modificada e não modificada, na posição 2θ .

Argila Branca de Cubati		
	Não modificada	Modificada
2θ	5,8	4,3
d (nm)	15,1	20,8

Os resultados obtidos mostraram que houve um aumento significativo na distância Interlamelar para a argila Branca de Cubati, em virtude da eficiência do processo de organofilização, uma vez que o característico da argilla Branca de Cubati não modificada na região de 2θ igual a 5,8 graus foi deslocado para a

região de 2θ igual a 4,3 graus o que aumentou a distância interlamelar de 15, 1 nm para 20,8 nm, facilitando a intercalação das moléculas do ABS entre as lamelas da argila

A FIG. 41 apresenta os Difratomogramas obtidos das argilas Branca de Cubati, modificada dos compósitos ABS/Argila Branca de Cubati. Pode-se observar nesta FIG. que o pico na posição 2θ igual a 4, 26 °, referente à distância Inter lamelar da argila Branca de Cubati modificada ($d = 20,73$ nm) não aparece em nenhum dos Difratomogramas dos compósitos ABS/Argila Branca de Cubati apresentados na FIG. 41 Estes resultados sugerem uma dispersão eficiente da argila na matriz polimérica e uma possível formação de nanocompósitos intercalados.

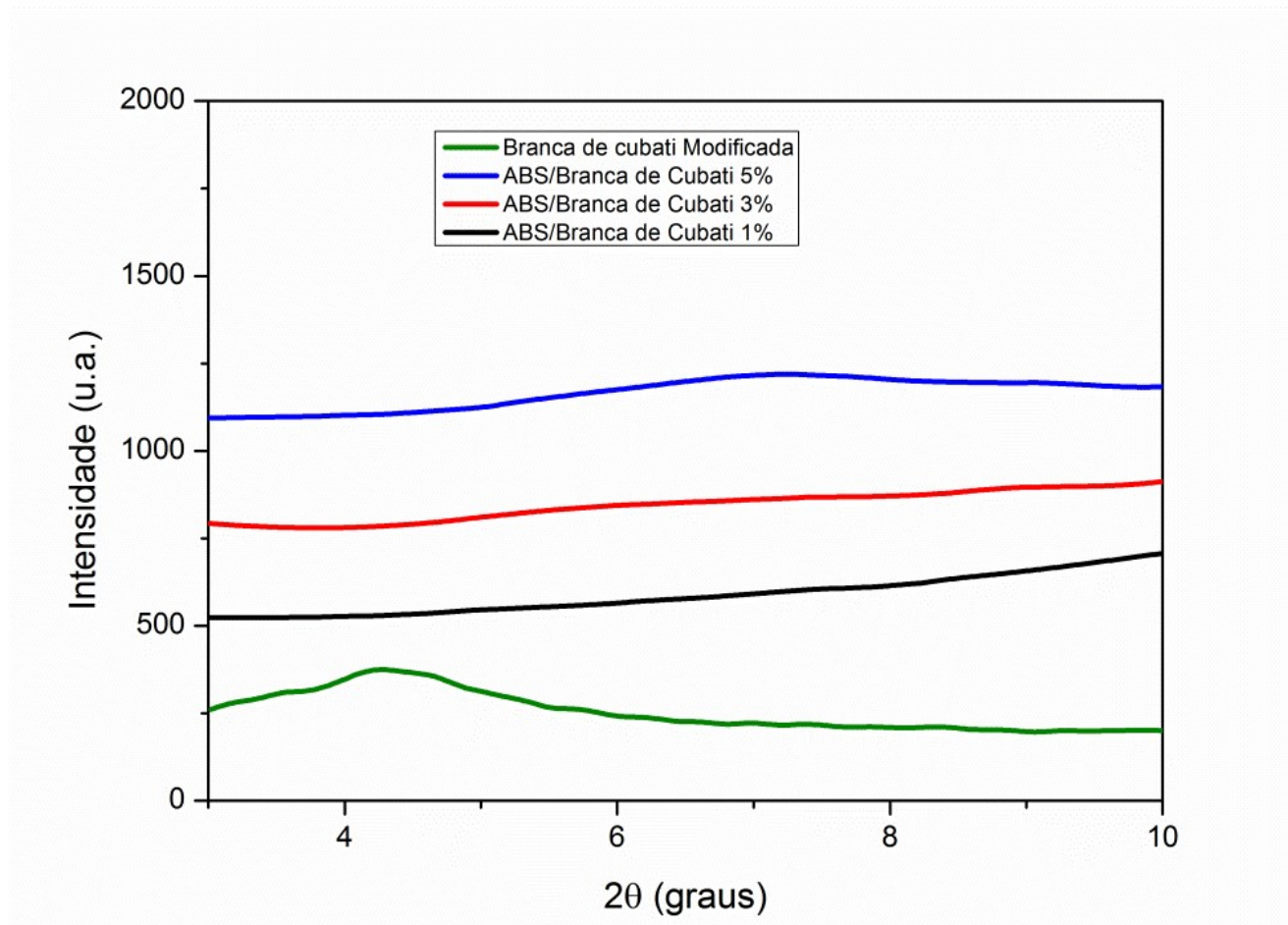


FIGURA 41 - Difratomogramas de raios X para as argilas Branca de Cubati modificada e dos compósitos ABS/Branca de Cubati. (fonte: Autor)

A FIG. 42, apresenta os difratogramas dos compósitos obtidos com a argila Cloisite Na ®. A análise deste difratograma mostra que com o aumento do

percentual de argilas nos compósitos aumentou a intensidade dos picos na posição 2θ entre 5 e 6 °, referente à distância Inter lamelar (d) da argila Cloisite Na®, a qual é igual a 1,17 nm. A presença deste pico sugere que não houve uma boa incorporação das partículas da argila Cloisite Na® na matriz polimérica, fato este que pode estar relacionado com a não organofilização da argila Cloisite Na®.

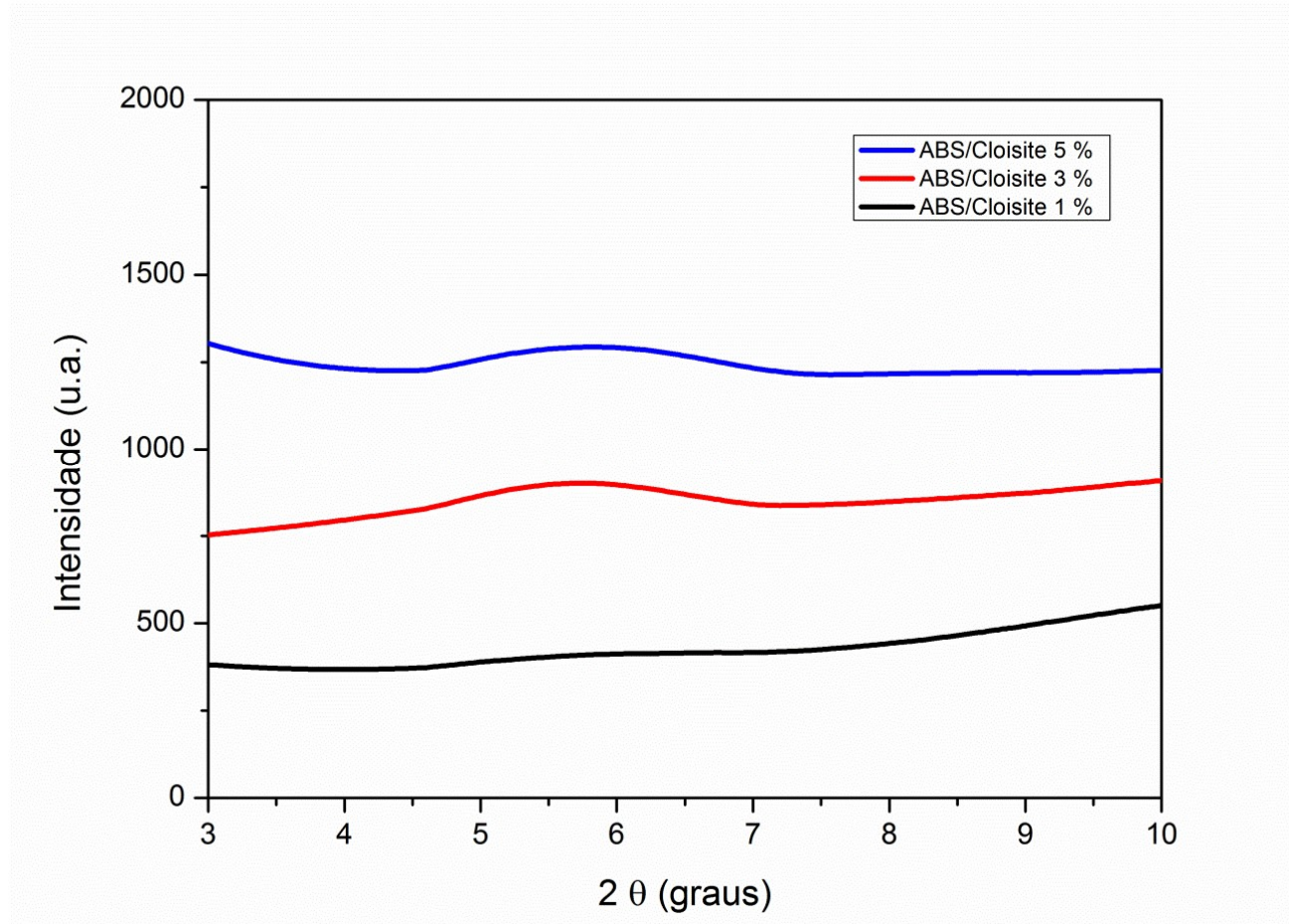


FIGURA 42– Difratogramas de raios X para os compósitos ABS/Cloisite Na® (fonte: Autor)

A FIG. 43 e a FIG. 44 apresentam, respectivamente os difratogramas obtidos para as amostras irradiadas do ABS e seus compósitos preparados com as argilas Branca de Cubati e Cloisite Na®.

Observa-se que em ambos os casos não há a presença dos picos referentes a incorporação das argilas, porém há uma mudança nos difratogramas de todas as amostras, indicando que a interação dos materiais com a radiação provocou alterações nas estruturas dos mesmos.

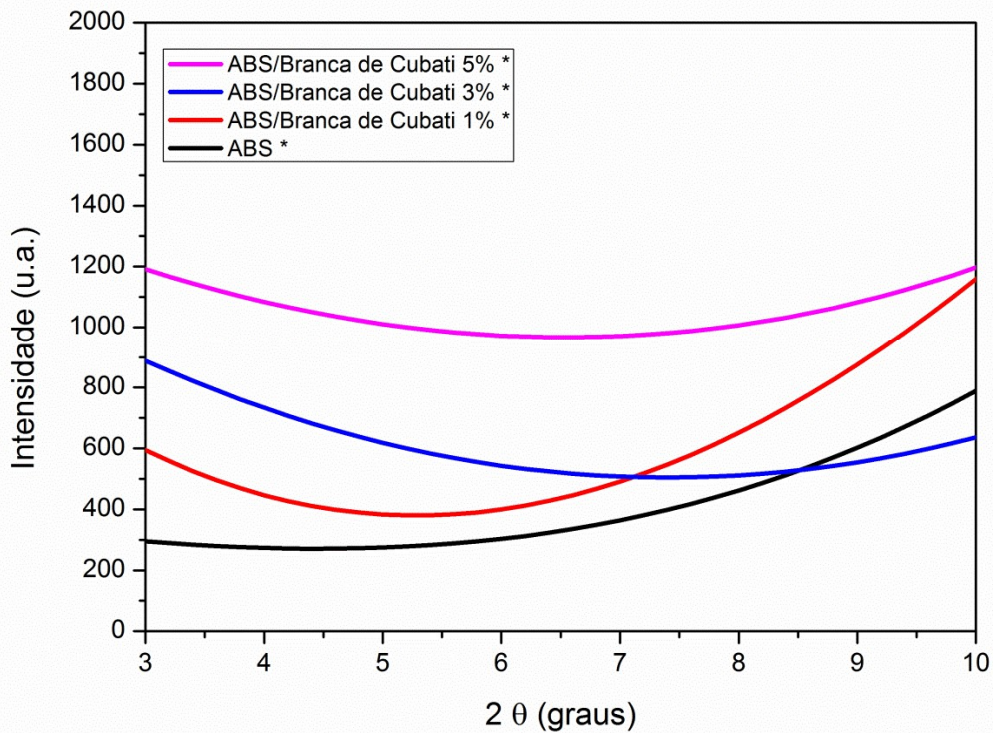


FIGURA 43 – Difratogramas de raios X para as amostras irradiadas dos compósitos ABS/Branca de Cubati

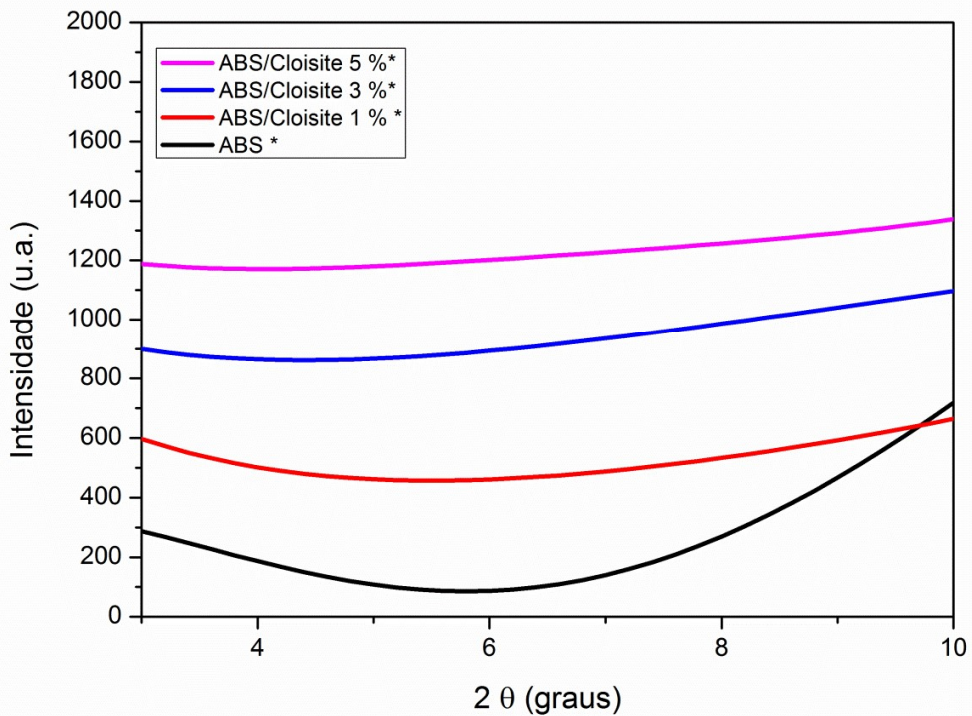


FIGURA 44 - Difratogramas de raios X para as amostras irradiadas dos compósitos ABS/Cloisite Na®

5.5 Ensaios de temperatura de distorção térmica (HDT)

A TAB. 7 apresenta os resultados dos ensaios de temperatura de distorção térmica (HDT) para o ABS e seus compósitos irradiados e não irradiados. Estes resultados mostram o valor médio calculado a partir dos resultados obtidos nos testes com três corpos de prova, cujo desvio padrão foi menor que 10 % para todos os testes.

TABELA 7 - Temperatura de Distorção Térmica (HDT) para o ABS e seus compósitos irradiados e não irradiados

Formulação	HDT (°C)
ABS	76,9 (± 0,2)
ABS/Branca de Cubati 1%	80,1 (± 0,1)
ABS/Branca de Cubati 3%	78,3 (± 0,3)
ABS/Branca de Cubati 5%	79,4 (± 0,1)
ABS/Cloisite 1 %	77,6 (± 0,1)
ABS/Cloisite 3%	79,0 (± 0,3)
ABS/Cloisite 5 %	77,5 (± 0,4)
ABS *	79,5 (± 0,3)
ABS/Branca de Cubati 1% *	80,7 (± 0,7)
ABS/Branca de Cubati 3% *	84,5 (± 0,8)
ABS/Branca de Cubati 5% *	83,5 (± 0,2)
ABS/Cloisite 1 % *	79,2 (± 0,7)
ABS/Cloisite 3 %*	81,7 (± 0,9)
ABS/Cloisite 5 %*	81,3 (± 0,7)

*Compósitos Irradiados

A FIG. 44 e a FIG. 45 apresentam, respectivamente, os gráficos de barras dos resultados obtidos nos ensaios de temperatura de distorção térmica (HDT) para o ABS e seus compósitos não irradiados e irradiados.

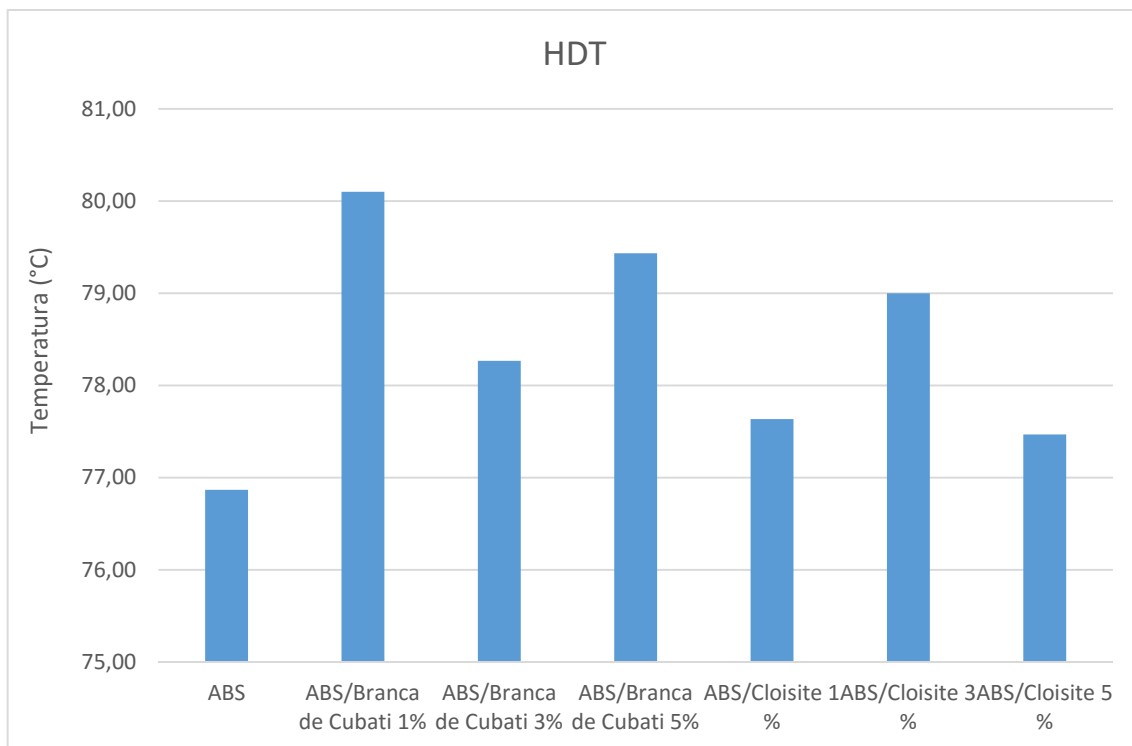


FIGURA 45 – Temperatura de distorção térmica para as amostras não irradiadas do ABS e seus compósitos

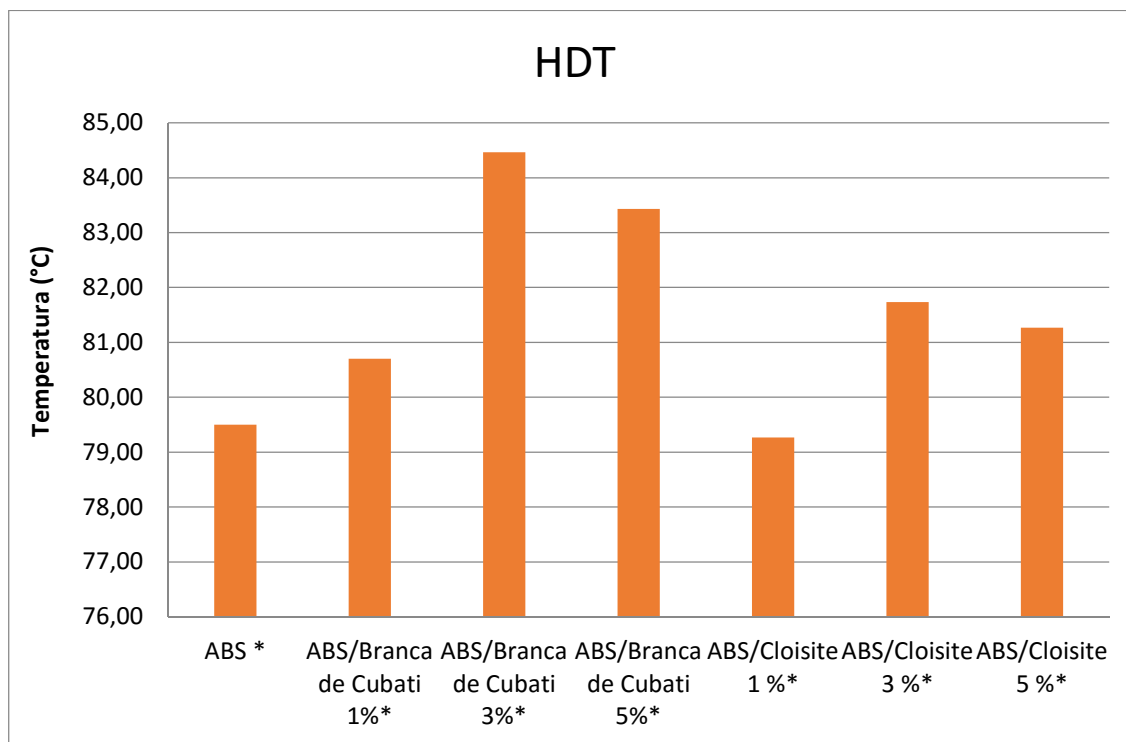


FIGURA 46 - Temperatura de distorção térmica para as amostras não irradiadas do ABS e seus compósitos

Observa-se que há um aumento na temperatura de distorção térmica a medida em que são adicionadas as argilas.

Para verificar se há diferenças significativas entre as amostras os dados foram submetidos a análise de variância ANOVA.

A TAB. 8 apresenta os valores obtidos para cada corpo de prova produzido com o ABS e seu compósitos não irradiados.

TABELA 8 - valores obtidos para cada corpo de prova produzido com o ABS e seu compósitos não irradiados

	ABS	ABS/ Branca de Cubati 1%	ABS/ Branca de Cubati 3%	ABS/ Branca de Cubati 5%	ABS/ Cloisite 1 %	ABS/ Cloisite 3%	ABS/ Cloisite 5 %
	HDT (°C)	HDT (°C)	HDT (°C)	HDT (°C)	HDT (°C)	HDT (°C)	HDT (°C)
CP1	76,7	80	78,5	79,4	77,7	78,8	77,3
CP2	77,1	80,2	77,9	79,4	77,7	79,4	77,9
CP3	76,8	80,1	78,4	79,5	77,5	78,8	77,2

A TAB. 9 apresenta os resultados da Analise ANOVA para o ABS e seus compósitos não irradiados.

TABELA 9 – Tabela Resumo ANOVA para o ABS e seus compósitos não irradiados HDT

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de liberdade	Média Quadrática (MQ)	Teste F
Tratamentos	24,4362	6	4,0727	65,29
Resíduos	0,8733	14	0,0624	
Total	25,3095	20		

A tabela de referência estabelece valor máximo para o teste F igual a 2,85 para as condições de 6 graus de liberdade para os tratamentos e 14 graus de liberdade para os resíduos e um nível de confiança de 95%, desta forma, com base no valor F obtido para as amostras é possível afirmar que há a diferença estatística entre pelo menos uma das médias.

As médias foram analisadas e agrupadas pelo software estatístico Minitab 16, através do teste de Tukey, para um nível de confiança de 95%.

A TAB. 10 apresenta os resultados do teste Tukey para as médias do ABS e seus compósitos não irradiados.

TABELA 10 - Teste Tukey para as médias do ABS e seus compósitos não irradiados.

Formulação	Média HDT (°C)	Grupo
ABS/Branca de Cubati 1%	80,1	A
ABS/Branca de Cubati 5%	79,4	A B
ABS/Cloisite 3%	79,0	B
ABS/Branca de Cubati 3%	78,3	C
ABS/Cloisite 1 %	77,6	C D
ABS/Cloisite 5 %	77,5	D E
ABS	76,9	E

Conforme o teste de Tukey, as amostras que compartilham o mesmo grupo são estatisticamente iguais.

A TAB. 11 apresenta os valores obtidos para cada corpo de prova para o ABS e seus compósitos irradiados.

TABELA 11 - Valores obtidos para cada corpo de prova para o ABS e seus compósitos irradiados.

	ABS*	ABS/ Branca de Cubati 1%*	ABS/ Branca de Cubati 3%*	ABS/ Branca de Cubati 5%*	ABS/ Cloisite 1 %*	ABS/ Cloisite 3%*	ABS/ Cloisite 5 %*
	HDT (°C)	HDT (°C)	HDT (°C)	HDT (°C)	HDT (°C)	HDT (°C)	HDT (°C)
CP1	79,3	80,0	83,9	83,2	78,5	82,4	82,0
CP2	79,9	80,8	85,4	83,5	79,4	82,1	81,2
CP3	79,3	81,3	84,1	83,6	79,9	80,7	80,6

A TAB. 12 apresenta os resultados da Análise ANOVA para o ABS e seus compósitos irradiados.

TABELA 12 – Tabela resumo ANOVA para o ABS e seus compósitos irradiados.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de liberdade	Média Quadrática (MQ)	Teste F
Tratamentos	66,819	6	11,137	25,34
Resíduos	6,153	14	0,440	
Total	72,972	20		

Assim como no caso dos materiais não irradiados, a tabela de referência estabelece valor máximo para o teste F igual a 2,85 para as condições de 6 graus de liberdade para os tratamentos e 14 graus de liberdade para os resíduos e um nível de confiança de 95%, desta forma, com base no valor F obtido para as amostras é possível afirmar que há a diferença estatística entre pelo menos uma das médias.

As médias foram analisadas e agrupadas pelo software estatístico Minitab 16, através do teste de Tukey, para um nível de confiança de 95%.

A TAB. 13 apresenta os resultados do teste de Tukey para o ABS e seus compósitos irradiados obtidos através das médias dos ensaios de HDT.

TABELA 13 – Teste Tukey para o ABS e seus compósitos irradiados HDT

Formulação	Média HDT (°C)	Grupo
ABS/Branca de Cubati 3 %*	84,5	A
ABS/Branca de Cubati 5 %*	83,4	A B
ABS/Cloisite 3 %*	81,7	B C
ABS/Cloisite 5 %*	81,3	C D
ABS/Branca de Cubati 1 %*	80,7	C D E
ABS*	79,5	D E
ABS/Cloisite 1 %*	79,3	E

Conforme o teste de Tukey, as amostras que compartilham o mesmo grupo são estatisticamente iguais.

Mittal et al. (2010), ao estudar compósitos de poliamida meia com argilas esmectitas, atribui o aumento nos valores de HDT do material a alterações

na condutividade térmica promovidas pela inserção das argilas na matriz polimérica.

A irradiação dos compósitos também contribui para a elevação dos valores do HDT. O resultado obtido neste trabalho vai ao encontro dos resultados obtidos por Makuuchi e Cheng (2012) ao irradiar o compósito poliamida 6/fibra de vidro a doses de radiação até 100 kGy e atribuir o aumento dos valores de HDT a formação de ligações cruzadas e conseqüentemente a maior energia necessária para elevação da temperatura e deflexão do material.

O aumento do HDT é muito positivo, pois, é um indicativo que o produto fabricado com estas formulações pode trabalhar em temperaturas mais elevadas que o próprio ABS sem sofrer alterações dimensionais.

5.6 Ensaios do ponto de amolecimento Vicat

A TAB. 14 apresenta os resultados dos ensaios de ponto de amolecimento Vicat para as amostras irradiadas e não irradiadas do ABS e seus compósitos. Estes resultados mostram o valor médio calculado a partir dos resultados obtidos nos testes com três corpos de prova, cujo desvio padrão foi menor que 10 % para todos os testes.

TABELA 14 - Ponto de Amolecimento Vicat para o ABS e seus compósitos irradiados e não irradiados.

Formulação	Vicat (°C)
ABS	92,3 (± 0,1)
ABS/Branca de Cubati 1 %	95,3 (± 0,3)
ABS/Branca de Cubati 3 %	96,3 (± 0,3)
ABS/Branca de Cubati 5 %	95,2 (± 0,2)
ABS/Cloisite 1 %	93,0 (± 0,1)
ABS/Cloisite 3%	94,2 (± 0,1)
ABS/Cloisite 5 %	94,0 (± 0,1)
ABS *	96,4 (± 0,1)
ABS/Branca de Cubati 1 % *	95,7 (± 0,4)
ABS/Branca de Cubati 3 % *	95,4 (± 0,1)
ABS/Branca de Cubati 5 % *	95,9 (± 0,1)
ABS/Cloisite 1 % *	97,0 (± 0,1)
ABS/Cloisite 3 %*	98,2 (± 0,4)
ABS/Cloisite 5 %*	96,3 (± 0,1)

* compósitos irradiados

A FIG. 47 e a FIG. 48 apresentam, respectivamente os gráficos de barras obtidos no ensaio de e ponto de amolecimento Vicat para as amostras irradiadas e não irradiadas do ABS e seus compósitos.

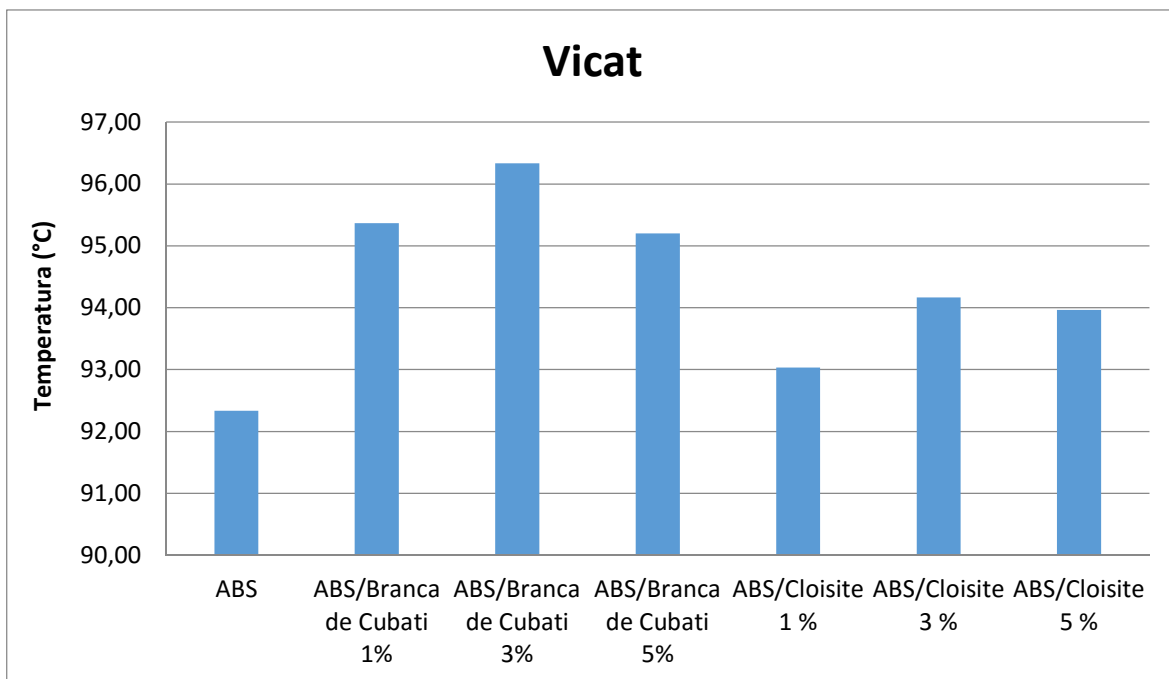


FIGURA 47 - Ponto de amolecimento Vicat para ABS e seus compósitos não irradiados

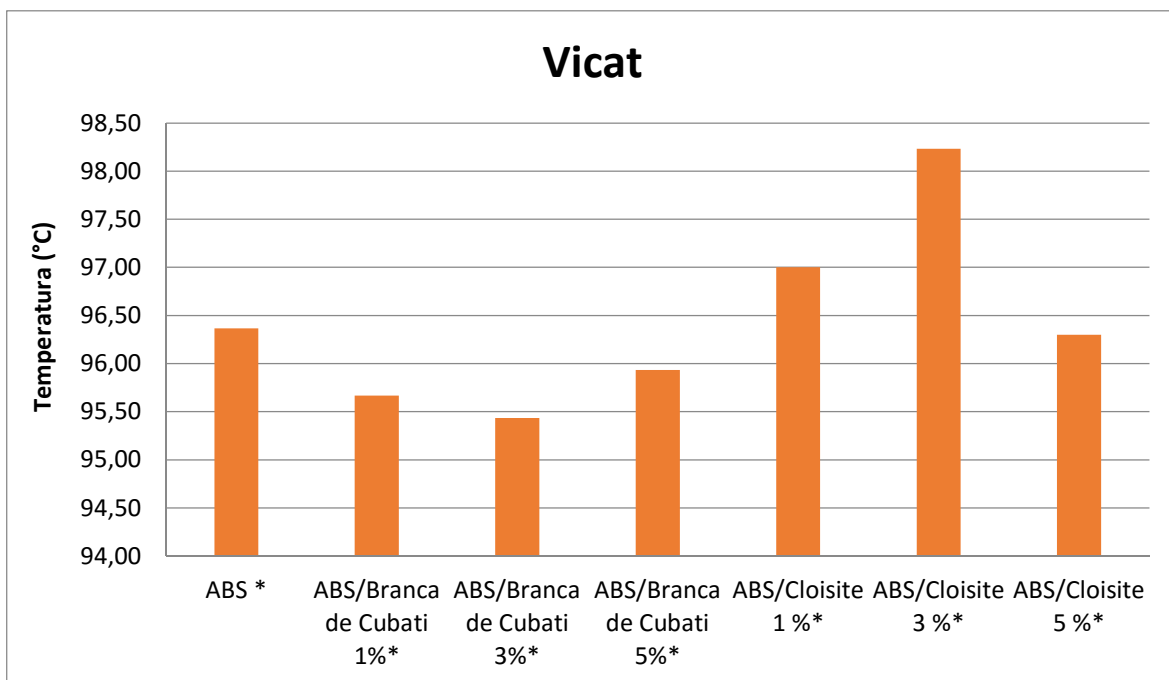


FIGURA 48 - Ponto de amolecimento Vicat para as amostras não irradiadas do ABS e seus compósitos

Quando se analisa o resultado obtido para os compósitos não irradiados, observa-se uma pequena elevação nos valores obtidos para os compósitos em quando comparados com o ABS não irradiado. No caso dos materiais irradiados, a elevação é mais discreta.

Para verificar se há diferenças significativas entre as amostras os dados foram submetidos a análise de variância ANOVA.

A TAB. 15 apresenta os valores obtidos para cada corpo de prova produzido com o ABS e seus compósitos não irradiados.

TABELA 15 - valores obtidos para cada corpo de prova produzido com o ABS e seus compósitos não irradiados Vicat

	ABS*	ABS/ Branca de Cubati 1%*	ABS/ Branca de Cubati 3%*	ABS/ Branca de Cubati 5%*	ABS/ Cloisite 1 %*	ABS/ Cloisite 3%*	ABS/ Cloisite 5 %*
	Vicat (°C)	Vicat (°C)	Vicat (°C)	Vicat (°C)	Vicat (°C)	Vicat (°C)	Vicat (°C)
CP1	92,4	95,7	96,7	95,4	92,9	94,0	93,8
CP2	92,3	95,2	96,2	95,0	93,0	94,2	94,1
CP3	92,3	95,2	96,1	95,2	93,2	94,3	94,0

A TAB. 16 apresenta os resultados da Analise ANOVA para o ABS e seus compósitos não irradiados.

TABELA 16 – Tabela resumo ANOVA para o ABS e seus compósitos não irradiados Vicat

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de liberdade	Média Quadrática (MQ)	Teste F
Tratamentos	35,0114	6	5,8352	136,16
Resíduos	0,6000	14	0,0429	
Total	35,6114	20		

A tabela de referência estabelece valor máximo para o teste F igual a 2,85 para as condições de 6 graus de liberdade para os tratamentos e 14 graus de liberdade para os resíduos e um nível de confiança de 95%, desta forma, com base no valor F obtido para as amostras é possível afirmar que há a diferença estatística entre pelo menos uma das médias.

As médias foram analisadas e agrupadas pelo software estatístico Minitab 16, através do teste de Tukey, para um nível de confiança de 95%.

A TAB. 17 apresenta os resultados obtidos no teste de Tukey para as médias dos resultados do ponto de amolecimento Vicat.

TABELA 17 - Teste Tukey para o ABS e seus compósitos não irradiados Vicat

Formulação	Média Vicat (°C)	Grupo
ABS/Branca de Cubati 3%	96,3	A
ABS/Branca de Cubati 1%	95,4	B
ABS/Branca de Cubati 5%	95,2	B
ABS/Cloisite 3%	94,2	C
ABS/Cloisite 5 %	94,0	C
ABS/Cloisite 1 %	93,1	D
ABS	92,3	E

Conforme o teste de Tukey, as amostras que compartilham o mesmo grupo são estatisticamente iguais.

A TAB. 18 apresenta os valores obtidos para cada corpo de prova para o ABS e seus compósitos irradiados.

TABELA 18 - Valores obtidos para cada corpo de prova para o ABS e seus compósitos irradiados Vicat

	ABS*	ABS/ Branca de Cubati 1%*	ABS/ Branca de Cubati 3%*	ABS/ Branca de Cubati 5%*	ABS/ Cloisite 1 %*	ABS/ Cloisite 3%*	ABS/ Cloisite 5 %*
	Vicat (°C)	Vicat (°C)	Vicat (°C)	Vicat (°C)	Vicat (°C)	Vicat (°C)	Vicat (°C)
CP1	96,3	95,3	95,3	96,0	97,1	97,7	96,2
CP2	96,4	95,6	95,6	95,8	96,9	98,6	96,3
CP3	96,4	96,1	95,4	96,0	97,0	98,4	96,4

A TAB. 19 apresenta os resultados da Análise ANOVA para o ABS e seus compósitos irradiados.

TABELA 19 - Tabela resumo ANOVA para o ABS e seus compósitos irradiados Vicat

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de liberdade	Média Quadrática (MQ)	Teste F
Tratamentos	16,2590	6	2,7098	42,47
Resíduos	0,8933	14	0,0638	
Total	17,1524	20		

Assim como no caso dos materiais não irradiados, a tabela de referência estabelece valor máximo para o teste F igual a 2,85 para as condições de 6 graus de liberdade para os tratamentos e 14 graus de liberdade para os resíduos e um nível de confiança de 95%, desta forma, com base no valor F obtido para as amostras é possível afirmar que há a diferença estatística entre pelo menos uma das médias.

As médias foram analisadas e agrupadas pelo software estatístico Minitab 16, através do teste de Tukey, para um nível de confiança de 95%

A TAB. 20 apresenta os resultados obtidos no teste de Tukey para as médias dos resultados do ponto de amolecimento Vicat.

TABELA 20 - Teste de Tukey para o ABS e seus compósitos irradiados Vicat

Formulação	Média Vicat (°C)	Grupo
ABS/Cloisite 3%*	98,2	A
ABS/Cloisite 1 %*	97,0	B
ABS*	96,4	B C
ABS/Cloisite 5 %*	96,3	B C
ABS/Branca de Cubati 5%*	95,9	C D
ABS/Branca de Cubati 1%*	95,7	C D
ABS/Branca de Cubati 3%*	95,4	D

Conforme o teste de Tukey, as amostras que compartilham o mesmo grupo são estatisticamente iguais.

5.7 Fração Sol Gel

A TAB. 21 apresenta os resultados dos ensaios de fração Sol Gel para as amostras irradiadas e não irradiadas do ABS e seus compósitos. Estes resultados mostram o valor médio calculado a partir dos resultados obtidos nos testes com três corpos de prova, cujo desvio padrão foi menor que 10 % para todos os testes.

Observam-se comportamentos distintos para os materiais irradiados e não irradiados. O ABS natural possui uma Fração Gel de 57%, quando este material é submetido à radiação ionizante a Fração Gel passa a ser de 98,1% o que indica o predomínio do fenômeno de reticulação sobre o fenômeno de degradação para os materiais estudados.

No caso dos compósitos pode-se observar a mesma tendência dos materiais naturais, ou seja, em todas as formulações a fração gel dos compósitos irradiados é maior do que os compósitos não irradiados. Observa-se que à medida que o teor de argila é elevado a fração gel decai, provavelmente devido ao maior teor de SAN inserido como veículo das argilas.

TABELA 21 - resultados dos ensaios de fração Sol Gel para o ABS e seus compósitos irradiados e não irradiados

Formulação	Fração Sol (%)	Fração Gel (%)
ABS	43,0	57,0
ABS/Branca de Cubati 1 %	34,0	66,0
ABS/Branca de Cubati 3 %	53,6	46,4
ABS/Branca de Cubati 5 %	43,7	56,3
ABS/Cloisite 1 %	45,4	54,6
ABS/Cloisite 3 %	59,1	40,9
ABS/Cloisite 5 %	71,9	28,1
ABS *	1,9	98,1
ABS/Branca de Cubati 1 %*	5,9	94,1
ABS/Branca de Cubati 3 %*	14,4	85,6
ABS/Branca de Cubati 5 %*	20,2	79,8
ABS/Cloisite 1 %*	5,3	94,7
ABS/Cloisite 3 %*	2,9	97,1
ABS/Cloisite 5 %*	10,9	89,1

* compósitos irradiados

5.8 Análises por Termogravimetria

Suzuki e Wilkle (1994) realizaram um estudo da degradação térmica do ABS através de análises por termogravimetria, em atmosfera inerte de nitrogênio, variando a temperatura de 20 a 600°C. Os gases oriundos da análise termogravimétrica foram analisados via espectroscopia na região do infravermelho possibilitando aos autores identificar a ordem de degradação dos meros que compõem este polímero. Segundo os autores a degradação se dá em um único estágio, iniciando pela decomposição do butadieno, seguido degradação do estireno e por fim da fase acrilonitrila.

A FIG. 49 apresenta o termograma obtido para estudo da degradação do ABS, cujo resultado foi similar ao observado por Suzuki e Wilkle (1994).

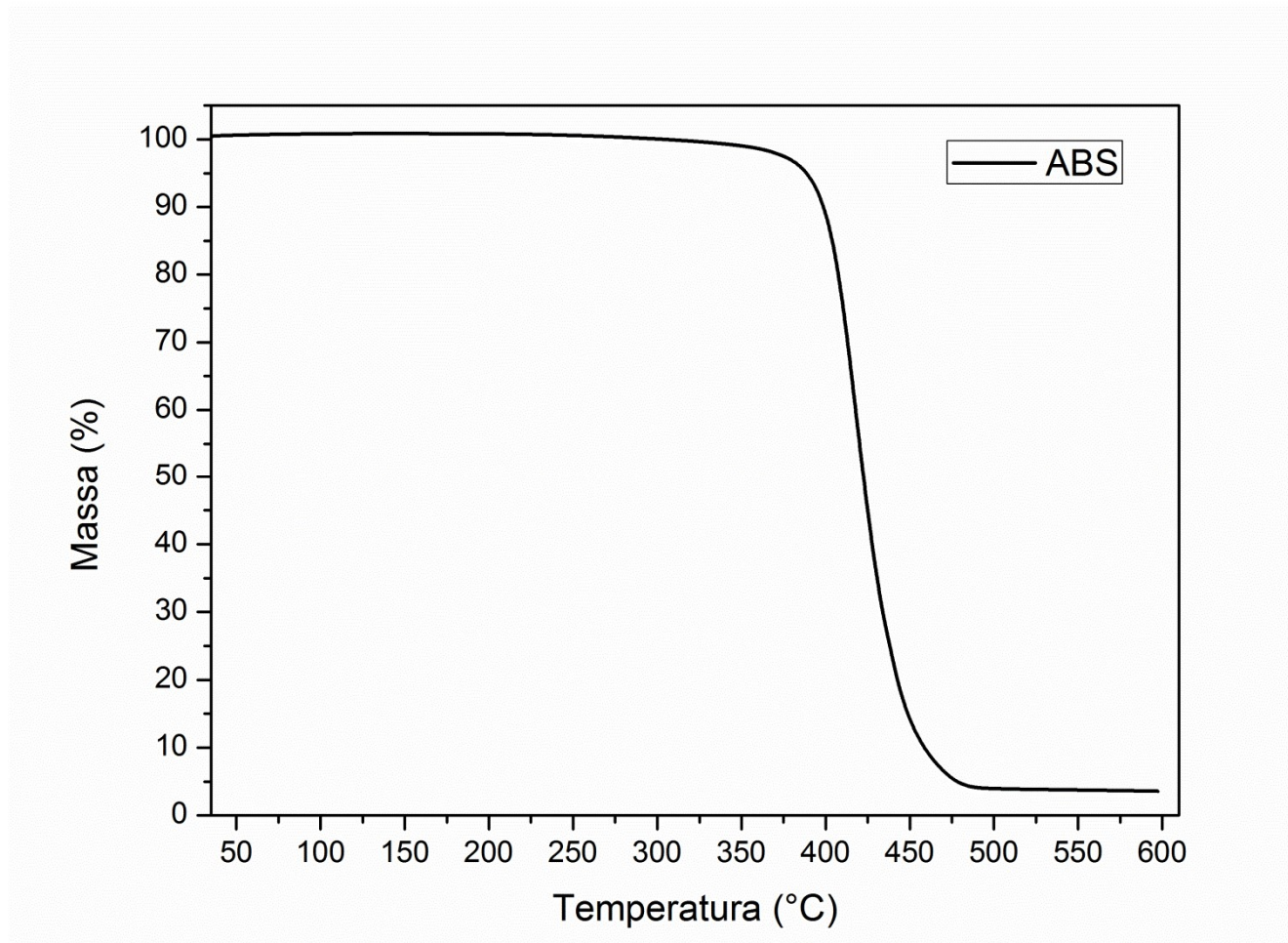


FIGURA 49 – Termograma ABS (fonte: Autor)

A TAB. 22 apresenta as temperaturas encontradas para o ABS e seus compósitos não irradiados para 5%, 50% e 90% de perda de massa além do

resíduo final obtido. O teor aproximado de argila foi estimado através da diferença entre o resíduo de cada compósito e o resíduo do ABS.

TABELA 22 - Dados para a perda de massa do ABS e seus compósitos não irradiados

Formulação	5% de perda de massa (T°C)	50% de perda de massa (T°C)	90% de perda de massa (T°C)	Resíduo (%)	Teor aproximado de argila (%)
ABS	388,4	422,6	458,7	3,5	
ABS/Branca de Cubati 1%	386,5	425,2	460,5	4,5	1,0
ABS/Branca de Cubati 3%	386,9	426,9	465,9	6,5	3,0
ABS/Branca de Cubati 5%	387,6	428,4	479,3	8,8	5,3
ABS/Cloisite 1%	388,3	424,5	460,2	4,4	0,9
ABS/Cloisite 3%	389,8	426,1	465,8	6,6	3,1
ABS/Cloisite 5%	390,1	426,0	477,3	8,8	5,3

Observa-se que o teor de argila encontrado está coerente com o teor de argila teórico

Cervantes et al. (2007) realizaram um estudo da degradação térmica das argilas comerciais da família Cloisite. Dentre outras argilas, este trabalho estudou a decomposição da argila Cloisite Na® através de análises termogravimétricas, em atmosfera inerte de nitrogênio, em uma faixa de temperatura de 50 a 600°C com os gases oriundos da decomposição sendo estudados através de análises de espectroscopia no infravermelho. Os resultados obtidos para a argila Cloisite Na® não apontam decomposição da argila nesta faixa de temperatura, as únicas perdas de massa visualizadas foram atribuídas à presença de umidade.

A FIG. 50 apresenta os termogramas obtidos para o ABS e seus compósitos preparados com a argila Cloisite Na®.

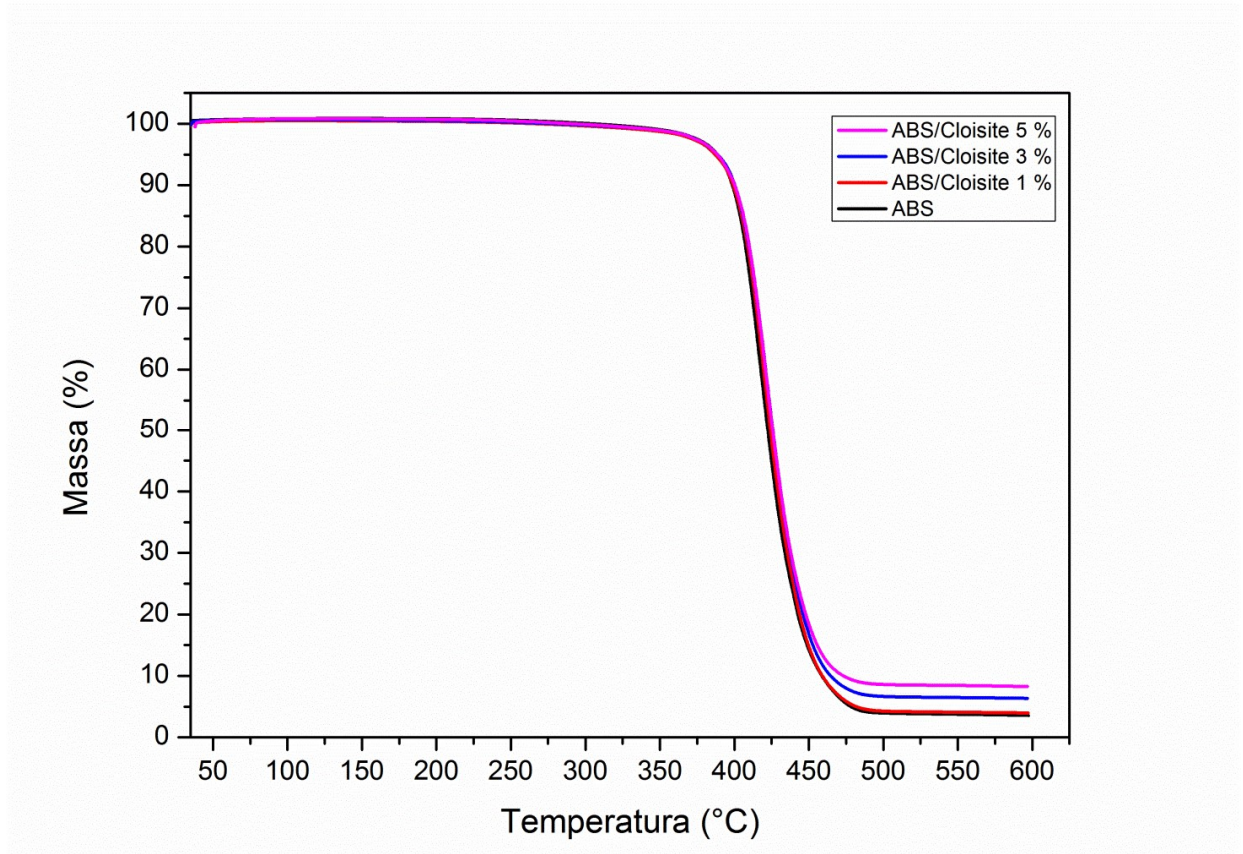


FIGURA 50 - Termogramas obtidos para o ABS e seus compósitos preparados com a argila Cloisite Na® (fonte: Autor)

A FIG. 51 apresenta os termogramas obtidos para ABS e seus compósitos preparados com a argila Branca de Cubati não irradiados.

Conforme estudos de Cervantes et al. (2007) a eliminação dos sais quaternários de amônio se dá em temperaturas entre 250 e 450°C, fato que explica as diferenças de pontos de perda de massa entre os compósitos preparados com a argila Branca de Cubati e Cloisite Na®.

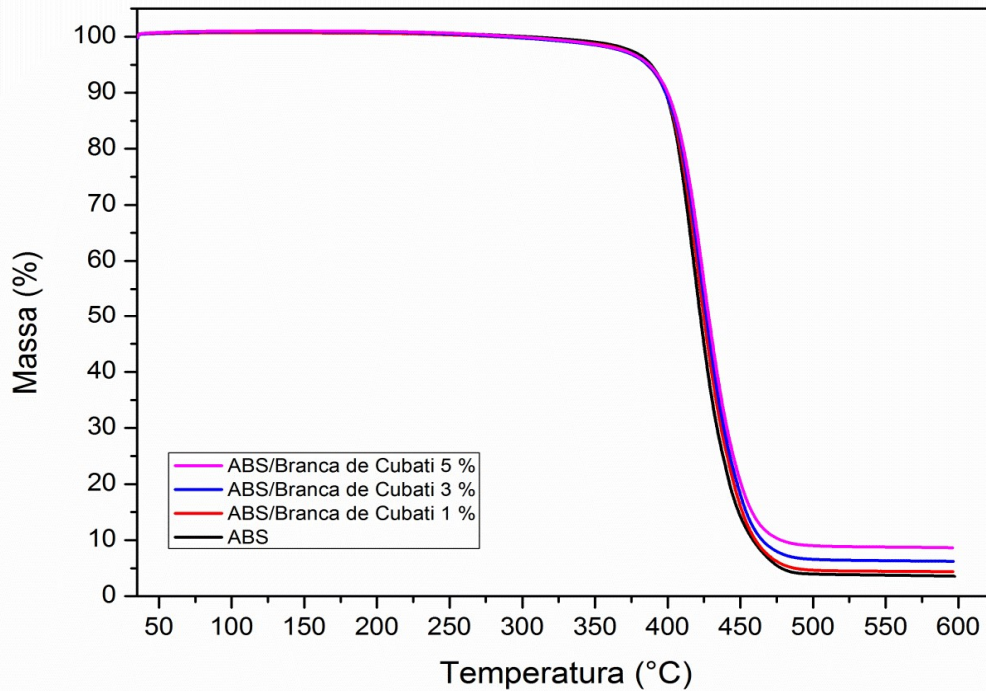


FIGURA 51 - Termogramas obtidos para ABS e seus compósitos preparados com a argila Branca de Cubati não irradiados. (fonte: Autor)

A FIG. 52 apresenta o termograma obtido para o ABS e o ABS Irradiado.

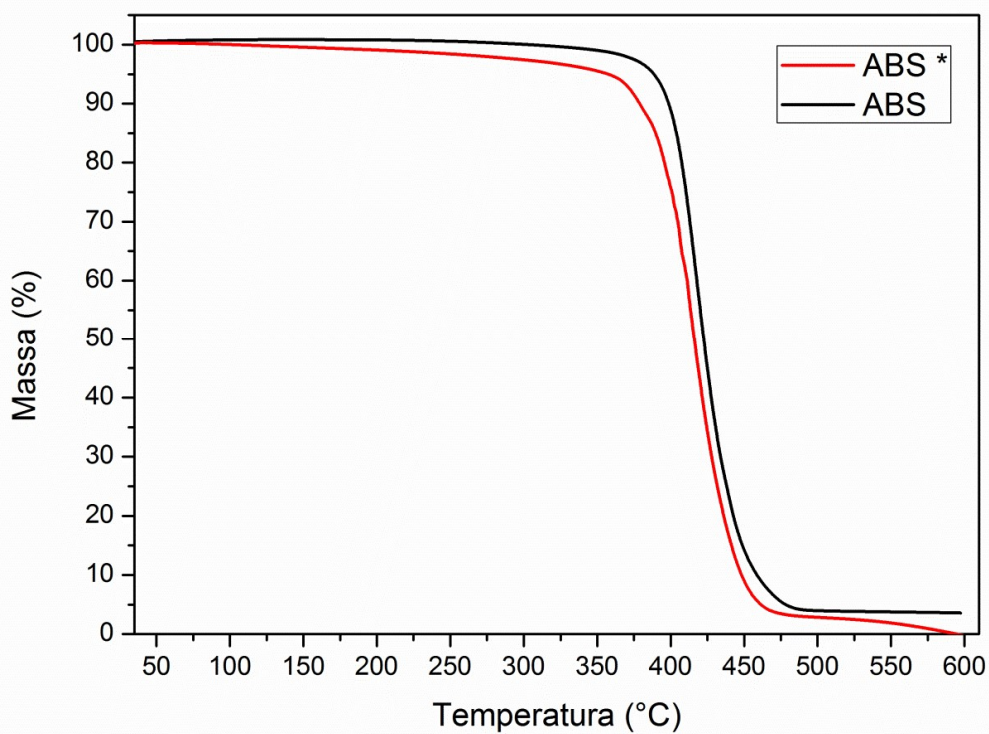


FIGURA 52 - Termograma obtido para o ABS e o ABS Irradiado. (fonte: Autor)

Em seus estudos Jun (2015) atribui a redução das temperaturas de perda de massa do ABS irradiado a uma dose de 200 KGy em relação ao ABS não irradiado a resíduos de radicais livres formados durante o processo de irradiação que favorecem a degradação quando o material é submetido a altas temperaturas. Ainda segundo Jun (2015) Isto também contribui para a redução do resíduo observado pois aumenta o teor de voláteis liberado.

A TAB. 23 apresenta os dados obtidos para a perda de massa do ABS E seus compósitos irradiados.

TABELA 23 - Dados para a perda de massa do ABS e seus compósitos irradiados

Formulação	5% de perda de massa (T°C)	50% de perda de massa (T°C)	90% de perda de massa (T°C)	Resíduo (%)
ABS *	357,11	404,72	517,79	0,04
ABS/Branca de Cubati 1 %*	351,00	402,66	523,16	3,51
ABS/Branca de Cubati 3 %*	361,64	405,79	521,99	5,79
ABS/Branca de Cubati 5 %*	355,21	404,20	522,24	6,79
ABS/Cloisite 1 %*	365,65	405,28	518,96	4,01
ABS/Cloisite 3 %*	362,19	407,01	520,06	5,81
ABS/Cloisite 5 %*	361,92	403,93	522,01	7,35

A FIG. 53 apresenta os termogramas obtidos para o ABS e seus compósitos irradiados preparados com a argila Branca de Cubati

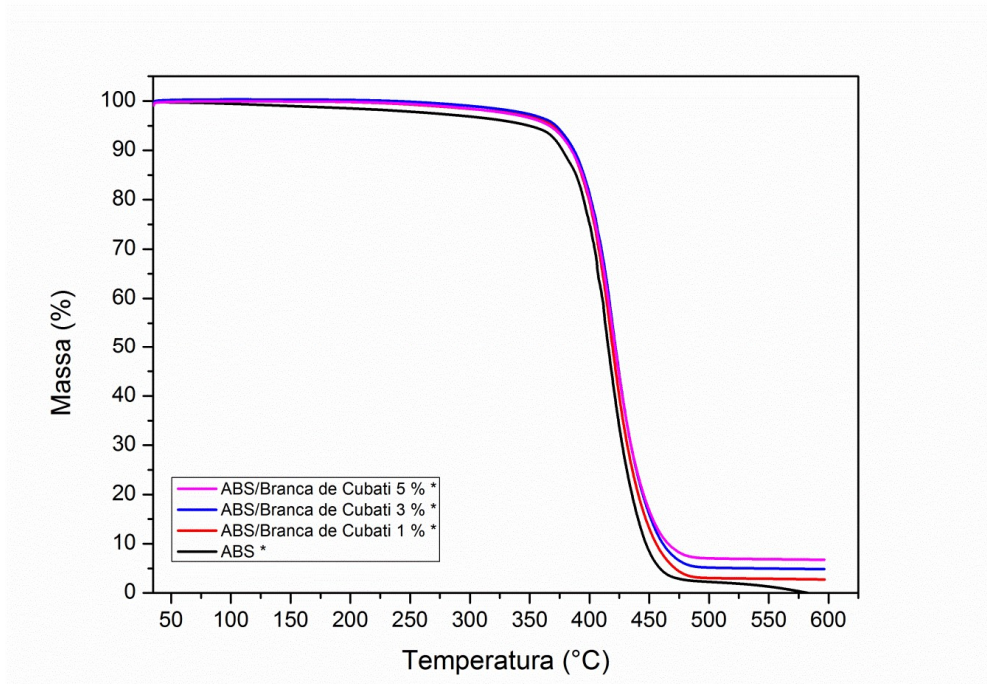


FIGURA 53 - Termogramas obtidos para o ABS e seus compósitos produzidos com a argila Branca de Cubati irradiados (fonte: Autor)

A FIG. 54 mostra os termogramas obtidos para o ABS e seus compósitos produzidos com a argila Cloisite Na® irradiados.

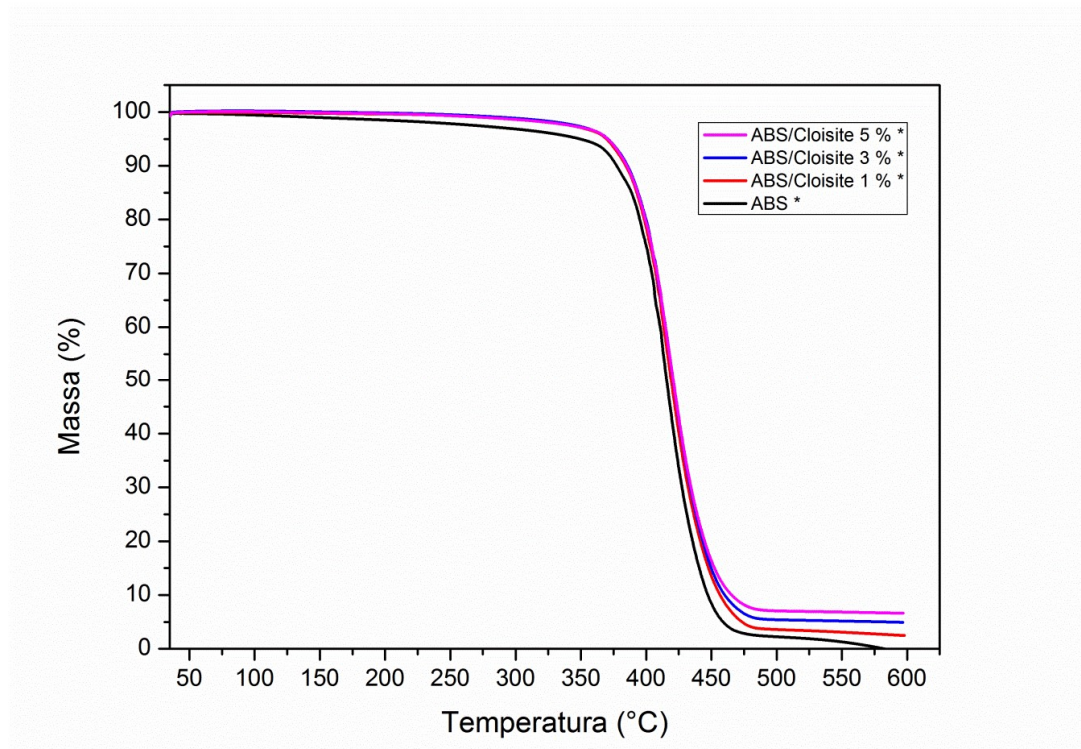


FIGURA 54 - Termogramas obtidos para o ABS e seus compósitos produzidos com a argila Cloisite Na® irradiados (fonte: Autor)

Os compósitos irradiados apresentam a mesma tendência de redução de temperaturas de decomposição e de valores de resíduo que o ABS irradiado.

5.9 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-MEV)

A FIG. 55 mostra as imagens obtidas para o ABS irradiado a uma ampliação de 40 000 vezes.

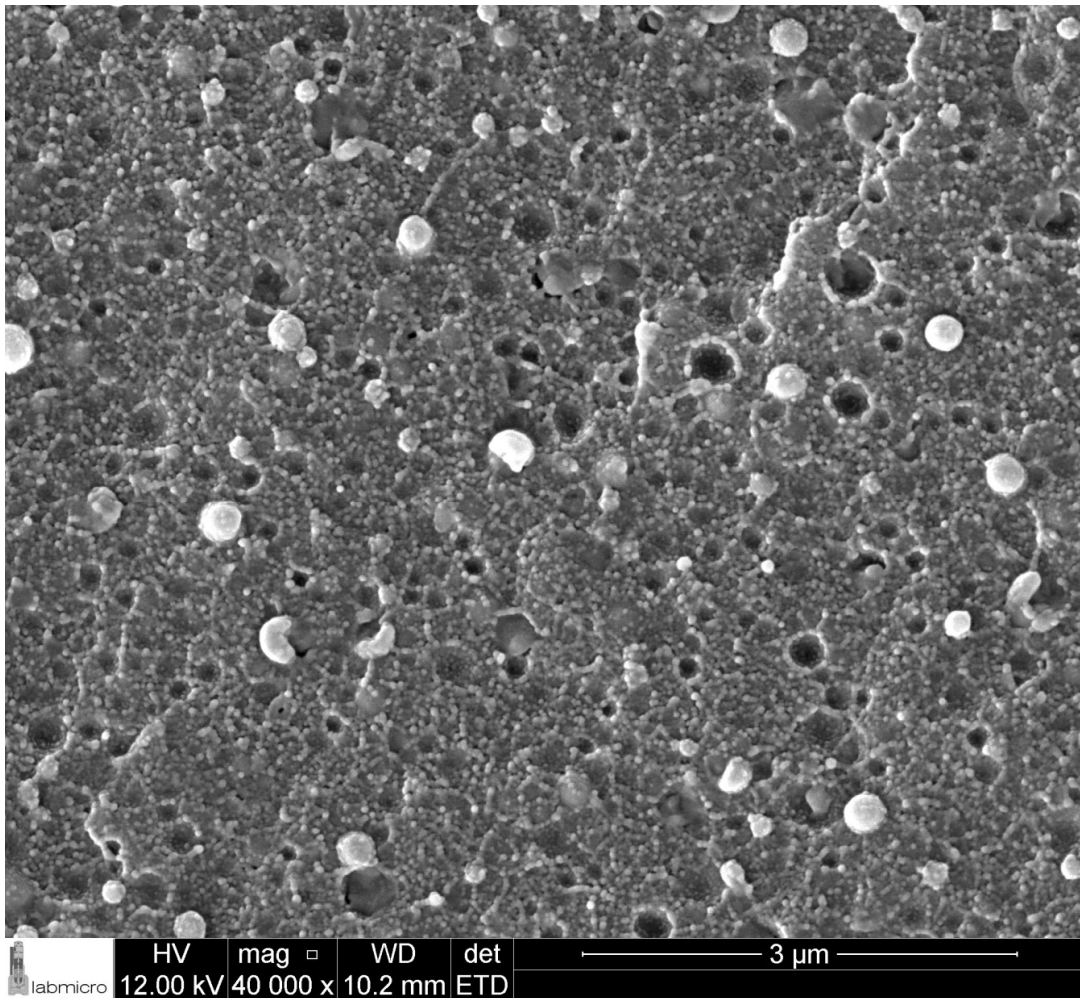


FIGURA 55 - Imagens obtidas para o ABS irradiado a uma ampliação de 40 000 vezes (fonte: Autor)

Conforme Matyjaszewski (2014), nas microscopias do abs verifica-se claramente a presença de duas, a primeira delas em formato elíptico e de cor clara é referente ao butadieno, à segunda fase continua e sem separações visíveis se referem aos demais monômeros acrilonitrila e estireno.

A FIG. 56 mostra a imagem do compósito de ABS preparado com a argila 1% da argila Cloisite Na® a uma ampliação de 40 000 vezes. Verifica-se que, além das fases citadas para a FIG. 51 do ABS irradiado há a presença de uma terceira fase, referente à argila Cloisite Na®.

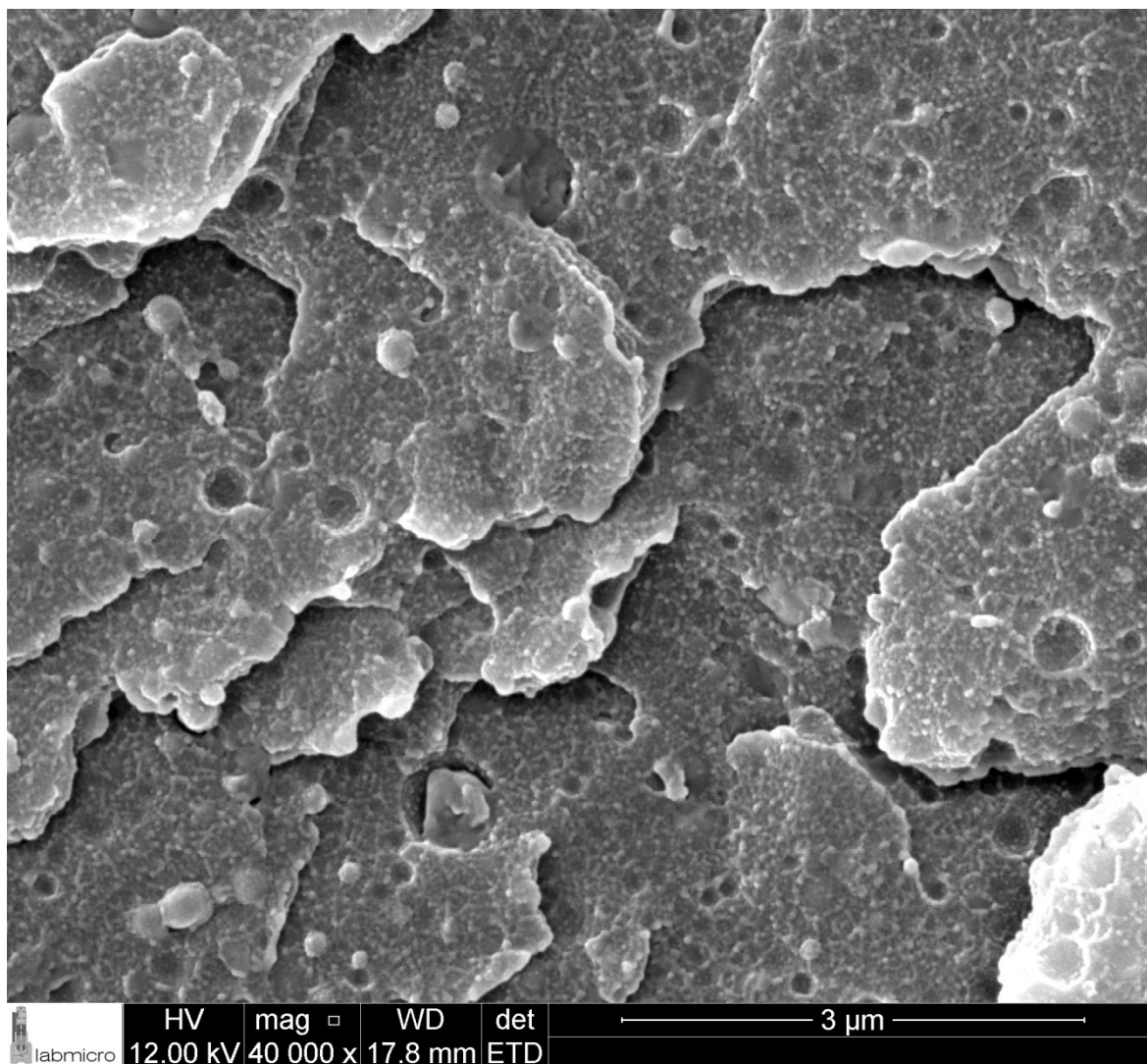


FIGURA 56 - Imagem do compósito de ABS preparado com a argila 1% da argila Cloisite Na® a uma ampliação de 40 000 vezes (fonte: Autor)

A FIG. 57 mostra outro ponto da amostra ABS/1% Cloisite Na® irradiado onde é possível perceber mais claramente a presença de partículas de argila.

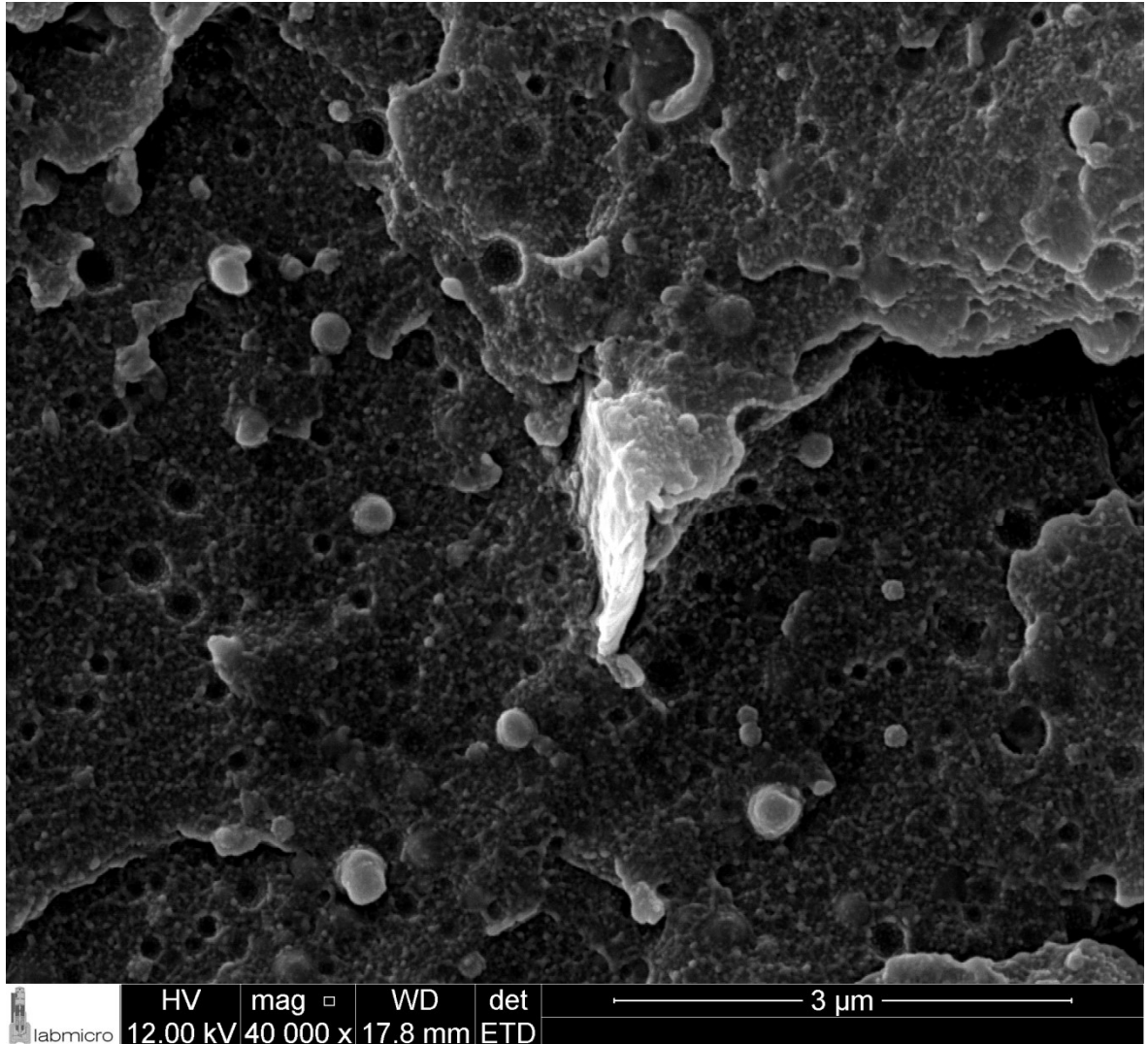


FIGURA 57 - Imagem do compósito de ABS preparado com a argila 1% da argila Cloisite Na® a uma ampliação de 40 000 vezes ponto II (fonte: Autor)

A FIG. 58 mostras a imagem obtida para o compósito ABS 5% argila Branca de Cubati a uma ampliação de 40000 vezes.

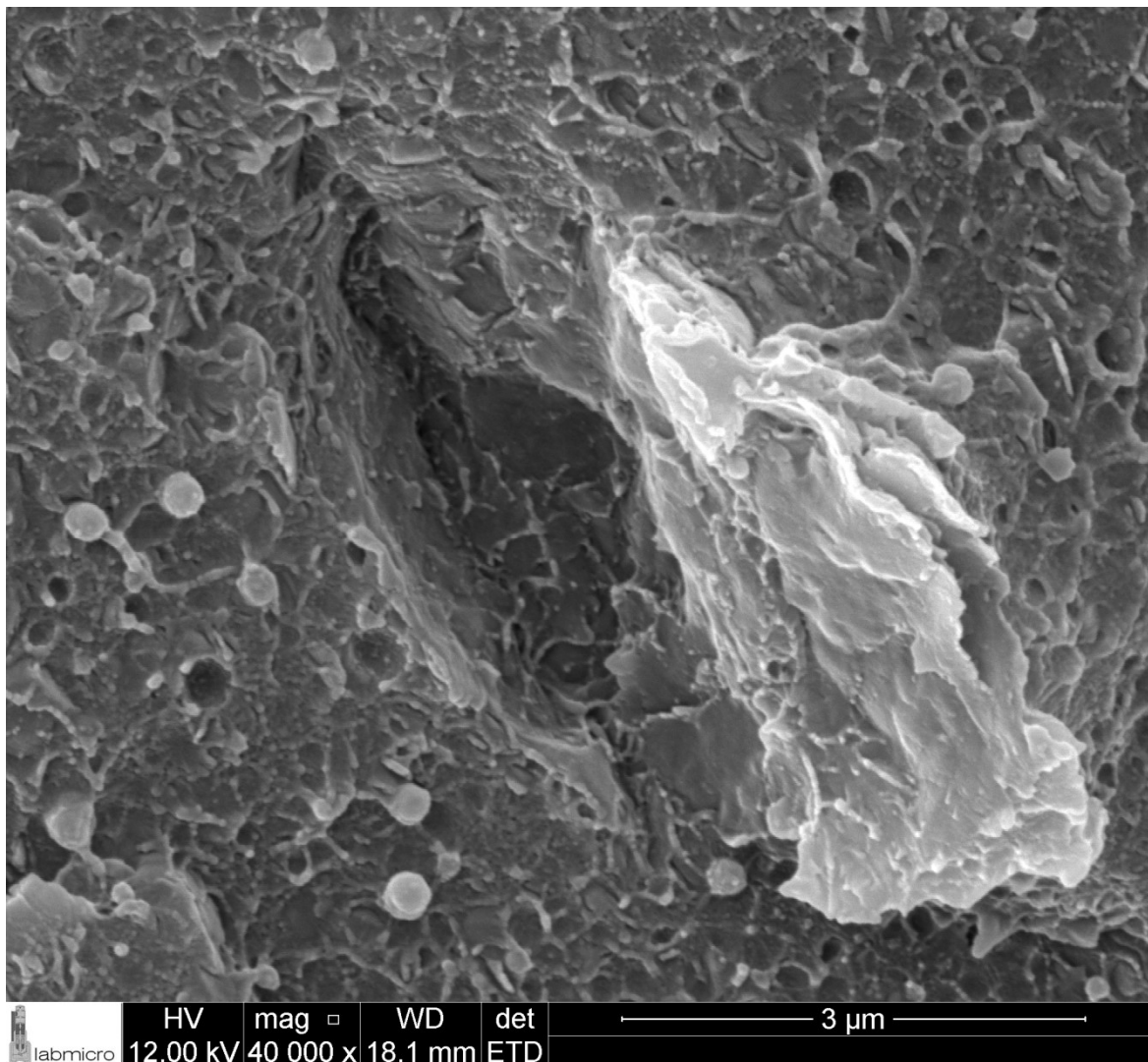


FIGURA 58 - Imagem obtida para o compósito ABS 5% argila Branca de Cubati a uma ampliação de 40000 vezes

Observa-se a presença de grandes aglomerados de argila, desta forma é possível concluir que o aumento da concentração das argilas promoveu um aumento na quantidade de aglomerados de argilas na matriz polimérica.

Estes resultados indicam a necessidade de melhoria na formulação dos concentrados de argila ou nos parâmetros de processamento do material visando uma melhor dispersão.

6 CONCLUSÃO

As análises de difração de raios X mostraram que o processo de organofilização da argila Branca de Cubati foi eficiente e que a incorporação dos concentrados de argilas na matriz polimérica, através de um moinho adiabático, promoveu uma boa dispersão das nanopartículas de argila. Esta análise mostra ainda uma alteração nos difratogramas dos compósitos submetidos à radiação ionizante, o que indica alterações na estrutura do material.

Os ensaios de resistência a tração mostraram que, uma elevação na porcentagem de argila incorporada a matriz de ABS promove melhora nas propriedades de resistência à tração no ponto de ruptura e módulo de elasticidade e redução na porcentagem de deformação para este ensaio, o que era de se esperar, uma vez que quanto maior a resistências à tração e o módulo elástico de um dado material menor é a sua deformação.

Os resultados mostraram que os compósitos preparados com a argila Branca de Cubati apresentaram maiores ganhos nas propriedades de resistência à tração quando comparados aos compósitos preparados com a argila Cloisite Na.

Os compósitos submetidos a radiação ionizante apresentaram ganhos ainda maiores nas propriedades de resistência à tração no ponto de ruptura e módulo de elasticidade quando comparados aos compósitos não irradiados, e, apresentaram, conseqüentemente, redução na porcentagem de deformação na ruptura.

Os ensaios de resistência à flexão apresentaram resultados similares aos ensaios de resistência a tração.

Os ensaios de resistência ao impacto Izod indicaram uma perda desta propriedade quando são adicionadas argilas à matriz polimérica, esta perda se acentua a medida em que a porcentagem de argila nos compósitos é aumentada. O ABS quando submetido a radiação ionizante apresenta perda em sua propriedade de resistência o impacto, seus compósitos seguem a mesma tendência.

O ensaio de determinação da temperatura de distorção térmica (HDT) mostrou que a adição de argilas promoveu ganhos nesta propriedade, sendo os

melhores resultados obtidos com a argila Branca de Cubati. Os compósitos irradiados também apresentaram ganhos ainda maiores e, seguindo a mesma tendência dos compósitos não irradiados, os maiores ganhos foram obtidos com a argila Branca de Cubati.

Os ensaios de determinação do ponto de amolecimento Vicat apresentaram pequenos ganhos, sendo os maiores observados para os compósitos irradiados

O ensaio de fração Sol Gel mostrou que o processo de irradiação promoveu preferencialmente a reticulação da matriz polimérica ABS.

Os resultados das análises por termogravimetria indicaram uma redução na estabilidade térmica dos compósitos irradiados.

As análises por microscopia eletrônica com emissão de campo (FEG-MEV) mostraram que para os compósitos injetados há a presença de aglomerados de argilas, o que indica que o processo de obtenção e incorporação dos concentrados de argilas podem ser melhorados para que os ganhos obtidos sejam ainda maiores.

A modificação de uma variação comum de ABS através da incorporação das argilas se mostrou eficiente para se obter ganhos em uma série de propriedades mecânicas e térmicas do ABS. Os resultados obtidos com a argila organofilizadas foram superiores aos obtidos com a argila não organofilizadas. O tratamento por radiação ionizante maximizou os ganhos obtidos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar os efeitos de diferentes surfactantes catiônicos para a modificação da argila para melhorar a dispersão das argilas no ABS e reduzir a formação de aglomerados.

Estudar a modificação de argilas por meio da técnica de sonoquímica e posterior incorporação no ABS.

Avaliar a utilização de agentes dispersantes durante o processamento dos concentrados de argila visando a obtenção de um nanocompósito ABS/Argila homogêneo com baixíssima concentração de aglomerados.

Utilização direta do ABS como veículo para os concentrados de argila em substituição ao SAN.

Estudo comparativo da incorporação de diferentes argilas brasileira nas propriedades mecânicas do ABS.

8 PUBLICAÇÕES DERIVADAS

SALES, J. N. ;SILVA, A. A., VALENZUELA-DIAZ, F. R.; MOURA, E. A. B. Influence of the Nanoclay Cloisite 20A Incorporation on Properties of Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS), in **Characterization of Minerals, Metals, and Materials** 2015 (eds J. S. Carpenter, C. Bai, J. P. Escobedo, J.-Y. Hwang, S. Ikhmayies, B. Li, J. Li, S. N. Monteiro, Z. Peng and M. Zhang), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. Disponível em:

<<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781119093404.ch20/references>>

Acessado em: 11 nov. 2016

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABS *Acrylonitrile Butadiene Styrene copolymers continuous mass polymerization proprietary process technology*. ENI Versils – Catálogo técnico, Itália, 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for tensile properties of plastics**, 2001.(ASTM D 638-01).
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for determining the izod pendulum impact resistance of plastics**. 2006 (ASTM D 256 – 06).
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for deflection temperature of plastics under flexural load in the edgewise position**. 2001(ASTM D 648 – 01).
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials**. 2000. (ASTM D 790-00).
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics. 2016 (ASTM D 2765-16).
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test methods for Vicat softening temperature of plastics**. 2004 (ASTM D 1525 – 04).
- ANADAO, P. **Tecnologia de Nanocompósitos - Polímero – Argila**. São Paulo. Editora Artliber, 2012
- ANADAO, P; WIEBECK, H.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Panorama da Pesquisa Acadêmica Brasileira em Nanocompósitos Polímero/Argila e Tendências para o Futuro. **Polímeros**, São Carlos , v. 21, n. 5, p. 443-452, 2011 .
- BANIK, I.; BHOWMICK, A. K. Effect of electron beam irradiation on the properties of crosslinked rubbers. **Radiation Physics and Chemistry**., v. 58, n 3, p. 293–298, 2000.s
- BARBOSA, R.; MORAIS, D. D. S.; ARAUJO, E. M.; MELO, T. J. A. Caracterizações de argilas bentoníticas e síntese de argilas organofílicas para uso em nanocompósitos poliméricos: parte II. **Cerâmica**., vol.58, n.347, p.363-367, 2012. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132012000300013&lng=en&nrm=iso. Acesso em 12 out. 2016
- BROWN, R. Handbook of Polymer Testing Short-Term Mechanical Tests Shawbury UK, Rapra, 2002.
- BYK Additives & Instruments **Technical Data Sheet Cloisite Na ®**. Folha de dados, Alemanha, 2013
- CALLISTER, W.D.J. **Ciência e engenharia de materiais uma introdução**. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2008 p. 422-451.
- CANEVAROLO JUNIOR, S.V. Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Editora Artliber, 2006, p. 17-19.
- CANEVAROLO, S. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. 1 ed. 2012 São Paulo: Editora Artliber,
- CAVALCANTI, J. V. F. L.; DA MOTTA, M.; ABREU, C. A. M.; BARAÚNA, O. S.; PORTELA, L. A. P. Utilização de argilas esmectíticas do nordeste do Brasil para preparação de um adsorvente organofílico. **Cerâmica**, São Paulo , v. 56, n. 338, p. 168-178, 2010 . Disponível em:

- <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132010000200012&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 09 Nov. 2016.
- CERVANTES, M.; CAUICH, J.; VÁZQUEZ, H.; PAUL, D. R. Thermal degradation of commercial available organoclays by TGA-FTIR. **Thermochimica Acta.**, v. 457, n. 1, p. 92-102, 2007
- CHEN, B.; EVANS, J. R. G. Impact strength of polymer-clay nanocomposites. **Soft Matter.**, v. 5, n. 19, p. 3572-3584, 2009.
- DAS, A. K., SUIN, S., SHRIVASTAVA, N. K., MAITI, S., MISHRA, J.K. AND KHATUA, B.B. Effect of nanoclay on the morphology and properties of acrylonitrile butadiene styrene toughened polyoxymethylene (POM)/clay nanocomposites. **Polymer Composites.**, v. 35, p. 273–282, 2014
- DELBEM, M. F.; VALERA, T. S.; VALENZUELA-DIAZ, F. R.; DEMARQUETTE, N. R. Modification of a Brazilian smectite clay with different quaternary ammonium salts. **Quim. Nova**, vol. 33, p.309-315, 2010.
- DELBEM, M. F.; VALERA, T. S.; VALENZUELA-DIAZ, F. R.; DEMARQUETTE, N. R. Modification of a Brazilian smectite clay with different quaternary ammonium salts. **Quimica Nova**, v. 33, n. 2, p. 309-315, 2010.
- DENARI, G.B.; CAVALHEIRO, E.T.G. Principos de Análise térmica. Notas de aula. Universidade federal de São Carlos, 2012
- DIFRAÇÃO DE RAIOS-X. Física moderna. Disponível em: <http://www.if.ufrgs.br/tex/fis142/fismod/mod05/m_s03.html > Página acessada em 25/09/2005.
- HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO, M.; GORGA, R. E. Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing and application: An overview. **Journal of Composite Materials.**, v.40, n. 17, p. 1511-1575, 2006.
- IONASHIRO, M. Giolito. **Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo, Editora Giz editorial: São Paulo, 2004, p. 10-29.
- JUN, J.C.G. Investigation of electron beam irradiated acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) under oven treatment. 2015, Tese (Doutorado), Universiti Tunku Abdul Rahman
- KAR, K. K., SRIVASTAVA, S., RAHAMAN, A. AND NAYAK, S.K. Acrylonitrile-butadiene-styrene nanocomposites filled with nanosized alumina. **Polymer Composites.**, v.29, p. 489–499, 2008.
- LANDI, T. R.L. **Estudo do efeito da radiação ionizante por feixe de elétrons sobre o terpolímero acrilonitrila butadieno estireno - ABS**. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2003.
- LIANG, J. Tensile and Flexural Properties of Hollow Glass Bead-filled ABS Composites. **Journal of Elastomers and Plastics.**, v. 37, n. 4, p. 361-370, 2005
- LONGBIAO, L. Fatigue Life Prediction of Carbon Fiber-Reinforced Ceramic-Matrix Composites at Room and Elevated Temperatures. Part I: Experimental Analysis. **Applied Composite Materials.**, v. 23, n. 2, p. 101–117, 2016.
- LUZ A. B., LINS F. A. F.; **Rochas & Minerais Industriais**, CETEM/MCT, 2008. Pg 239-255
- Makuuchi, k.; Cheng, S. **Radiation Processing of Polymer Materials and Its Industrial Applications**. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2012, p. 126-128

- MANSHAIEA, R.; KHORASANIA, S. N.; VESHAREA, S. J.; ABADCHIB, M. R. Effect of electron beam irradiation on the properties of natural rubber (NR)/styrene–butadiene rubber (SBR) blend. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 80, n. 1, p. 100–106, 2011
- MARGOLIS, J. M. *Engineering Plastics Handbook*. New York, McGraw-Hill Education: New York, 2005, vol 1, p.101-130
- MAZZUCCO, M. L.C.; MARCHESIN, M. S.; FERNANDES, E. G.; COSTA, R. A.; MARINI, J.; BRETAS, R. E. S.; BARTOLI, J. R. Nanocomposites of acrylonitrilebutadiene- styrene/montmorillonite/ styrene block copolymers: Structural, rheological, mechanical and flammability studies on the effect of organoclays and compatibilizers using statistically designed experiments. *Journal of Composite Materials*., v. 50, n.6, p. 771–782, 2016.
- MITTAL, V. *Optimization of Polymer Nanocomposite Properties*. Weinheim , Wiley-VCH: Weinheim, 2010. pg 333 - 349
- MONTGOMERY, D.C.; RUNGER, G. C.; *Estatística Aplicada e Probabilidade Para Engenheiros*. São Paulo. Editora LTC, 2012. p. 273-295, 2012
- MORALES, A.R.;PAIVA, L.B. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16, n. 2, p. 136-140, 2006.
- MOUSTAFAA, A.B.; MOUNIRB, R.; EL MILIGYB, A.A.; MOHAMEDB, M. A. Effect of gamma irradiation on the properties of natural rubber/styrene butadiene rubber blends. *Arabian Journal of Chemistry*., v.9, p. S124–S129, 2016
- NAGASAWA, N.; KANEDA, A.; KANAZAWA, S.; YAGI, T.; MITOMO, H.; YOSHII, F.; TAMADA, M. Application of poly(lactic acid) modified by radiation crosslinking. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 236, p. 611–616, 2005.
- NISHI, Y.; YAMAMOTO, T.; NAMBA , S.; TAKEI, H.; IWATA, K. High Impact Value of CFRP/ABS/CFRP Sandwich Structural Composite Homogeneously Irradiated with Low Voltage Electron Beam. *Materials Transactions*. v. 52, N. 1, p. 73-80, 2011.
- NORIMAN, N.Z.; ISMAIL, H. The effects of electron beam irradiation on the thermal properties, fatigue life and natural weathering of styrene butadiene rubber/recycled acrylonitrile–butadiene rubber blends. *Materials and Design*, v. 32, p. 3336–3346, 2011
- PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V.. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, São Paulo , v. 54, n. 330, p. 213-226, 2008.
- PATIÑO-SOTO, A. P.; SANCHEZ-VALDES, S.; RAMOS-DEVALLE, L. F.; Morphological and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposites using two different ABS polymers and four different montmorillonite clays. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*., v.46, p. 190–200, 2008.
- RADHI M.M., HAIDER A. J., JAMEEL Z. N., TEE T. W., RAHMA M. Z. B. A., KASSIM A. B.; Synthesis and Characterization of Grafted Acrylonitrile on Polystyrene modified with Carbon nanotubes using Gamma-irradiation, *Research Journal of Chemical Sciences*, Vol. 2, 2012
- RAHIMI, M.; ESFAHANIAN, M.; MORADI, M. Effect of reprocessing on shrinkage and mechanical properties of ABS and investigating the proper blend of virgin

- and recycled ABS in injection molding. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 214, n. 11, p. 2359-2365, 2014.
- RAHIMI, M.; ESFAHANIAN, M.; MORADI, M. Effect of reprocessing on shrinkage and mechanical properties of ABS and investigating the proper blend of virgin and recycled ABS in injection molding. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 214, n. 11, p. 2359-2365, 2014
- RATNAM, C.T.; RAMLEE, N.A.; APPADU, S.; MANSHOR, S. M.; ISMAIL, H. Preparation and Electron Beam Irradiation of PVC/ENR/CNTs Nanocomposites. **Journal Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 54, n. 2, 2015.
- Recycling of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) copolymers from waste electrical and electronic equipment (WEEE), through using an epoxy-based chain extender Original Research Article; **Polymer Degradation and Stability**, Volume 112, February 2015, Pages 167-174 Jia Wang, , Yingchun Li, , Jiangfeng Song, , Maoyong He, , Jingjing Song, , Kai Xia,
- SANTOS, P.A.; SIMIELLI, E. R. **Plásticos de Engenharia: Principais tipos e sua moldagem por injeção**. 1ed. São Paulo: Editora Artliber, 2010, p. 15-28.
- SATTIA, A.; CIOLINO, A.; ANDREUCETTIA, N.; VALLÉSB, E. The role of unsaturations in the Gamma irradiation of crosslinkable polymers. **Radiation Physics and Chemistry**, v.115, p.119-126, 2015.
- SEYMOUR R. B.; KIRSHENBAUM G. S. **High performance polymers: Their origin and development**. 1 ed. New York/Amsterdam/London: Elsevier Science Publishing Co., 1986, p. 125-135.
- SILVA A. R. V., FERREIRA H. C.; Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais, **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3, n.2, p. 26-35, 2008.
- SOUZA S. P. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo, Edgard Blucher, v.3, 2 Ed., 1992.
- SU, Y.; OUYANG, Q.; ZHANG, W.; LI, Z.; GUO, Q.; FAN, G.; ZHANG D. Composite structure modeling and mechanical behavior of particle reinforced metal matrix composites. **Materials Science and Engineering: A**. Shanghai, Mar. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509314000458>>. Acesso em 22 set. 2016
- Suzuki, M.; Wilkie, A.C. The thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymers as studied by TGA/FTIR. **Polymer Degradation and Stability**, v. 47, n. 2, p. 217-221, 1995.
- TSCHIPTSCHIN, A. P. PMT 5858 - **Técnicas de microscopia eletrônica de varredura para caracterização de materiais**. PMT-EPUSP, Notas de aula, 2013.
- TSUCHIKURA, N.; FAUDREE, M. C.; NISHI, Y. Charpy Impact Value of Sandwich Structural (CFRP/ABS/CFRP) Composites Constructed with Carbon Fiber Reinforced Epoxy Polymer (CFRP) and Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) Sheets Separately Irradiated by Electron Beam Prior to Lamination. **Materials Transactions**, v.54, n. 3, p. 371-379, 2013.

- VALENZUELA DIAZ, F. R. **Preparação, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas.** 1994, Tese (Doutorado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- WANG, J.; LIB, Y.; SONG, J.; HEB, M.; SONG, J.; XIAB, K. Recycling of acrylonitrile–butadiene–styrene (ABS) copolymers from waste electrical and electronic equipment (WEEE), through using an epoxy-based chain extender. **Polymer Degradation and Stability**, v. 112, p. 167–174, 2015.
- WIEBECK H., HARADA, J. **Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações.** São Paulo: Editora Artliber, 2005.
- ZHI W., CHAN C.M., ZHU S.H, SHEN J., Compatibilization of polystyrene and low density polyethylene blends by a two-step crosslinking process, **Polymer**, v. 39, n. 26, p. 6801-6806, 1998.