UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO TECNÓLOGICO
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Trabalho de Conclusão de Curso

EFEITO DA ADIÇÃO DE ARGILAS MODIFICADAS NO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE BLENDAS DE PC/ABS

Gabriela Escobar Hochmuller da Silva

Pelotas, 2017.

Gabriela Escobar Hochmuller da Silva

EFEITO DA ADIÇÃO DE ARGILAS MODIFICADAS NO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE BLENDAS DE PC/ABS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Profª. Drª. Amanda Dantas de Oliveira
Coorientador: Prof. Dr, Neftali Lennin Villareal Carreño

Pelotas, 2017.

Gabriela Escobar Hochmuller da Silva

EFEITO DA ADIÇÃO DE ARGILAS MODIFICADAS NO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE BLENDAS DE PC/ABS

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado, como requisito parcial, para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas.
Data da Defesa: 10/02/2014
Banca examinadora:

_____

Profª. Drª. Amanda Dantas de Oliveira (Orientador) Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos

_____

Prof. Dr. Neftalí Lenin Villareal Carreño (Coorientador) Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos

_____

Profª. Drª. Margarete Regina Freitas Gonçalves Doutora em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

_____

Profª. Drª. Alice Gonçalves Osório Doutora em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dedico esse trabalho à minha família,
em especial, minha mãe,
meus irmãos

e minha avó (In memoriam).

Agradecimentos

À minha família pelo apoio, compreensão e incentivo durante toda a graduação. Obrigada por me ajudarem a tornar isso real.

Aos meus professores que são minha fonte de inspiração profissional. Obrigada pelos ensinamentos.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEMESUL) da Universidade Federal de Rio Grande (FURG) pelas análises de difração. Ao Centro de Desenvolvimento e Controle em Biomateriais da Universidade Federal de Pelotas (UFPEL) pelas análises de espectroscopia de infravermelho. Ao laboratório NovoNano da UFPEL pelas microscopias eletrônicas. Ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR), pelas análises de calorimetria diferencial de varredura.

Aos meus colegas e amigos por tornarem esse período muito mais agradável, e por toda ajuda nos momentos de dúvidas. Em especial Caio, João, Jonas, Juliana, Luiza, Maria, Oscar e Patricia.

A Samsung e a Videolar-Innova, pela doação do PC e ABS.

E a todos aqueles que em algum momento e de alguma maneira contribuíram na minha formação e na realização desse trabalho.

“*Nunca nada grandioso no mundo foi feito sem uma grande dose de paixão*”

(Georg Wilhelm Friedrich Hegel)

Resumo

SILVA, Gabriela Escobar Hochmuller da. **Efeito da adição de argilas modificadas no comportamento mecânico de blendas de PC/ABS**. 2017. 46f. Trabalho de conclusão de curso – Curso de Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

Nesse trabalho foram realizadas modificações na superfície da argila bentonita, essas por sua vez, foram incorporadas à matriz polimérica da blenda de PC/ABS por mistura do estado fundido nos valores de 1%, 3% e 5% em massa. A compatibilidade das blendas obtidas para cada tipo de argila foi avaliada. Foram realizadas análises para avaliação da eficiência dos tratamentos superficiais da argila e do comportamento mecânico dos compósitos por ensaio de tração uniaxial. As técnicas de difração de raio-X (DRX) e espectroscopia de raio-X por dispersão em energia (EDX), confirmaram a eficiência dos métodos utilizados na obtenção de argilas modificadas. A incorporação das argilas na matriz foi avaliada por espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e indicou não formação de novas ligações no compósito. A calorimetria diferencial de varredura (DSC), e a microscopia eletrônica por varredura (MEV) mostraram a que a blenda permaneceu imiscível com a adição das cargas. O ensaio mecânico mostrou aumento no módulo elástico do compósito obtido com adição de 1% em massa da argila natural e uma modificação no comportamento de fratura da blenda, de plástica para frágil, quando foram utilizados teores de 3% e 5% da argila organofilizada.

Palavras-chave: argilas modificadas; compósitos poliméricos; comportamento mecânico.

Abstract

SILVA, Gabriela Escobar Hochmuller da. **Efeito da adição de argilas modificadas no comportamento mecânico de blendas de PC/ABS**. 2017. 45f. Final course assigment – Curso de Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

In this work, surface modifications were made in a bentonite clay, which in turn were incorporated into the polymer matrix of the PC / ABS blend by melting state mix in values of 1, 3 and 5%wt of clay. The compatibility of the blends obtained for each type of clay was evaluated. Analyzes were performed to evaluate the efficiency of the clay surface treatments and the mechanical behavior of the composites by uniaxial tensile tests. X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) confirmed the efficiency of the methods used to obtain modified clays. The incorporation of the clays in the matrix was evaluated by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and indicated no formation of new bonds in the composite. Differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy showed that the blend remained immiscible with the addition of the charges. The mechanical test showed an increase in the Young's modulus of the obtained composite with addition of 1% by mass of the natural clay and a modification in the fracture behavior of the blend, from ductile to brittle, when 3 and 5% of the organophilized clay were used.

Keywords: modified clays; polymer composites; mechanical behavior.

Lista de Figuras

Figura 1- Representação da estrutura cristalina das esmectitas [Adaptado de GHADIRI; CHRZANOWSKI; ROHANIZADEH, 2015]....17
Figura 2- Estrutura química do mero de PC [obtida pelo software ChemSketch].....19
Figura 3- Estrutura química do copolímero ABS [obtida pelo software ChemSketch]. 20
Figura 4- Tipos de interação do sistema argila-polímero. Adaptado de CARLOS et al., 2007....24
Figura 5- Estrutura química do surfactante Cetremide [ChemSketch]. 25
Figura 6-Extrusora utilizada para obtenção da blenda PC/ABS e dos compósitos. ..27
Figura 7- Injetora utilizada para obtenção dos corpos de prova....27
Figura 8 - Ensaio de adsorção de azul de metileno. 29
Figura 9- Difratogramas de raios-X da argila natural e do compósito PC/ABS 5% AN. 33
Figura 10- Difratograma de raios-X da argila natural, argila organofilizada e o compósito PC/ABS 5% AO....34
Figura 11- Difratograma de raio-x da argila natural, argila tratada com ácido e do compósito PC/ABS 5% AA....35
Figura 12- Espectro de FTIR das argilas....37
Figura 13- Espectro de FTIR para a blenda PC/ABS e compósitos de PC/ABS reforçados com AN....39
Figura 14- Espectro de FTIR para a blenda PC/ABS e nanocompósitos de PC/ABS reforçados com AO. 40
Figura 15- Espectro de FTIR para a blenda PC/ABS e nanocompósitos de PC/ABS reforçados com AA....40
Figura 16- Termogramas obtidos por DSC da blenda PC/ABS e seus nanocompósitos. 41
Figura 17- Curvas de tensão versus deformação para a blenda pura PC/ABS.....42

Figura 18- Curvas de tensão versus deformação para o compósito PC/ABS 1% AN. 43
Figura 19- Curvas de tensão versus deformação para o nanocompósito PC/ABS 3% AN. 43
Figura 20- Curvas de tensão versus deformação para o nanocompósito PC/ABS 5% AN. 44
Figura 21- Curvas de tensão versus deformação para o compósito PC/ABS 1% AO. 44
Figura 22- Curvas de tensão versus deformação para o nanocompósito PC/ABS 3% AO. 45
Figura 23- Curvas de tensão versus deformação para o nanocompósito PC/ABS 5% AO. 45
Figura 24- Curvas de tensão versus deformação para o nanocompósito PC/ABS 1% AA. 46
Figura 25- Curvas de tensão versus deformação para o nanocompósito PC/ABS 3% AA. 46
Figura 26- Curvas de tensão versus deformação para o nanocompósito PC/ABS 5% AA. 47
Figura 27- Imagens obtidas por MEV após fratura criogênica da amostra PC/ABS 5% AN. 48
Figura 28- Imagens obtidas por MEV da região de fratura após ensaio de tração da amostra PC/ABS 5% AN. 49
Figura 29- Imagens obtidas por MEV da amostra PC/ABS 5% AO a) após fratura criogênica; b) e c) após fratura por tração. 50
Figura 30- Imagens obtidas por MEV da amostra de PC/ABS 5% AA: a) e b) após fratura criogênica e c) após fratura por tração. 51

Sumário

1. Introdução 13
1.1. Objetivo Geral 14
1.2. Objetivos Específicos 15
2. Revisão Bibliográfica 16
2.1. Argilas 16
2.2. Polímeros 18
2.2.1. Policarbonato 19
2.2.2. Acrilonitrila-butadieno- estireno 20
2.3. Blendas Poliméricas 20
2.3.1. Miscibilidade e compatibilidade 21
2.4. Compósitos 22
3.1. Materiais 25
3.1.1. Argila 25
3.1.2. Polímeros 25
3.2. Extrusão 26
3.3. Injeção 27
3.4. Técnicas de Caracterização 27
3.4.1 Avaliação do CTC da argila 28
3.4.2 Difração de Raios-X 29
3.4.3 Espectroscopia de raio-X por dispersão de energia 30
3.4.4 Espectroscopia de Infravermelho 30
3.4.5 Calorimetria Diferencial de Varredura 30
3.4.6 Ensaio de tração 31
3.4.7 Microscopia eletrônica de varredura 31
4. Resultados 32
4.1. Avaliação do CTC da argila 32
4.2. Difração de Raios-X 32
4.3. Espectroscopia de raio-X por dispersão de energia. 35
4.4. Infravermelho com Transformada de Fourier 36
4.5. Calorimetria Diferencial de Varredura 40

4.6. Ensaio Mecânico 41
4.7. Microscopia eletrônica de varredura 47
5. Conclusões 52
Referências 53

1. Introdução

O avanço tecnológico tem fomentado cada vez mais o desenvolvimento de materiais com propriedades superiores aos que já existem. A obtenção de blendas é uma das formas de combinar propriedades de diferentes materiais para obtenção de materiais que atendam às novas necessidades de aplicação.

A produção mundial de polímeros em 1900 foi de cerca de 30 mil toneladas, com a expectativa de mercado de 151 mil toneladas para os anos 2000. Em paralelo, o seguimento de blendas aumenta numa taxa de 3x que os outros materiais estruturais, sendo que em 1989 já representava 50% do mercado de materiais poliméricos (SIQUEIRA; EDWARD; PEREIRA, 1993).

Entretanto, blendas poliméricas são, por motivos termodinâmicos, majoritariamente sistemas imiscíveis, fator que se apresenta como um delimitador de sua aplicação, uma vez que as propriedades mecânicas são prejudicadas nesse tipo de sistema (SIQUEIRA; EDWARD; PEREIRA, 1993).

Nesse contexto diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas visando a compatibilização de blendas para reverter sua imiscibilidade através da tentativa de aumentar a adesão entre as fases.

Os compatibilizantes utilizados atualmente podem ser divididos de forma geral em 3 tipos: a) copolímero em bloco (block); b) polímeros não reativos contendo grupos polares e c) polímeros funcionais com grupos reativos (FARZADFAR; KHORASANI; KHALILI, 2014). Além disso, a modificação prévia dos homopolímeros utilizados na blenda também pode ser considerada um tipo de compatilização (SIQUEIRA; EDWARD; PEREIRA, 1993).

Entre as blendas existentes a blenda de policarbonato (PC) / acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) é uma das blendas de engenharia mais aplicadas na indústria sendo que seus principais mercados são a indústria automotiva, eletrodomésticos e equipamentos eletroeletrônicos. Entre os produtos baseados nessa blenda estão as grades para auto-falantes, carcaças de lanternas para automóveis, canais de ar, calotas, apliques de pára-choques, carcaças de máquinas copiadoras e componentes do painel de instrumentos (SIMIELLI, 1993).

O anidrido maléico é um dos compostos orgânicos mais utilizados na modificação de polímeros, a partir de sua incorporação em blendas espera-se

alcançar uma equivalência de polaridade entre os componentes da blenda ou ainda introduzir sítios reacionais. Recentemente foram reportados trabalhos envolvendo grafitização com anidrido maléico de polímeros como poliamida, polipropileno, polietileno tereftalato e também policarbonato. Entretanto, quando realizada a grafitização do policarbonato na blenda de ABS pôde-se observar um aumento da diferença de polaridade entre os componentes, resultando em uma não compatibilização da blenda (FARZADFAR; KHORASANI; KHALILI, 2014, ELMAGHOR et al., 2004).

As argilas são materiais naturais inorgânicos não miscíveis em matrizes poliméricas, mas passíveis de sofrerem modificações superficiais. Quando esse tipo de carga é incorporado aos poliméricos, podemos obter como resultado as seguintes combinação, por parte do polímero: baixa densidade, flexibilidade e facilidade de moldagem, e por parte das cargas: altas resistências química e mecânica, e estabilidade térmica (LÍBANO; VISCONTE; PACHECO, 2012).

Dentre os possíveis tratamento que as argilas podem passar se destacam a organofilização e a ativação ácida.

As chamadas argilas organofílicas são aquelas que contêm inseridas entre suas camadas estruturais moléculas orgânicas, geralmente surfactantes, que agem como agente de expansão causando delaminação das camadas de argila até sua completa esfoliação que resulta numa carga manométrica (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

Já as argilas ativadas acidamente são um tipo de argila que é tratada com ácidos inorgânicos que geram argilas com estrutura esfoliadas e superfície porosa (CARLOS et al., 2007). Esses dois tipos de argilas especiais são materiais muito pesquisados para aplicação em compósitos poliméricos, entretanto, ainda não foram estudados como compatibilizantes de blendas.

1.1. Objetivo Geral

Nesse contexto, o objetivo geral desse trabalho é avaliar a influência de diferentes tipos de tratamentos na argila natural bentonita como compatibilizante da blenda de PC/ABS, através do acompanhamento da interferência dessas cargas no comportamento mecânico dos compósitos obtidos.

1.2. Objetivos Específicos

- Realizar tratamentos superficiais na argila utilizando o método de organofilização e ativação ácida;
- Caracterizar as modificações quanto à sua eficiência;
- Preparar pela metodologia de mistura no estado fundido a blenda pura de PC/ABS e os compósitos baseados na blenda de PC/ABS com as diferentes cargas de argila em diferentes concentrações;
- Caracterizar os compósitos obtidos quanto a miscibilidade, morfologia e comportamento mecânico.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Argilas

Segundo SANTOS (1989), argilas podem ser definidas como materiais naturais, terrosos, de granulação fina, que geralmente adquirem uma certa plasticidade quando umedecidos com água. Esses materiais naturais vêm sendo utilizados pelo homem por centenas de anos em função de sua abundante disponibilidade e baixo preço (EDI; ISMADJI; AYUCITRA, 2015).

É comum se referir às argilas como filossilicatos, pois seus componentes básicos são cristais de silicato de alumínio (Al), ferro (Fe) e magnésio (Mg) hidratados. Quanto à sua estrutura, os silicatos se apresentam como folhas octaédricas ou tetraédricas, que dependendo da disposição formam diferentes argilominerais. Uma mesma argila pode ser composta por apenas um argilomineral ou uma mistura de diversos argilominerais.

O termo bentonita é usado para designar uma rocha constituída essencialmente por argilominerais do grupo das esmectitas. Esse grupo inclui as montmorilonita, nontronita, beidelita, hectorita e saponita (BALTAR; DA LUZ, 2003). Além desse tipo de argilomineral, a bentonita pode conter também outros minerais acessórios como quartzo, cristobalita, feldspato, pirita, carbonatos, clorita, caulinita, mica e ilita (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

Geologicamente, a bentonita é formada pela desvitrificação e alteração química de um material ígneo e vítreo, normalmente um tufo ou cinza vulcânica, em ambientes alcalinos de circulação restrita de água (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

Por sua vez, o grupo dos argilominerais esmectíticos é caracterizado pela estrutura lamelar de silicatos do tipo 2:1 conforme a Figura 1, sendo a folha central de repetição octaédrica de AlO_6 ligada por duas folhas de SiO_4 tetraédrico por compartilhamento de íons de oxigênio. Na folha octaédrica podem haver substituições isomórficas como do Al^{+3} por Mg^{+2}, Fe^{+2} por Li^{+}, já na folha tetraédrica do Si^{+4} por Al^{+3}. Tais substituições resultam num saldo eletroestático negativo que vai ser recompensado pela presença de cátions como Na^{+}, K^{+}, Ca^{+2} ou Mg^{+2} que se posicionam no espaço interlamelar das argilas, neutralizando a carga final (ARAÚJO et al., 2012; DOREMUS et al., 2008). Esses cátions estão presos eletroestaticamente, logo, por estarem fracamente ligados à estrutura do cristal são sucestíveis a trocas.

Assim, uma das características dos argilominerais é sua a capacidade de troca catiônica (CTC), que é dada pela mobilidade desses cátions.

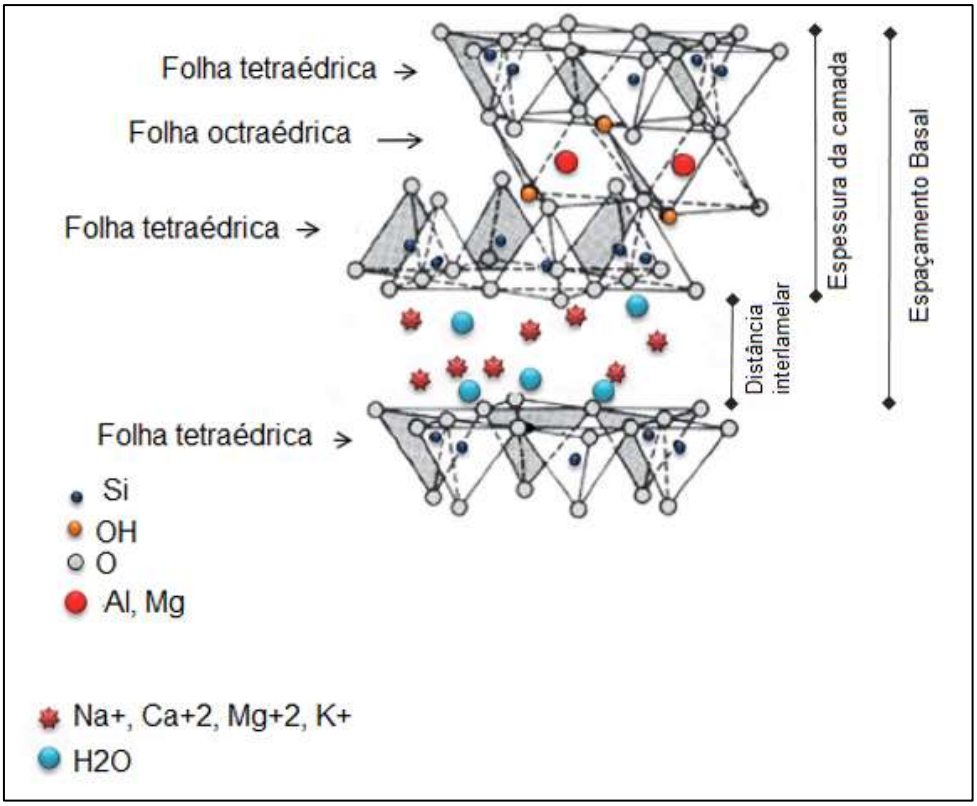

Figura 1- Representação da estrutura cristalina das esmectitas [Adaptado de GHADIRI; CHRZANOWSKI; ROHANIZADEH, 2015].

A Figura 1 mostra um esquema representativo das camadas sucessivas 2:1 dos argilominerais do grupo esmectita. A distância interplanar basal é da ordem de 15,4 Å, e a espessura da camada 2:1 é da ordem de 8,97 Å (CARLOS et al., 2007). Os cátions que ocupam o espaço interlamelar podem estar no estado anidro ou hidratado. Conforme a dimensão do cátion anidro e o número de camadas de moléculas de água coordenadas ao cátion (e, portanto, também intercaladas), pode-se ter valores diferentes espaçamento basal.

Considerando seu uso industrial a bentonita pode ser classificada em dois grupos: as que não incham em presença de água, que têm o cálcio como cátion interlamelar predominante, e em função disso são denominadas bentonitas cálcicas, e as que incham em presença de água, nas quais o sódio é o cátion interlamelar predominante, sendo chamadas de bentonitas sódicas. As bentonitas sódicas adsorvem água continuamente inchando e aumentando de volume até a completa esfoliação de suas lamelas em água, proporcionando à bentonita sódica os seus usos

tecnológicos característicos e exclusivos. As reservas de bentonita do Brasil são cálcicas, portanto as bentonitas nacionais vendidas como sódicas passam por um tratamento complementar para torná-las sódicas (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

2.2. Polímeros

Um polímero é uma macromolécula, formada a partir de unidades de repetição denominadas meros, unidas por ligações intramoleculares fortes do tipo covalente (CANEVAROLO, 2006).

Em função da grande quantidade de materiais poliméricos existentes na atualidade foram criados critérios de classificação dos polímeros como: classificação quanto à estrutura química, quanto ao método de preparação, quanto ao comportamento mecânico, etc. De acordo com o comportamento mecânico os polímeros podem ser classificados como termoplásticos ou termofixos. Polímeros termoplásticos são aqueles que possuem cadeias lineares ou ramificadas, permitem fusão por aquecimento e solidificam quando resfriados. Os polímeros que, por aquecimento ou outra forma de tratamento, assumem estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas, tornando-se insolúveis e infusíveis, são chamados termofixos ou termorrígidos. Estes, após o resfriamento e endurecimento, mantêm o formato e não podem mais ser reprocessados, são rígidos e não recicláveis.

Quanto a sua estrutura, os polímeros podem ser classificados como amorfos, quando suas cadeias se dispõem de forma randômica, ou semicristalinos, quando as moléculas se apresentam ordenadamente.

Frequentemente os polímeros são classificados pelo número de unidades de repetição (meros) que são formados. Quando um polímero é formado a partir de apenas um tipo de monômero, são denominados homopolímero. Se por dois ou três meros, os polímeros podem ser denominados copolímeros (DIETRICH BRAUN, HELMUT RITTER, 2005).

Os polímeros também podem ser classificados de acordo com seu comportamento mecânico durante o uso. Dentre esses merecem destaque: os Termoplásticos de engenharia, utilizados em aplicações que exigem do polímero alta resistência mecânica (rigidez), boa tenacidade e excelente estabilidade dimensional e os Termoplásticos de engenharia especiais, que são polímeros utilizados em aplicações em que a temperatura é muito elevada, esse último são polímeros com

grande quantidade de anéis aromáticos na cadeia principal, que são os responsáveis pela estabilidade térmica para o uso em temperaturas acima de 150 °C (CANEVAROLO, 2006).

Além das propriedades mecânicas superiores, os termoplásticos de engenharia também se destacam por apresentam baixo peso, facilidade de processamento, alta resistência mecânica, bom isolamento elétrico, baixo custo energético para a fabricação e menor custo de acabamento. Assim, esses materiais têm se tornado alternativas para aplicações onde convencionalmente se utiliza materiais metálicos ou cerâmicos.

2.2.1. Policarbonato

O Policabonato (PC) é um termoplástico de engenharia, a estrutura química deste polímero é constituída por cadeias lineares longas de poliésteres de ácido carbônico e fenol (CÂNDIDO et al., 2011), conforme mostra a Figura 2.

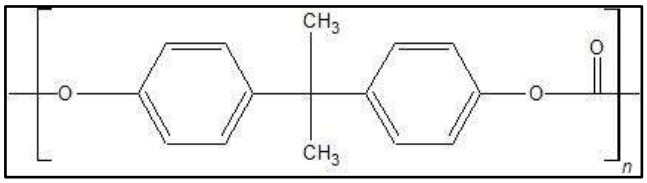

Figura 2- Estrutura química do mero de PC [obtida pelo software ChemSketch].

O PC pode ser obtido a partir do tratamento com NaOH do Bisfenol A. Outra forma de obtenção é através da transesterificação do cátion de Bisfenol A com difenil carbonato (WYPYCH, 2016).

Esse polímero exibe estabilidade dimensional elevada, é um bom isolante elétrico, possui e boa estabilidade térmica, transparência, facilidade de tingimento e elevada resistência ao impacto.

Dentre as desvantagens do PC pode-se citar elevada viscosidade, que dificulta seu processamento, sensibilidade ao entalhe e a sensibilidade à ataques químicos (NIGAM; NIGAM; MATHUR, 2005). Diversas tentativas vêm sendo desenvolvidas visando diminuir a sensibilidade do entalhe e a melhora na capacidade de processamento sem reduzir a sua dureza superior. A mistura de PC com outros termoplásticos consiste numa dessas tentativas, das quais o ABS é uma escolha frequente (ELMAGHOR et al., 2004).

2.2.2. Acrilonitrila-butadieno- estireno

O ABS é um terpolímero de engenharia constituído por acrilonitrilo, butadieno e estireno. Esse polímero forma duas fases distintas, uma sendo a fase borrachosa, composta de polibutadieno, que se apresenta dipersa como partículas esféricas dispersas na matriz vítrea do copolímero acrilonitrila e estireno (SAN- Styrene Acrylonitrile). (TARANTILI; TRIANTOU, 2014). A compatibilidade dessas fases é controlada pela sua estrutura química e microestrutura. A estrutura química do ABS é mostrada na Figura 3.

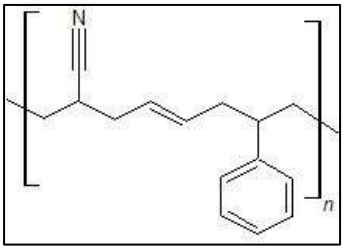

Figura 3- Estrutura química do copolímero ABS [obtida pelo software ChemSketch].

A acrilonitrila confere ao ABS propriedades como boa rigidez, boa resistência química e boa estabilidade térmica, já o polibutadieno confere flexibilidade e resistência ao impacto e o estireno confere brilho, dureza e boa fluidez.

O ABS pode ser produzido tanto pela mistura mecânica, quanto por suspensão ou emulsão. No processo baseado por suspensão o ABS é obtido pela dissolução do polibutadieno em SAN no estado líquido e então a polimerização é realizada pela adição de iniciadores. Já no processo baseado na emulsão, o polibutadieno é dissolvido em meio aquoso e o copolímero SAN é introduzido ao sistema e copolimerizado. Na blenda, de uma resina de copolímero de estireno-acrilonitrila com um elastômero à base de butadieno. Ou ainda se enxertando copolímero estireno-acrilonitrilo em polibutadieno. Podem existir grandes diferenças nas proporções relativas dos monômeros presentes (WYPYCH, 2016).

Como cada monômero confere diferentes propriedade ao polímero, as propriedades gerais do ABS, são dependentes da proporção desses três monômeros.

2.3. Blendas Poliméricas

Uma blenda polimérica pode ser definida como a mistura física de pelo menos dois polímeros, sem que haja um elevado grau de reação química entre eles. A

nteração molécular entre as cadeiras poliméricas é predominantemente do tipo secundária (CANEVAROLO JR., 2006).

É crescente o interesse em estudos relacionados ao desenvolvimento de blendas poliméricas. As blendas poliméricas apresentam as vantagens de combinar propriedades de diferentes componentes de modo a obter excelentes propriedades mecânicas, térmicas e químicas, possuírem um custo de desenvolvimento menor que o de síntese de novos polímeros, terem possibilidade de reciclagem industrial e possibilidade de ajuste da composição de acordo com as necessidades (FERNANDES et al., 2012), fatores que justificam o recente interesse na pesquisa desses materiais.

Entre as blendas pesquisadas atualmente, a blenda PC/ABS tem apresentado um mercado crescente devido às propriedades como boa resistência mecânica, comportamento térmico e elétrico, possibilitando aplicações em sistemas elétricos e eletrônicos (UZMA, M. AMEEN KHAN, 2008).

No geral, o ABS possui boa processabilidade além de custo bem inferior ao dos policarbonatos. Assim, no caso de uma blenda formada por PC e ABS, o ABS colabora para uma melhor processabilidade e baixo preço e o PC promove bom comportamento mecânico e térmico (NIGAM; NIGAM; MATHUR, 2005).

2.3.1. Miscibilidade e compatibilidade

Dentre as propriedades das blendas poliméricas, merecem destaque a miscibilidade e a compatibilidade.

Uma blenda dita miscível é aquela que apresenta apenas uma fase, ou seja, não há separação entre seus componentes. Já as blendas imiscíveis são aquelas onde os componentes das blendas formam um sistema heterogêneo, de duas ou mais fases, formando uma fase matriz e uma fase dispersa.

A obtenção de uma blenda miscível pode ser prevista pela termodinâmica do sistema formado, segundo a equação da energia livre de Gibbs, mostrada na equação (1):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (1)$$

Onde:
ΔG: variação da energia livre de Gibbs (KJ/mol);
ΔH: variação da entalpia (KJ/Kmol);

ΔS: variação da entropia (KJ/Kmol) e
T: temperatura absoluta (K).

Quando o valor de ΔG obtido para a blenda for menor que zero, a blenda será miscível, se maior que zero, imiscível (CIVIERO, 2006).

A maioria dos sistemas poliméricos é imiscível do ponto de vista termodinâmico, uma vez que a variação de entropia é insignificante, sendo o sistema definido pela entalpia da mistura (WANG; ZHANG; FU, 2003).

O PC e a fase de SAN do ABS podem ser bem misturados, gerando uma forte adesão entre as fases. Apesar disso, a blenda de PC/ABS é considerada imiscível e muitos pesquisadores têm estudado formas de melhorar a adesão entre os polímeros com o uso de compatibilizantes (FARZADFAR; KHORASANI; KHALILI, 2014).

Já a compatibilidade de uma blenda diz respeito às características finais obtidas pelas blendas de acordo com seu estado de mistura. De acordo com essas propriedades, se as blendas tiverem comportamento superior aos polímeros puros então a blenda é compatível. Se a mistura dos polímeros não interfere nas propriedades, então o efeito é dito de aditivismo. E se as propriedades da blenda são inferiores em relação aos polímeros puros, a blenda é dita incompatível (CIVIERO, 2006)

WANG e colaboradores (2003) mostraram que as argilas organofílicas podem contribuir para compatibilidade de blendas. Em seu trabalho os autores obtiveram blendas de polipropileno/poliestireno reforçadas com argilas organofílicas, os resultados indicaram que as argilas quando incorporadas agiram como ligantes entre as duas fases, resultando numa melhora de propriedades mecânicas.

2.4. Compósitos

Compósito é uma classificação de materiais multifásicos que se caracterizam pela combinação de pelo menos dois materiais com estruturas diferentes. Deve haver uma interface entre as fases, sendo uma denominada matriz e outro reforço. As propriedades dos compósitos são uma função das propriedades das fases constituintes, suas quantidades relativas e a geometria da fase dispersa (CALLISTER, 2002).

Para a maioria dos compósitos, a fase reforço é a mais dura e rígida do que a matriz. Essas partículas de reforço tendem a restringir o movimento da fase da matriz

na proximidade de cada partícula. Em essência, a matriz transfere parte das tensões aplicadas para as partículas, que possuem uma fração da carga. Assim, a melhoria do comportamento mecânico depende diretamente da interface matriz-reforço (CALLISTER, 2002).

No caso dos compósitos poliméricos, a matriz é um polímero e o agente de reforço pode ser um material sintético ou natural, como fibras ou argilas. Adicionalmente, no caso de nanocompósitos, a condição necessária é que o agente de reforço seja um material com pelo menos uma das suas dimensões dentro da escala manométrica, ou seja, 10^{-9}m. A dispersão uniforme de nanopartículas na matriz é um dos principais desafios na fabricação desses nanocompósitos, uma vez que as nanopartículas tendem a agregar-se durante a obtenção do compósito (PETERS, 2001). Essa ainda é a maior limitação para esses materiais na atualidade.

As argilas também são uma opção como agente de reforço para os polímeros. Entretanto, como as argilas não possuem adesão nas matrizes poliméricas, devido ao seu caráter hidrofílico, são realizadas modificações em sua superfície. Geralmente isto pode ser feito através de reações troca-iônica dos cátions trocáveis, presentes na superfície e no espaço interlamelar dos argilominerais, por cátions de surfactantes de complexos inorgânicos, que incluem os surfactantes alquilamônio ou alquilfosfônio de amônio. A superfície do silicato que antes era hidrofílica, após a modificação orgânica passa a ser organofílica, resultando numa maior intereação polímero-argila, favorecendo a dispersão das camadas da argila na matriz polimérica e consequentemente melhorando as propriedades mecânicas (ZONG et al., 2005).

Outras formas de modificações incluem rações íon-dipolo, reação com ácidos, pilarização com cátions metálicos, polimerização interlamelar ou intra-partícula, desidroxilaçã e calcinação, delaminação e desagregação de argilas, além de tratamentos físicos como liofilização, ultrassom e plasma (BERGAYA; LAGALY, 2001).

A primeira tentativa de incorporação de argila visando a melhoria das propriedades de um polímero foi feita pelo grupo de Pesquisa e Desenvolvimento da Toyota utilizando o nylon-6 como matriz polimérica, essa pesquisa inaugurou uma nova área de materiais, os nanocompósitos poliméricos baseados no sistema polímero-argila.

O que os resultados da pesquisa demonstraram é que as argilas esmectitas modificadas podiam ser esfoliadas, individualizado-se as camadas de sua estrutura e então dispersas na matriz polimérica. Como consequência, os nanocompósitos obtidos apresentaram propriedades mecânicas como rigidez, resistência ao impacto e flexão, superiores ao polímero virgem. Além disso, o efeito de adição de 5% da argila organofílica era equivalente à 40% de talco como carga para os polímeros como náilon-6 e polipropileno. Assim, LÍBANO; VISCONTE e PACHECO, (2012) afirmam que a incorporação de materiais inorgânicos, como a argila, na escala nanométrica permite, obter um material com um baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga, e um elevado nível de desempenho, que pode resultar da sinergia entre os componentes.

Quanto a morfologia que os nanocompósitos baseados no sistema argila-polímero podem apresentar, existem três configurações de interação entre o reforço e a matriz conforme pode ser observado na Figura 4.

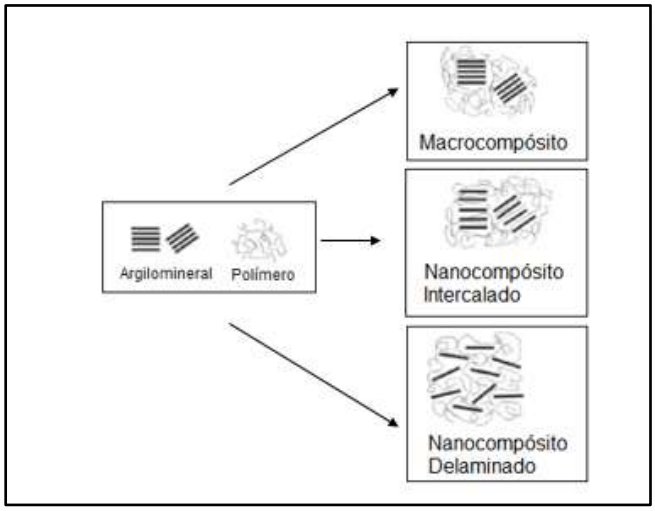

Figura 4- Tipos de interação do sistema argila-polímero. Adaptado de CARLOS et al., 2007.

No caso do macrocompósito o polímero não consegue se inserir na estrutura da argila e o efeito da adição do reforço é equivalente à dos compósitos convencionais. O nanocompósito intercalado já possui uma maior inserção entre as camadas, porém não de forma completa, existindo agregados de argila envolvidas pelo polímero. Já o nanocompósito delaminado (ou esfoliado) é o caso onde ocorre total separação das camadas da argila, estando completamente dispersas na matriz polimérica (CARLOS et al., 2007).

3. Materiais e metódos

3.1. Materiais

3.1.1. Argila

A argila natural (AN) de origem da bentonita cálcica foi obtida junto a empresa Bentonisa- Bentonita do Nordeste, passou por diferentes modificações.

Para obtenção da argila organofilizada (AO) foi realizado o processo organofilização da argila natural com surfactante, seguindo a metodologia descrita por BARBOSA et al., (2006). Foi utilizado o brometo de cetil trimetil amônio, de nome comercial Cetremide (Sigma Aldrich) na concentração de 100% do valor do CTC da argila. A Figura 6 apresenta a estrutura química do surfactante. Percebe-se que se trata de um surfactante de caráter catiônico.

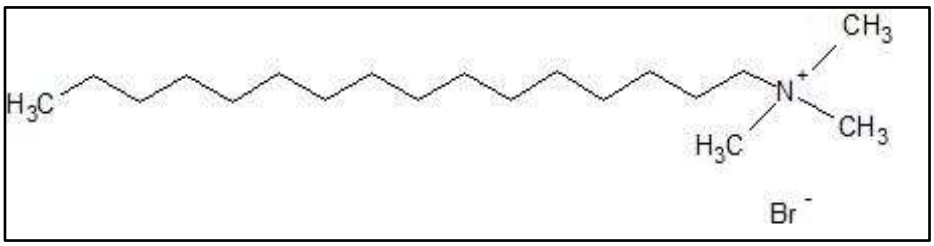

Figura 5- Estrutura química do surfactante Cetremide [ChemSketch].

O seguinte procedimento foi utilizado para a organofilização da argila: a argila natural foi dispersa em água num balão de fundo chato sob banho térmico à 80 ºC. A quantidade adequada de surfactante foi adicionada à dispersão e o sistema foi mantido sob agitação por 20 min com posterior repouso de 24 h. O material obtido foi filtrado até pH neutro e o produto não passante seco em estufa a 60 ºC por 48 h.

A argila ácida (AA) foi obtida pela ativação ácida da argila natural com ácido seguindo o descrito por XAVIER et al., (2014).

Para tanto, a argila foi dispersa numa solução de ácido clorídrico (Synth) na concentração de 4 mol/L e razão de massa de 1 g:10 mL, sob agitação num balão de fundo chato com banho térmico de 80 ºC por 2 h. O material resultante passou por filtragem e secagem d mesma forma que o anterior.

3.1.2. Polímeros

Nesse trabalho foram utilizados os seguintes polímeros: policarbonato (PC) de nome comercial LT1100, produzido pela Samsung e fornecido pela APTA resinas e o

acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), designado comercialmente como AE8000, produzido pela Formosa Chemicals e fornecido pela Videolar-Innova.

Todos polímeros foram secos em estufa a 60 ºC por 24h. A Tabela 1 apresenta as propriedades dos polímeros utilizados com as informações obtidas a partir dos datasheets.

Tabela 1- Propriedades do PC e do ABS.

Propriedade	Unidade	PC	ABS
Densidade	g/cm³	1,19[a]	1,04[a]
Resistência à tração	MPa	63[b]	440[b]
Resistência à flexão	MPa	90[c]	700[c]
Módulo de resistência à flexão	MPa	2300[c]	2300[c]
Resistência ao impacto (Izod)	J/m	150[d]	40[d]
Índice de fluidez	g/10 min	25[e]	5[f]

Notas:
a: ASTM D-792;
b: ASTM D-638;
c: ASTM D-790;
d: ASTM D-256 ¼ inch;
e: ASTM D-1238, 220ºC x 10 Kg;
f: ASTM D-1238, 250ºC x 10 Kg.

A proporção de monômeros para o ABS utilizado seguiu a seguinte relação: monômero de estireno entre 55 a 85%, monômero de acrilonitrila 20 a 27% e monômero de butadieno de 12 a 20% [Innova].

3.2. Extrusão

Os nanocompósitos baseados nas blendas poliméricas foram obtidos pelo processo de mistura no estado fundido, para isto, foi utilizada uma extrusora monorosca da marca EcoSoluções com L/D de 20 – Figura 6. A razão de PC/ABS utilizada foi de 70:30 PC/ABS. Foram utilizadas concentrações de 1%, 3% e 5% em massa, de cada argila, com perfil de temperatura de 200/220/230 ºC.

O material extrudado foi peletizado para os posteriores processos.

Figura 6-Extrusora utilizada para obtenção da blenda PC/ABS e dos compósitos.

3.3. Injeção

Após o processo de extrusão a blenda PC/ABS e os nanocompósitos obtidos foram submetidos ao processo de moldagem por injeção. Para isto, foi utilizada uma injetora de bancada da marca AX Plásticos modelo AXINJET, conforme mostra a Figura 8, com molde de aço inox nas dimensões da norma ASTM D 638, tipo IV.

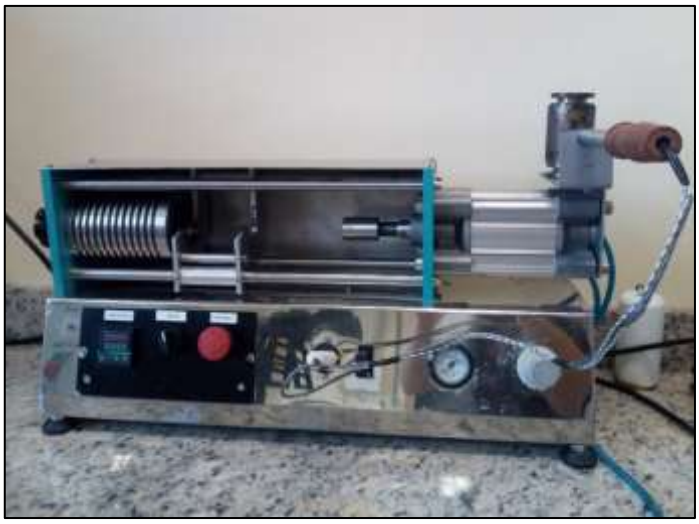

Figura 7- Injetora utilizada para obtenção dos corpos de prova.

3.4. Técnicas de Caracterização

As argilas utilizadas como carga foram maceradas e peneiradas para passarem na peneira de 200 mesh (abertura de 0,075 mm). Para realização das modificações superficiais a argila natural foi avaliada quanto ao CTC. As argilas modificadas foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raio-X (DRX), espectroscopia de raio-X por dispersão de energia (EDX) e espectroscopia de infravermelho com transformada

de Fourier (FTIR- Fourier transform infrared). Os nanocompósitos foram moídos num moinho de faca e peneirados na peneira de 200 mesh. Foram utilizadas as técnicas de difração de DRX, FTIR, calorímetria diferencial de varredura (DSC- differential scanning calorimetry) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O comportamento mecânico dos nanocompósitos baseados na blenda foi avaliado pelo ensaio de tração uniaxial.

3.4.1 Avaliação do CTC da argila

A argila passou pela avaliação da capacidade de troca catiônica seguindo o método do azul de metileno, utilizando como referência a norma da ASTM (American Society for Testing and Materials) C837-09. O azul de metileno é o nome comum dado a um composto químico de nomenclatura de cloridrato de metiltiamina, é um corante azul que em solução aquosa se dissocia em ânions cloretos e cátions azul de metileno. Esse cátion substitui os cátions trocáveis adsorvidos no espaço interlamelar da argila, por um processo de adsorção irreversível, caracterizando uma boa forma de medicação do CTC da argila. O valor do CTC é dado a partir do volume utilizado de corante a partir da equação abaixo

$$CTC = [(N * V)/ m] * 100 \quad (2)$$

Onde:
CTC: capacidade de troca catiônica (meq/100 g argila);
N: normalidade do azul de metileno (meq/mL);
V: volume utilizado de azul de metileno (mL) e
M: massa de argila seca (g).

A Figura 8 mostra o esquema montado para a avaliação do CTC.

Figura 8 - Ensaio de adsorção de azul de metileno.

3.4.2 Difração de Raios-X

A difração de raios-X (DRX) é a mais utilizada para caracterizar argilas, pois permite a medição do espaçamento interlamelar de sua estrutura. No caso das argilas modificadas incorporadas à uma matriz polimérica a difração de raios-x permite a identificação do tipo de morfologia, como de macrocompósito e do compósito intercalado. No caso do compósito esfoliado não se verifica formação de pico uma vez que ocorreu individualização completa das lamelas da argila.

Para a caracterização das argilas e dos nanocompósitos obtidos foi utilizado um equipamento da marca Bruker, modelo D8 ADVANCE, instalado no Centro de Microscopia Eletrônica do Sul (Ceme-Sul) da universidade federal de Rio Grande (FURG). Os parâmetros de análise foram: radiação K_{alfa} de Cobre (λ Cu= 1,5418Å), ângulo de varredura de 2º a 40º (2θ), 1º/min e passo de 1º.

A avalição do espaçamento interlamelar foi feito através da aplicação da Lei de Bragg, conforme segue:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \qquad (3)$$

Onde:
n: é um número inteiro;

λ: comprimento de onda do feixe de raios-X incidente (Å);
d: espaço entre as camadas atômicas (Å) e
θ: ângulo de incidência (º).

3.4.3 Espectroscopia de raio-X por dispersão de energia

A fluorescência de raios-X por sua vez, foi utilizada para se estudar a composição química das amostras. As análises foram realizadas nas argilas em pó peneiradas na mesh 200 (0,0075 mm). O equipamento utilizado é da marca Shimadzu modelo EDX-720.

3.4.4 Espectroscopia de Infravermelho

Foi utilizada a análise de FTIR para a avaliação das interações químicas entre os componentes das misturas. O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo IRPrestige-21, localizado no laboratório CDCBio (Centro de Desenvolvimento e Controle em Biomateriais) da universidade federal de Pelotas (UFPel). As análises foram realizadas em triplicata, utilizando a região do MIR (Medium Infrared- Infravermelho médio), resolução de $4cm^{-1}$. Este equipamento é equipado com dispositivo de refletância total atenuada (ATR), composto por um cristal horizontal de seleneto de zinco (ZnSe), sendo, portanto, utilizado as amostras na forma de pó.

3.4.5 Calorimetria Diferencial de Varredura

Análises DSC foram utilizadas para determinar a influência da adição dos diferentes tipos de argilas nas temperaturas de transição vítrea (T_g), das blendas e dos nanocompósitos. Para estas análises, utilizou-se o equipamento da TA Instruments, modelo QS100, localizado no departamento de Engenharia de Materiais da univerisdade federal de São Carlos (DEMa/UFSCAR). Foi utilizado nitrogênio como gás de arraste, em fluxo constante de 50 ml/min. As amostras foram inicialmente aquecidas até 200ºC a uma taxa de aquecimento de 10ºC/min, permanecendo nesta temperatura por 3 minutos. A seguir foram resfriadas até 30º C a uma taxa de 10º C/min e novamente foram aquecidas até 250ºC a uma taxa de 10º C/min. Para a realização das análises foram utilizados os termogramas do segundo aquecimento por não possuírem influência da história térmica das amostras.

3.4.6 Ensaio de tração

Os nanocompósitos e a blenda tiveram comportamento mecânico avaliado por uma máquina universal para ensaios mecânicos, marca Emic modelo E3000. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente, com taxa de deformação 5 mm/min.

3.4.7 Microscopia eletrônica de varredura

A análise de microscopia teve como objetivo avaliar a morfologia e o modo de fratura dos nanocompósitos. Para tanto, foram preparadas amostras dos nanocompósitos por fratura criogênica e também dos corpos de prova de tração após o ensaio mecânico. Os corpos de prova passaram pelo processo de metalização num equipamento suputtering da marca Sanyu Electron, modelo SC-701 até a obtenção de uma nanocamada de ouro. Posteriormente, as amostras com camada metálica, foram fixadas com fita carbono num porta-amostra e tiveram morfologia e fratura avaliados num equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550. Com base nessas micrografias pode-se avaliar a miscibilidade da blenda e os mecanismos de fratura da blenda e compósitos.

4. Resultados

4.1. Avaliação do CTC da argila

O valor obtido para o CTC da argila seguindo a metodologia do azul de metileno foi de 135 meq/100 g de argila. Esse resultado é compatível com o valor das argilas esmectitas que possuem CTC na faixa de 80 a 150meq/100 g de argila (SANTOS, 1989).

4.2. Difração de Raios-X

A Figura 9, são mostrados os difratogramas da argila natural e seu respectivo compósito. É possível observar para a argila natural um perfil de difração relacionados a esmectita, pois temos em 2θ= 8,82º referente ao espaçamento basal plano d_{001} do argilamineral montmorilonita equivalente à 10,07 Å.

A presença de quartzo como argilomineral acessório na argila é confirmado pelo pico em 2θ= 26,53º (3,35 Å) e o pico em 28,28º que corresponde ao espaçamento de 3,15 Å está associado com a presença da caulinita (OLIVEIRA et al., 2016).

Para o compósito PC/ABS com 5% de AN percebe-se o alargamento do pico definido do d_{001}. Este comportamento pode ser atribuído ao aumento da distância das folhas de silicato da argila provocado pelo próprio processo de extrusão e indica que foi obtido um compósito parcialmente esfoliado (MAMAGHANI SHISHAVAN; AZDAST; RASH AHMADI, 2014).

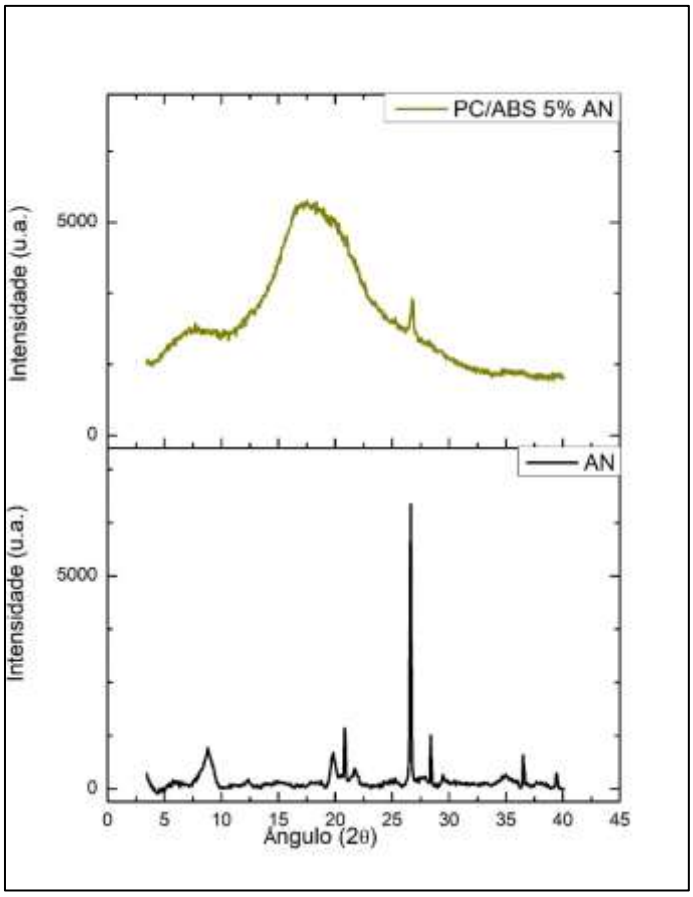

Figura 9- Difratogramas de raios-X da argila natural e do compósito PC/ABS 5% AN.

Na Figura 10 são apresentados os espectros de difração da argila modificada com surfactante (AO) e do nanocompósito PC/ABS com 5% AO.

A intercalação do surfactante Cetremide no espaço interlamelar da argila pode ser confirmada pelo deslocamento do pico de difração da argila para valores menores valores de 2θ, conforme observa-se no difratograma o valor obtido para a argila organofilizada, que assume o valor de 2θ=4,50º, que corresponde ao espaçamento basal de 19,64 Å. As argilas cálcicas são conhecidas por terem um potencial de aumento basal inferior ao das bentonitas sódicas (CARLOS et al., 2007). Apesar disso o aumento obtido foi bastante significativo sendo o valor do espaçamento basal da argila modificada quase o dobro da argila natural.

Através da Figura 10 também é possível verificar que o nanocompósito obtido PC/ABS 5% AO não apresenta pico de difração característico da argila intercalada, a ausência desse pico é um indicativo de que as lamelas da argila estão completamente esfoliadas.

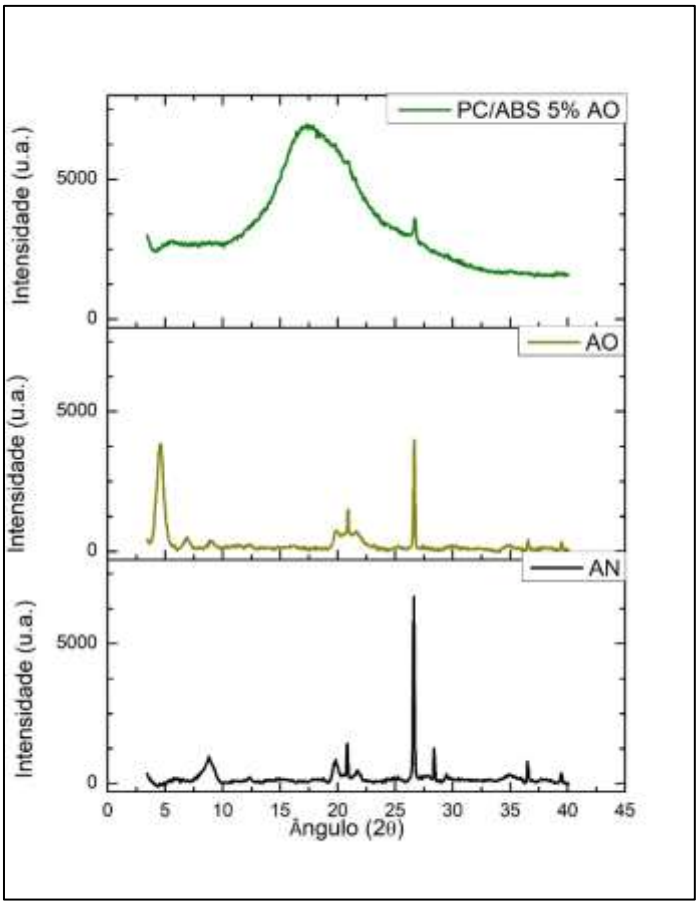

Figura 10- Difratograma de raios-X da argila natural, argila organofilizada e o compósito PC/ABS 5% AO.

Para a argila tratada com ácido clorídrico – Figura 11, percebe-se uma redução da cristalinidade e um leve deslocamento do pico d_{001} para menores valores de indicando que a argila teve sua estrutura intercalada (DOMBROWSKY, T.; HENDERSON, 1997) formularam a seguinte sequência de mudanças que ocorrem no cristal de um argilomineral do tipo esmectita após o tratamento com ácidos: (a) as estruturas do cristal são abertas e os cátion Al^{3+} e Mg^{2+} da folha octaédrica ficam são expostas ao ácido e tornando-se solúveis; (b) o diâmetro do poro superficial aumenta; (c) o grau de cristalinidade" do mineral é reduzido; (d) a área superficial específica aumenta ao máximo, e então pode ser reduzida por tratamentos posteriores.

O desaparecimento do pico em 28,28º sugere a total dissolução da caulinita (CARLOS et al., 2007). Adicionalmente, o aumento do espaço interlamelar da argila nesse tipo de tratamento também pode ser atribuída a troca de cátions como Ca^{2+} por H^{+} (H_3O^{+}) presente nos ácidos (NASCIMENTO et al., 2015).

Avaliando o difratograma do nanocompósito com 5% AA verifica-se que assim como o de PC/ABS com 5% AA também apresentou estrutura do tipo esfoliado.

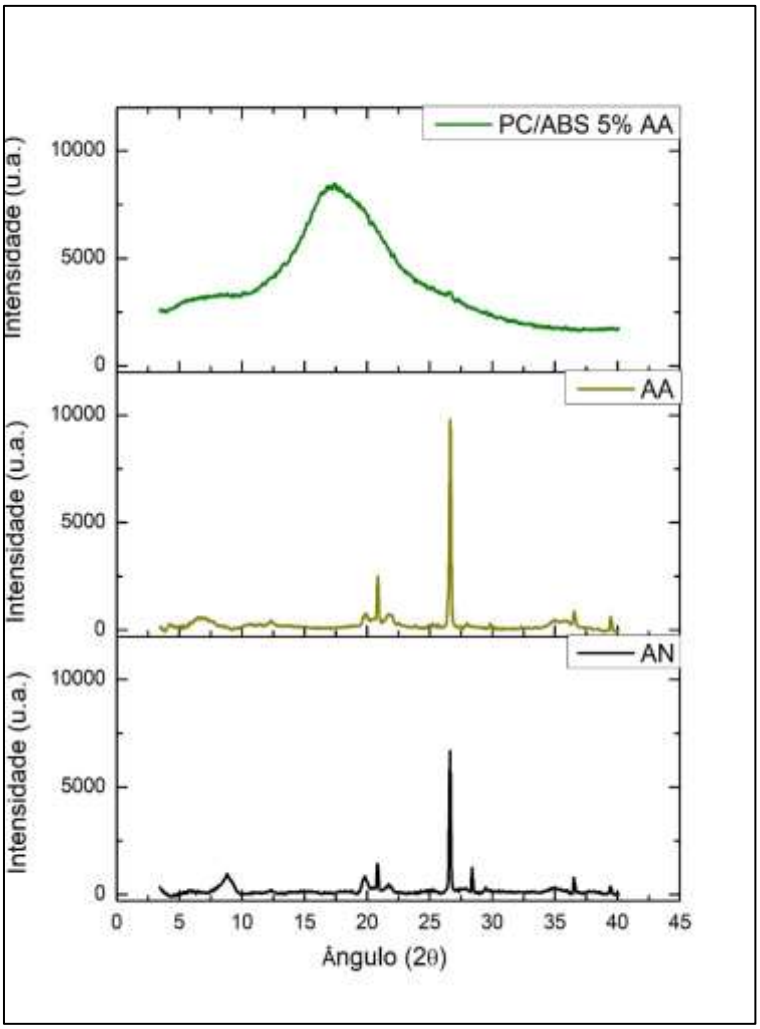

Figura 11- Difratograma de raio-x da argila natural, argila tratada com ácido e do compósito PC/ABS 5% AA.

4.3. Espectroscopia de raio-X por dispersão de energia.

O resultado para análise de composição química das amostras é mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Avaliação de componentes das argilas por EDX.

Componentes	AN	AA	AO
SiO2	49,11% ± 0,73	65,11% ± 0,65	49,23% ±0,84
Al2O3	22,70% ± 1,29	21,22% ±0,99	0,00%
Fe2O3	21,90% ± 0,08	9,00% ±0,03	29,70% ±0,16
K2O	3,52% ± 0,07	2,81% ±0,04	4,17% ±0,08
CaO	1,34% ± 0,02	0,23% ±0,01	0,55% ±0,01
TiO2	1,11% ± 0,01	1,51% ±0,01	1,55% ±0,05
MnO	0,07% ± 0,01	0,00%	0,08% ±0,01
Br	0,00%	0,00%	14,60% ±0,04
Outros	0,20%	0,12%	0,12%

Os valores obtidos para razão SiO_2/Al_2O_3 para a argila natural são equivalentes ao da esmectita do tipo montmorilonita, uma vez que apresenta razão superior a 2.

Além de conter estar presenta na estrutura da montmorillonita, o alto teor de SiO_2 pode estar associada a presença de quartzo, enquanto os teores de Al_2O_3 à caulinita.

A ativação ácida não foi capaz de atacar a estrutura da montmorillonita uma vez que se mantém a relação $SiO_2/Al_2O_3 > 2$. Por outro lado, observa-se uma redução no teor de cátions (Fe_2O, K_2O, CaO e MnO) na amostra, isto ocorre devido a dissolução dy7os mesmos pelo tratamento ácido, o que gera um aumento relativo dos percentuais de SiO_2 e Al_2O_3 (TYAGI; CHUDASAMA; JASRA, 2006).

A redução no teor de CaO na amostra AO comprova que esse óxido na amostra AN é referente aos cátions trocáveis, que confirma o caráter cálcico da argila. A quantidade restante pode ser justificada pela presença do argilomineral calcita, ou ainda à não completa organofilização. Além disso, a presença de bromo (Br) na amostra AO comprova que a reação permitiu a intercalação do surfactante.

4.4. Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de FTIR das argilas utilizadas são mostrados na Figura 12, os picos característicos são mostrados na Tabela 3 com sua respectiva vibração atribuída. Pode-se observar a presença de bandas características dos materiais argilominerais.

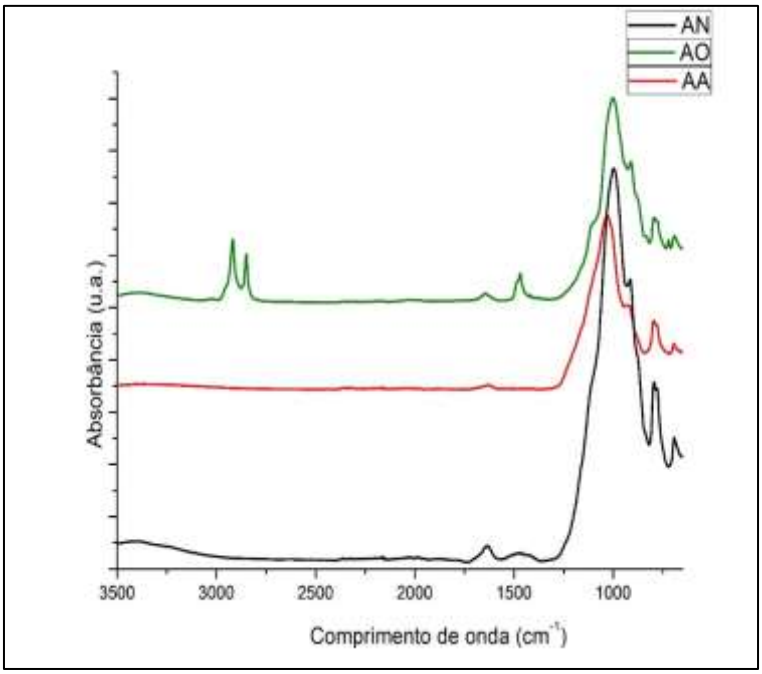

Figura 12- Espectro de FTIR das argilas.

Tabela 3: Comprimento de ondas (em cm^{-1}) dos picos característicos para as argilas.

	AN	AO	AA
Alongamento -OH	3684 e 3622	3624	3620
Deformação angular fora do plano Si-O	1101	1110	1159
Deformação angular no plano H-O-H	1635	1647	1624
Alongamento no plano Si-O	1001	999	1028
Deformação angular no plano AlAlOH	912	912	923
Folha octraédrica	794	794	788
Deformação angular no plano Si-O-Al	694	696	690
Deformação angular no plano Si-O	522	522	518
Deformação angular assimétrica dos grupos CH_3 e CH_2		1465	
Deformação axial assimétrica dos grupos CH_3 e CH_2		2918	
Deformação axial simétrica dos grupos CH_3 e CH_2		2846	

O principal pico das argilas avaliadas ocorre na faixa de 1001 cm^{-1}, sendo essa vibração atribuída ao alongamento no plano da ligação Si-O. Já as bandas presentes nas faixas 522cm^{-1} e no ombro formado em 1101cm^{-1} são atribuídas à deformação angular dentro e fora do plano para Si-O, respectivamente. Bandas características à argila montomorilonita são observadas pela presença dos picos 912cm^{-1} e 794cm^{-1}, correspondentes às folhas de aluminosilicato da estrutura octraédrica (OLIVEIRA et al., 2016).

Pode-se destacar para a amostra AO o surgimento dos picos em 2918, 2846 e 1465 cm^{-1} referentes à deformação axial assimétrica do CH_3 e CH_2, deformação axial simétrica do CH_3 e CH_2 e deformação angular assimétrica e simétrica do CH_3 e CH_2,

respectivamente (ARAÚJO et al., 2012). Esses picos são característicos de moléculas orgânicas como a do surfactante utilizado na modificação e confirmam a intercalação do surfactante na estrutura da argila.

A presença de moléculas de água pode ser confirmada pelas bandas em 3684 e 3622cm^{-1} e 1635cm^{-1} referentes ao alongamento –OH e a deformação angular no plano H-O-H. Em especial, a vibração em 3622cm^{-1} é atribuída ao grupo OH quando ligado aos cátions octraédricos, especificamente o Al^{3+}. Dessa forma, o alargamento dessa banda, para a amostra AO sugere que ocorre substituição do Al^{3+} por outros cátions, como Fe^{2+} ou Mg^{2+}. Isso pode ser confirmado pelo aumento do teor de Fe_2O_3 (de 21,9% para 29,7%) e redução do Al_2O_3 (22,7% para 0%) na argila organofilizada (TYAGI; CHUDASAMA; JASRA, 2006). Já o desaparecimento dessa banda para AA, sugere a desidroxilação pelo ataque dos prótons do ácido que penetram na argila, também resultando na liberação sucessiva dos átomos octraédricos (MADEJOVÁ et al., 2009), como pode ser confirmado pela redução do teor de Fe^{2+} de 21% para 9%conforme avaliado pelo EDX.

Ainda analisando a Figura 12, é possível verificar as bandas em 794 e 694 cm^{1}, estas por sua vez indicam a presença de argilominerias não esmectitos, como o quartzo, nas amostras. O pico em 794 cm-^{1} é atribuído à estrutura desordenada do SiO2 (TYAGI; CHUDASAMA; JASRA, 2006) e o pico em 694 cm^{-1} é atribuído à deformação angular no plano da ligação Si-O, possivelmente do quartzo como foi confirmado pelo DRX. Essas bandas se repetem em todas as amostras, indicando que não foram afetadas pelo tratamento como pode ser confirmado pelo DRX.

Nas 19-21 são apresentados os de FTIR da blenda pura de PC/ABS e seus respectivos nanocompósitos. Os picos característicos para a blenda pura são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Comprimento de onda em cm^{-1} para os principais picos da blenda PC/ABS e suas respectivas atribuições.

	PC/ABS
Alongamento OH	3962
Deformação angular assimétrica dos grupos CH_3 e CH_2	2964-2926
Deformação axial simétrica dos grupos CH_3 e CH_2	2845
Nitrila	2235
Carbolina	1770
C aromático	1502
Deformação angular assimétrica de CH_3 e CH_2	1450
C-O	1120
Defomração angular CH	827

Sabe-se que a oxidação do ABS forma como resultados de degradação os grupos carbonila e hidroxila. Dessa forma, os picos da região 1770cm^{-1} e 3962cm^{-1} são atribuídos aos grupos carbonila e hidroxila são atribuídos aos grupos carbonila e hidroxila, respectivamente (SHIMADA; KABUKI, 1968).

Para todos os nanocompósitos foi observado um aumento de intensidade para absorção na faixa de comprimento de onda do grupo hidroxila, esse efeito pode ser justificado pelo processo de extrusão e injeção que geram um histórico térmico na blenda (BALART et al., 2005).

Adicionalmente, o PC sofre degradação por hidrólise, tendo como produtos a formação de ácido carbônico que posteriormente resulta em grupos fenólicos e dióxido de carbono, efeito que poderia ser observado pela presença de absorção na região de 1770cm^{-1}, entretanto, o que se percebe no comportamento dos compósitos é uma redução na intensidade de absorção desse grupo, podendo sugerir que as cargas agiram como um estabilizante para a degradação do PC (ZONG et al., 2005).

Não se percebe significativas diferenças entre a blenda pura e os nanocompósitos, entretanto variações na largura dos picos característicos podem ser interpretadas como evidência de interação química e consequentemente algum nível de variação de miscibilidade (ARNOLD et al., 2010).

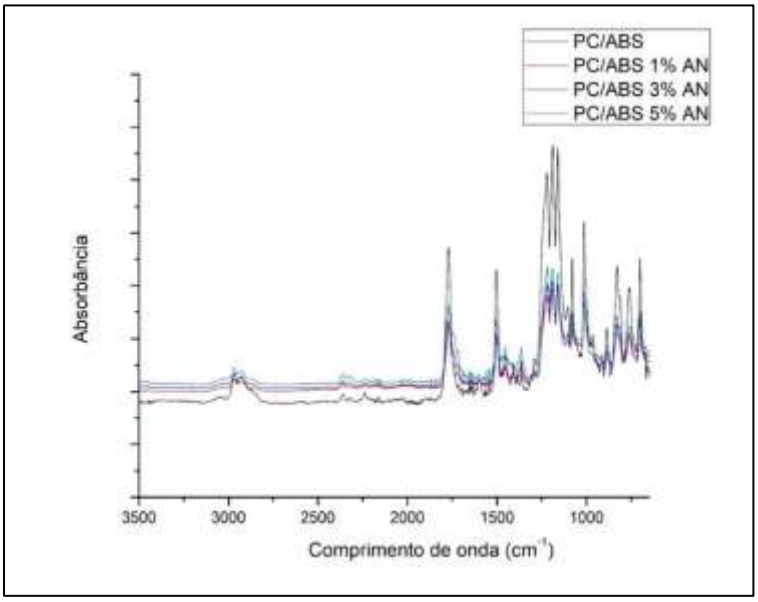

Figura 13- Espectro de FTIR para a blenda PC/ABS e compósitos de PC/ABS reforçados com AN.

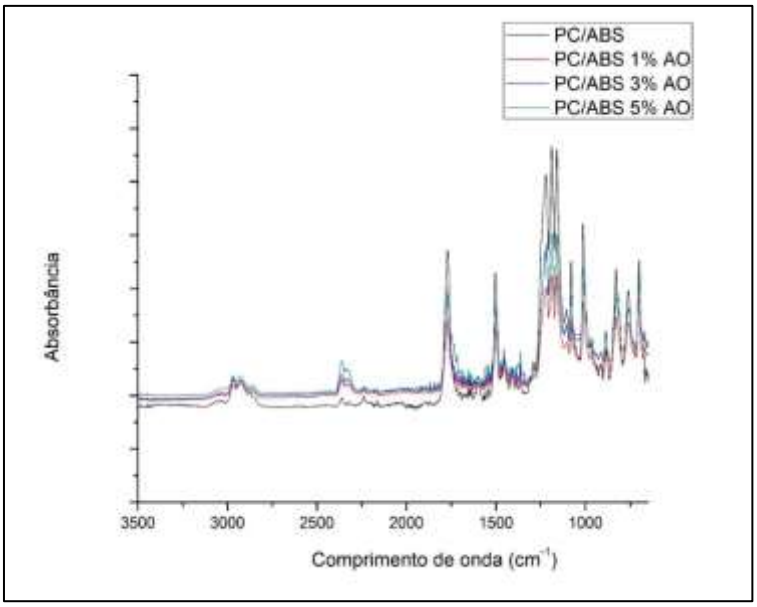

Figura 14- Espectro de FTIR para a blenda PC/ABS e nanocompósitos de PC/ABS reforçados com AO.

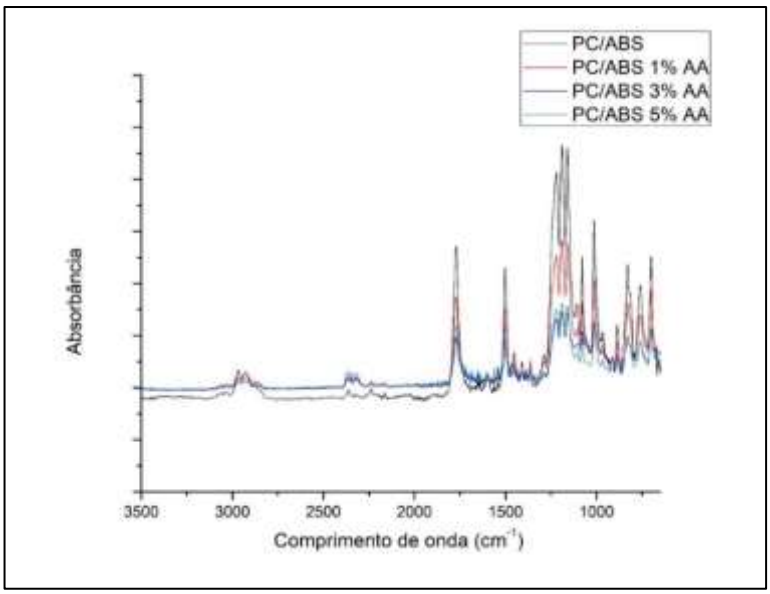

Figura 15- Espectro de FTIR para a blenda PC/ABS e nanocompósitos de PC/ABS reforçados com AA.

4.5. Calorimetria Diferencial de Varredura

A forma mais utilizada para avaliar a miscibilidade de uma blenda polímerica é atráves da avaliação da temperatura de transição vítrea (T_g) por DSC. Se a blenda é imiscível o valor da T_g dos polímeros que a compõem não muda. Mas se a blenda é miscível se estabelece uma única temperatura de transição vítrea (AID et al., 2017; BALART et al., 2005)

Na Figura 16 são apresentados os termogramas de DSC da blenda de PC/ABS pura e dos nanocompósitos obtidos com diferentes argilas e teores. Um dos picos

observados é atribuído à T_g do PC, em 144 ºC. Como o ABS é um copolímero ele apresenta duas T_g, uma para a fase PB e outra para a fase SAN (ZONG et al., 2004). Nesse estudo não foi possível observar a T_g do PB uma vez que ela se apresenta na faixa de -80 ºC e a temperatura inicial do ensaio foi de 20 ºC. Assim, o segundo pico em 115 ºC é atribuído à fase SAN do ABS.

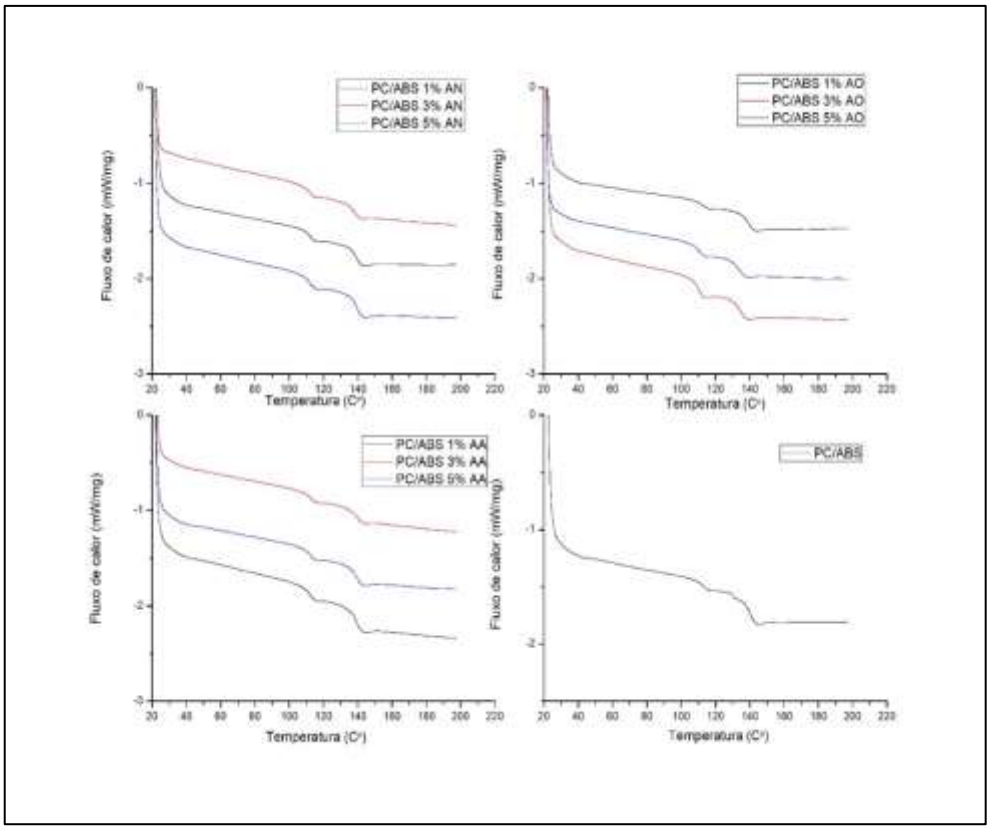

Figura 16- Termogramas obtidos por DSC da blenda PC/ABS e seus nanocompósitos.

Não são notadas mudanças significativas nos valores de T_g para os nanocompósitos em relação à blenda pura. Verifica-se também a presença de duas temperaturas de transição vítrea para todos os sistemas estudados, o que confirma a imiscibilidade dos nanocompósitos obtidos com base na blenda de PC/ABS.

4.6. Ensaio Mecânico

Na Tabela 5 são apresentados os resultados obtidos através do ensaio de tração uniaxial, tais como, módulo elástico, tensão de ruptura e deformação por ruptura para a blenda e os nanocompósitos obtidos.

Tabela 5: Comportamento mecânico da blenda PC/ABS e nanocompósitos[1].

Amostra	Módulo Elástico (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Deformação por ruptura (mm)
Blenda	494,55 ± 5,25ab	34,99 ± 1,72cd	0,45 ± 0,10ab
1%AN	544,61832 ± 28,05bc	36,51396 ± 2,50d	0,3175 ± 0,13ab

3%AN	474,66833 ± 11,97bc	35,83048 ± 3,82bc	0,47 ± 0,07ab
5%AN	446,58 ± 20,98bc	36,46334 ± 5,57bc	0,2424 ± 0,08ab
1%AO	502,32 ± 7,33c	42,50 ± 3,26cd	0,21 ± 0,03ab
3%AO	431,60 ± 28,54bc	40,25 ± 4,47ab	0,08 ± 0,02ab
5%AO	495,13 ± 21,28a	28,15 ± 2,3cd	0,04 ± 0,00a
1%AA	402,92 ± 7,62bc	39,33 ± 2,15a	0,64 ± 0,23bc
3%AA	437,27 ± 10,95bc	35,59 ± 2,46ab	0,49 ± 0,09ab
5%AA	389,79 ± 39,85bc	40,29 ±3,28a	1,13 ± 0,76c

Nota[1]: Através do teste de Análise de Variância, ao nível de significância de 5%, obteve-se para a regressão linear entre as amostras blenda pura, blendas com 1%, 3% e 5% das argilas para módulo elástico, tensão de ruptura e deformação, obtendo-se um resultado para o p-value de número < 0,05, ou seja, existem evidências estatísticas para rejeitar a hipótese nula em que as médias não possuem diferenças significativas.
A partir deste resultado, foi realizado o teste de comparação de médias de Tukey, também ao nível de 5% de significância, permitindo agrupar as amostras que apresentaram médias significativamente iguais. Valores calculados pelo software de estatística livre R.

Para melhor entendimento do comportamento mecânico, são apresentados os gráficos de tensão versus deformação da blenda e dos nanocompósitos nas Figuras 17-26.

A Figura 17 apresenta as curvas de deformação obtidas para a blenda pura. Pode-se notar que a blenda apresenta comportamento plástico, esse comportamento não é interessante para aplicações de engenharia uma vez que indica que antes de fraturar o material sofre grande quantidade de deformação plástica.

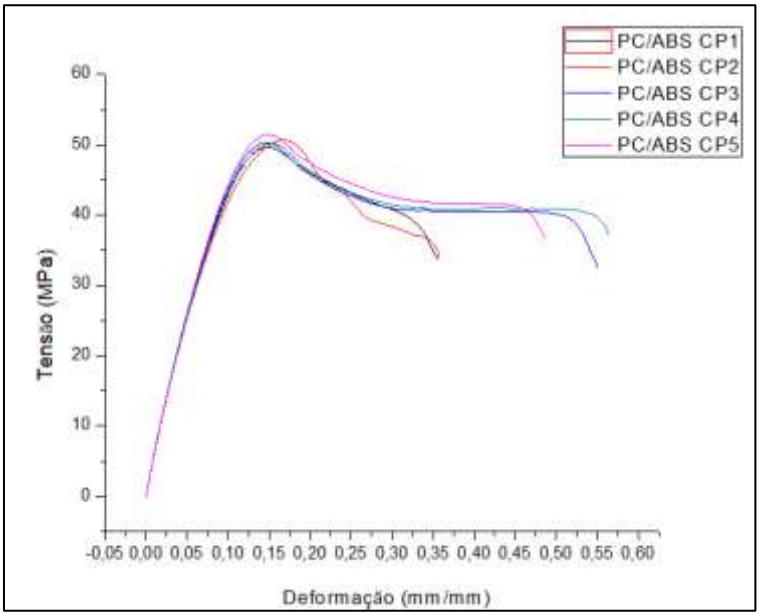

Figura 17- Curvas de tensão versus deformação para a blenda pura PC/ABS.

Quando a blenda foi reforçada com a argila natural –Figuras 18,19 e 20, foi mantido o perfil de deformação plástica e verificou-se um aumento de 10% do módulo elástico após a adição em 1% de massa de argila. Entretanto, esse comportamento

não foi gradual para maiores porcentagens de adição de argila, sugerindo que para maiores quantidades de carga, a argila atua como um concentrador de tensão, reduzindo então as propriedades mecânicas.

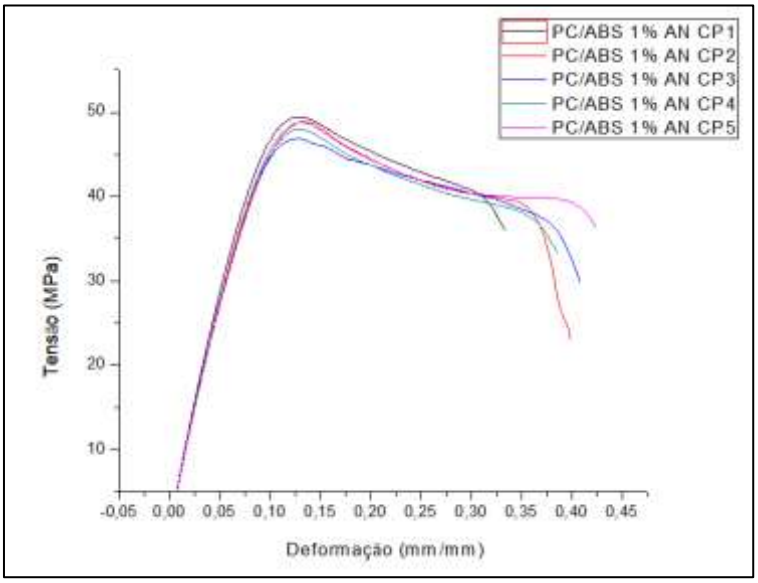

Figura 18- Curvas de tensão versus deformação para o compósito PC/ABS 1% AN.

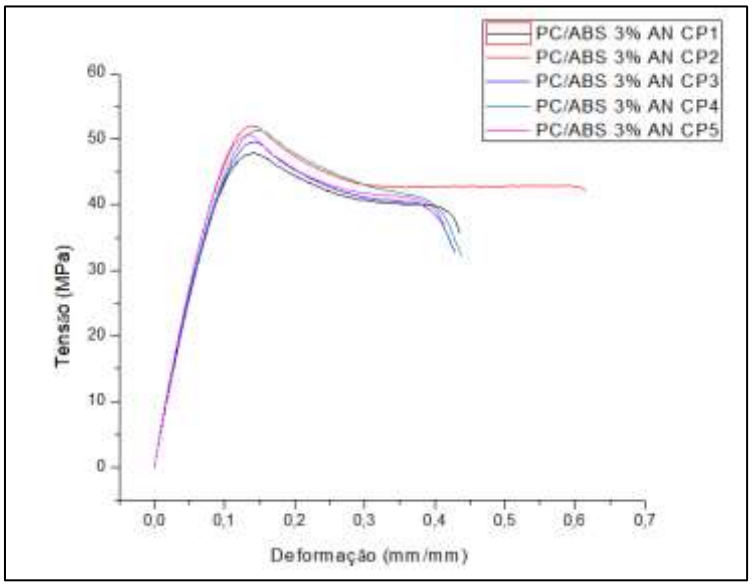

Figura 19- Curvas de tensão versus deformação para o nanocompósito PC/ABS 3% AN.

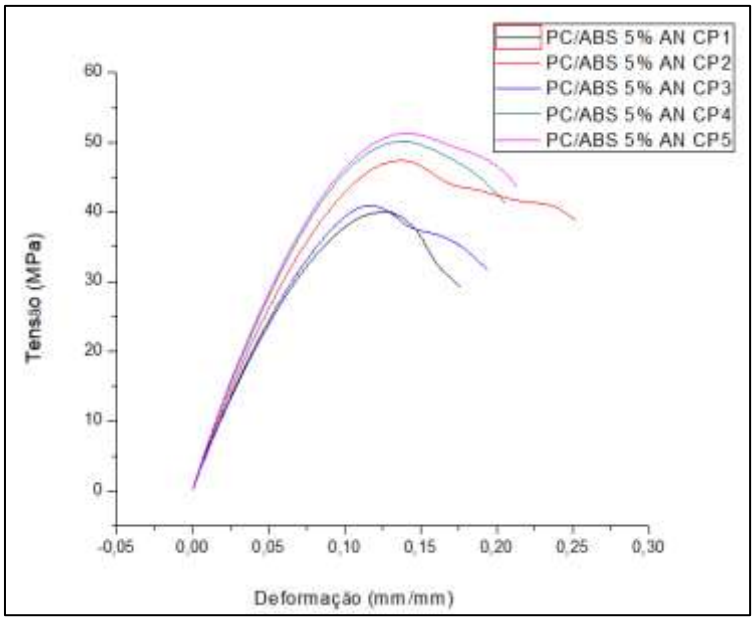

Figura 20- Curvas de tensão versus deformação para o nanocompósito PC/ABS 5% AN.

Uma mudança no comportamento da fratura foi notada quando se utilizou como carga a AO- Figuras 20,21 e 22, entretanto esse comportamento só foi percebido para os nanocompósios com 3% e 5% de AO. Um aumento pouco significativo no módulo elástico foi observado com valores de 1% e 5% de AO. O comportamento de fratura frágil para as composições de PC/ABS 3% AO e PC/ABS 5% AO pode ser justificada pela baixa aderência da fase elastómerica (PB) na matriz SAN.

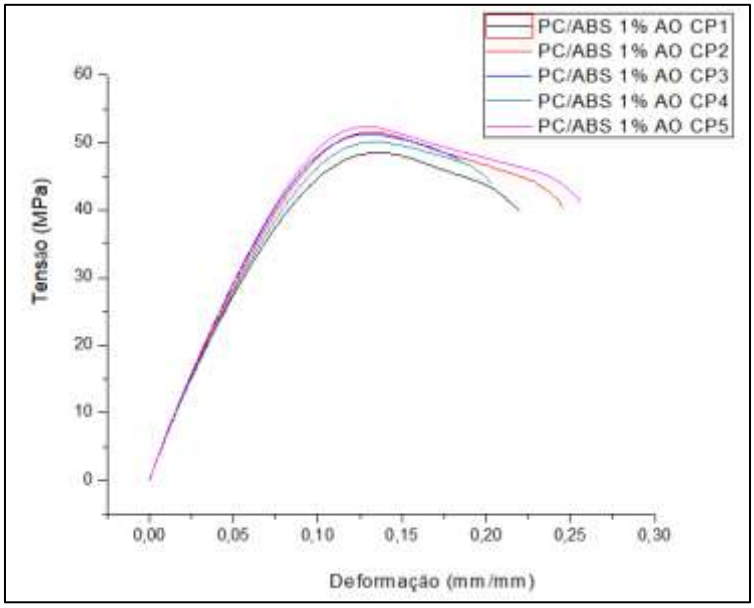

Figura 21- Curvas de tensão versus deformação para o compósito PC/ABS 1% AO.

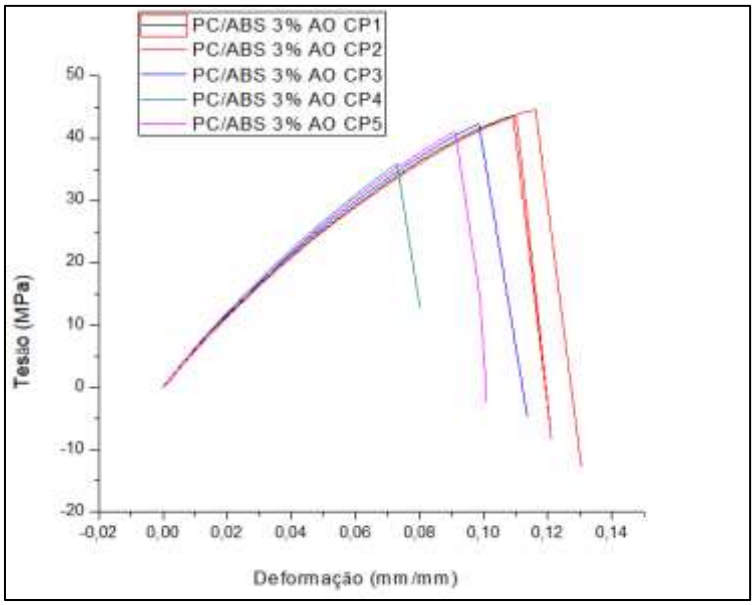

Figura 22- Curvas de tensão versus deformação para o nanocompósito PC/ABS 3% AO.

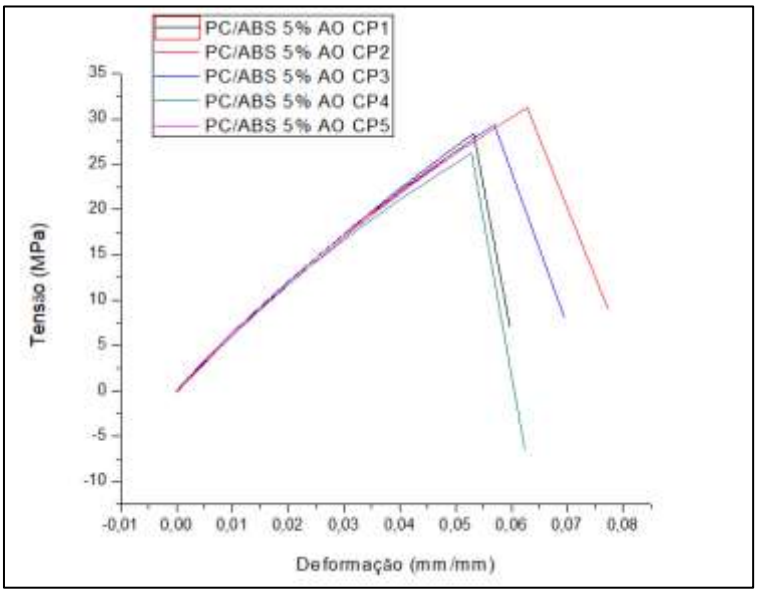

Figura 23- Curvas de tensão versus deformação para o nanocompósito PC/ABS 5% AO.

Quando foi utilizada a AA como reforço –Figuras 24,25 e 26, verificou-se o retorno do comportamento plástico de fratura, com um aumento considerável na porcentagem de deformação sofrida pelos corpos de prova, chegando a atingir 151% de elongamento na composição de PC/ABS 5% AA em relação a blenda pura..

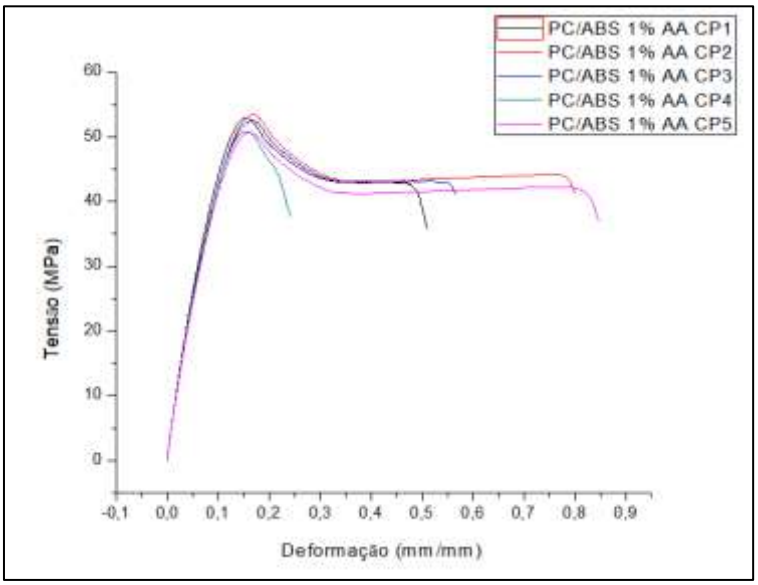

Figura 24- Curvas de tensão versus deformação para o nanocompósito PC/ABS 1% AA.

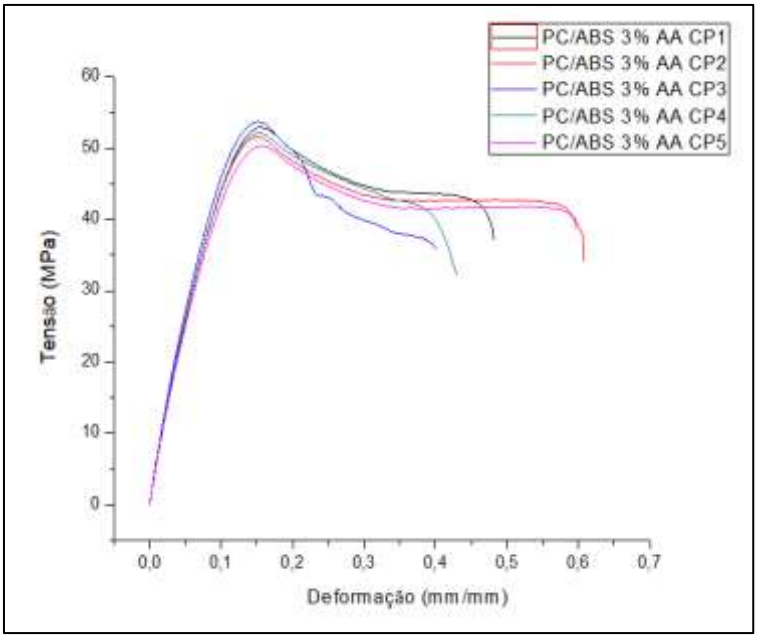

Figura 25- Curvas de tensão versus deformação para o nanocompósito PC/ABS 3% AA.

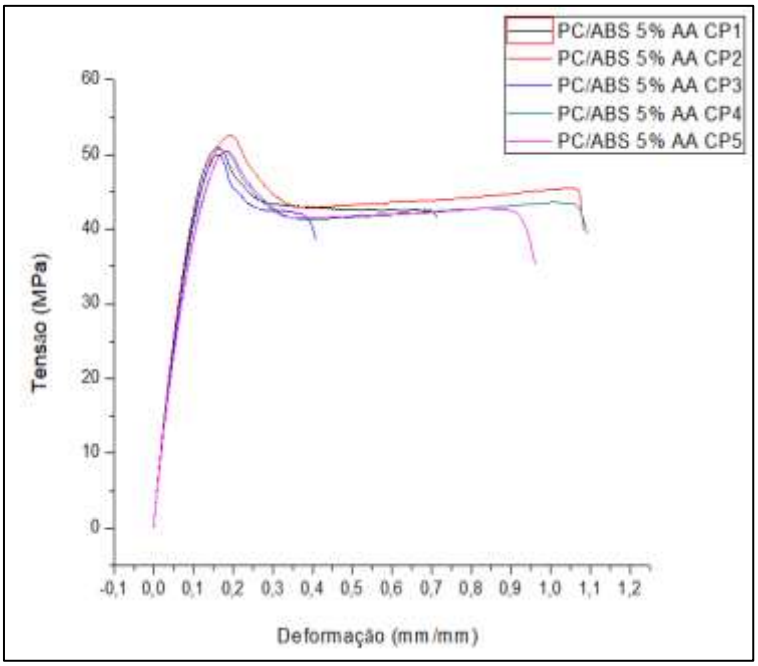

Figura 26- Curvas de tensão versus deformação para o nanocompósito PC/ABS 5% AA.

4.7. Microscopia eletrônica de varredura

Para uma melhor visualização das fases presentes nas blendas de PC/ABS, existe a possibilidade da utilização de uma solução aquosa de NaOH que serve para hidrolisar o PC e deixar intacto os domínios de ABS, ou ainda de solubilizar o ABS em acetona para revelar a fase PC (AID et al., 2017). Entretanto no presente trabalho estas metodologias não foram utilizadas, ainda assim foi possível obter um resultado satisfatório a partir da comparação com os resultados da literatura

Na Figura 27 são apresentadas as micrografias da amostra PC/ABS 5% AN e na Figura 28 as de fratura por tração.

Pode-se observar que para baixas ampliações a superfície parece ser uniforme mas em ampliações maiores percebe-se a presença da fase dispersa PB na matriz. Essa morfologia é compatível com a encontrada na literatura para a blenda, sendo possível afirmar que a fase matriz de PC é a superfície mais lisa enquanto o terpolímero SAN corresponde à superfície irregular com particulados de PB dispersos (KRACHE; DEBAH, 2011; WEGRZYN et al., 2012).

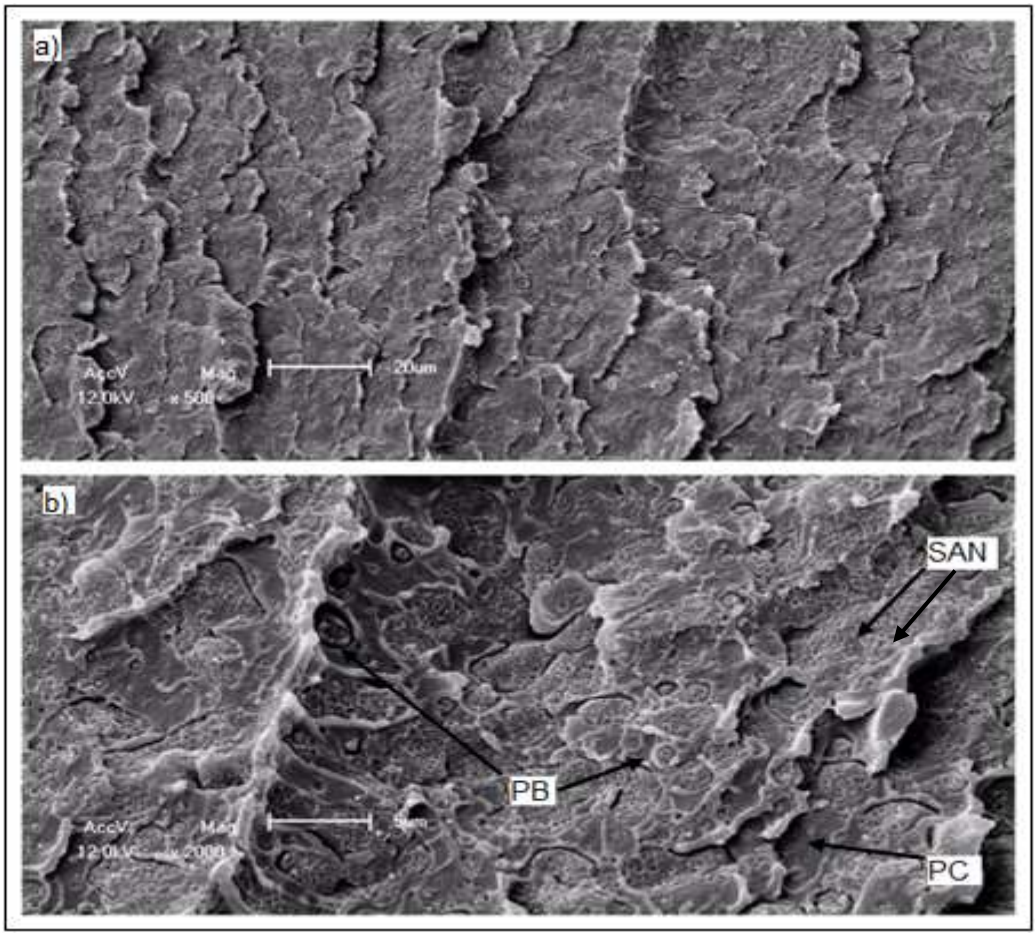

Figura 27- Imagens obtidas por MEV após fratura criogênica da amostra PC/ABS 5% AN.

As imagens de MEV obtidas da região de fratura após o ensaio de tração para a mesma amostra, apresentam uma superfície fibrosa –Figura 28 (a), adicionalmente verifica-se também a presença de microvazios – Figura 28 (c), fatores que caracterizam a fratura do tipo dúctil. Os microvazios são formados por partículas nucleadoras, que se deformam e coalescem formando vazios, neste caso, os microvazios podem ter se originado das partículas de PB dispersas. Pode-se observar que ocorre bastante deformação plástica na matriz de PC e alongamento do PB até a fratura. Na Figura 28 (b) observa-se a presença de uma estrutura diferente, que poderia representar cristais de argila aglomerados, para confirmação dessa hipótese se faz necessária uma análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET), onde poderia se assegurar que se trata realmente de argila.

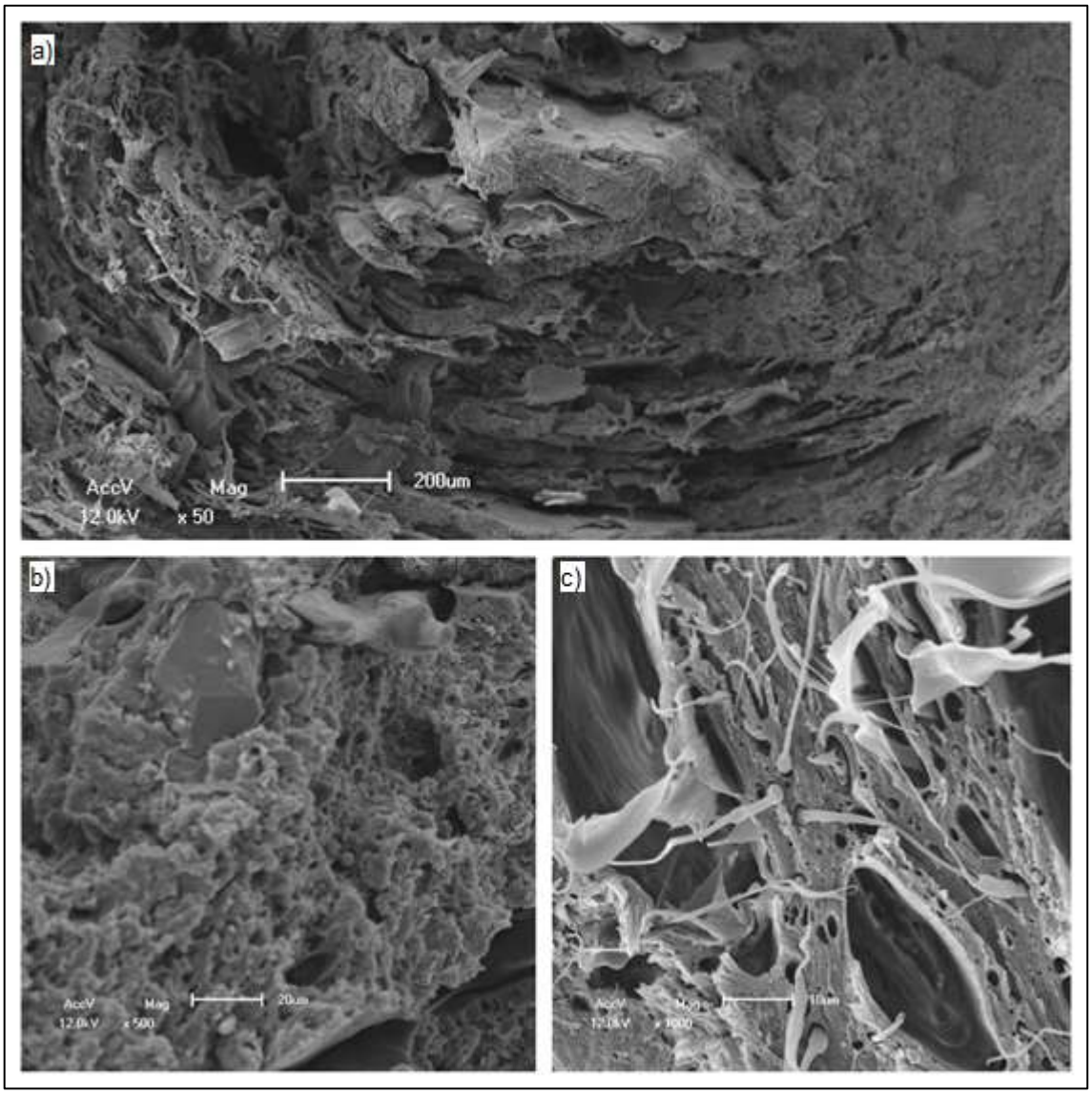

Figura 28- Imagens obtidas por MEV da região de fratura após ensaio de tração da amostra PC/ABS 5% AN.

Steenbrink et al. (1998) sugerem que as seguintes etapas podem ser definidas na deformação das blendas de PC/ABS: a) os vazios são formados pela cavitação da borracha na fase ABS; b) formam-se as fissuras na fase SAN, crescendo até chegarem à fase do PC; c) a fase do PC começa a receber os esforços mecânicos e aparecem linhas de cisalhamento, provenientes da fase do ABS em pontos de maior concentração de tensão. As bandas de cisalhamento podem atravessar a distância entre os domínios da fase do ABS e d) se torna possível a delaminação de domínios de ABS para maiores tensões.

Na Figura 29 podem ser observadas as imagens obtidas após fratura criogênica - Figura 29 (a) e fratura por deformação axial -Figura 35 (b) e (c) após o ensaio de tração, para a amostra PC/ABS 5% AO. Pode-se observar na fratura criogênica a

manutenção do caráter imiscível da blenda. Quanto a imagem da fratura por tração, percebe-se a presença de estruturas denominadas nervuras radiais em formato de leque, características de fraturas frágeis, confirmando o resultado obtido pelo ensaio mecânico. Adicionalmente com base na Figura 29 (c), supõe-se que a origem desse tipo de deformação em alguns casos, pode ser devido a presença de aglomerados de argila no nanocompósito, ou ainda presença de impurezas.

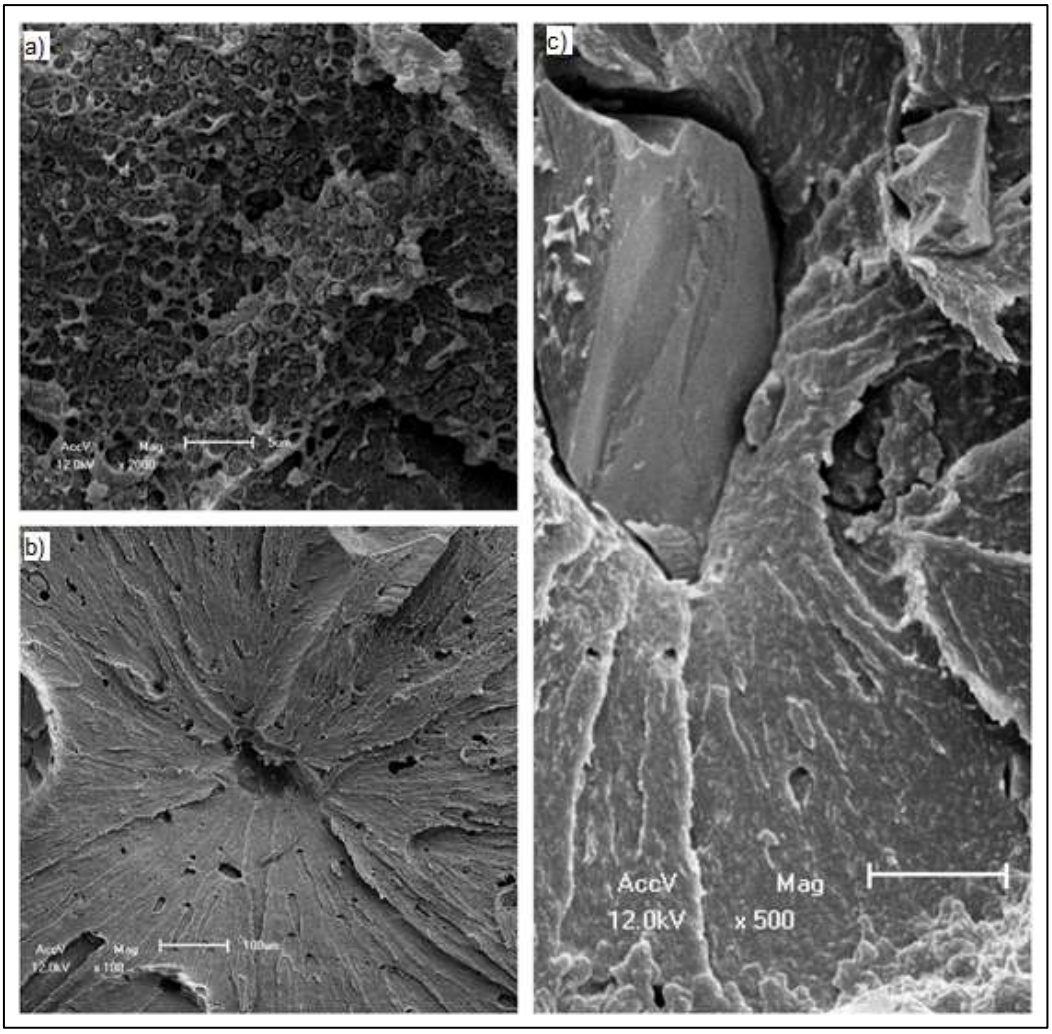

Figura 29- Imagens obtidas por MEV da amostra PC/ABS 5% AO a) após fratura criogênica; b) e c) após fratura por tração.

Na Figura 30 são mostradas as imagens da amostra PC/ABS 5% AA. Para a fratura criogênica -Figuras 36 (a) e (b), ainda se percebe uma estrutura heterogênea da blenda imiscvível, com o ABS distribuído na matriz de PC.

Já para a fratura após ensaio de tração -Figura 36 (c), novamente se percebe um comportamento dúctil no nanocompósito, com um perfil de deformação plástica significativo, mas comparativamente menor ao da amostra de PC/ABS 5% AN, esse comportamento dúctil também é confirmado pelo resultado do ensaio mecânico.

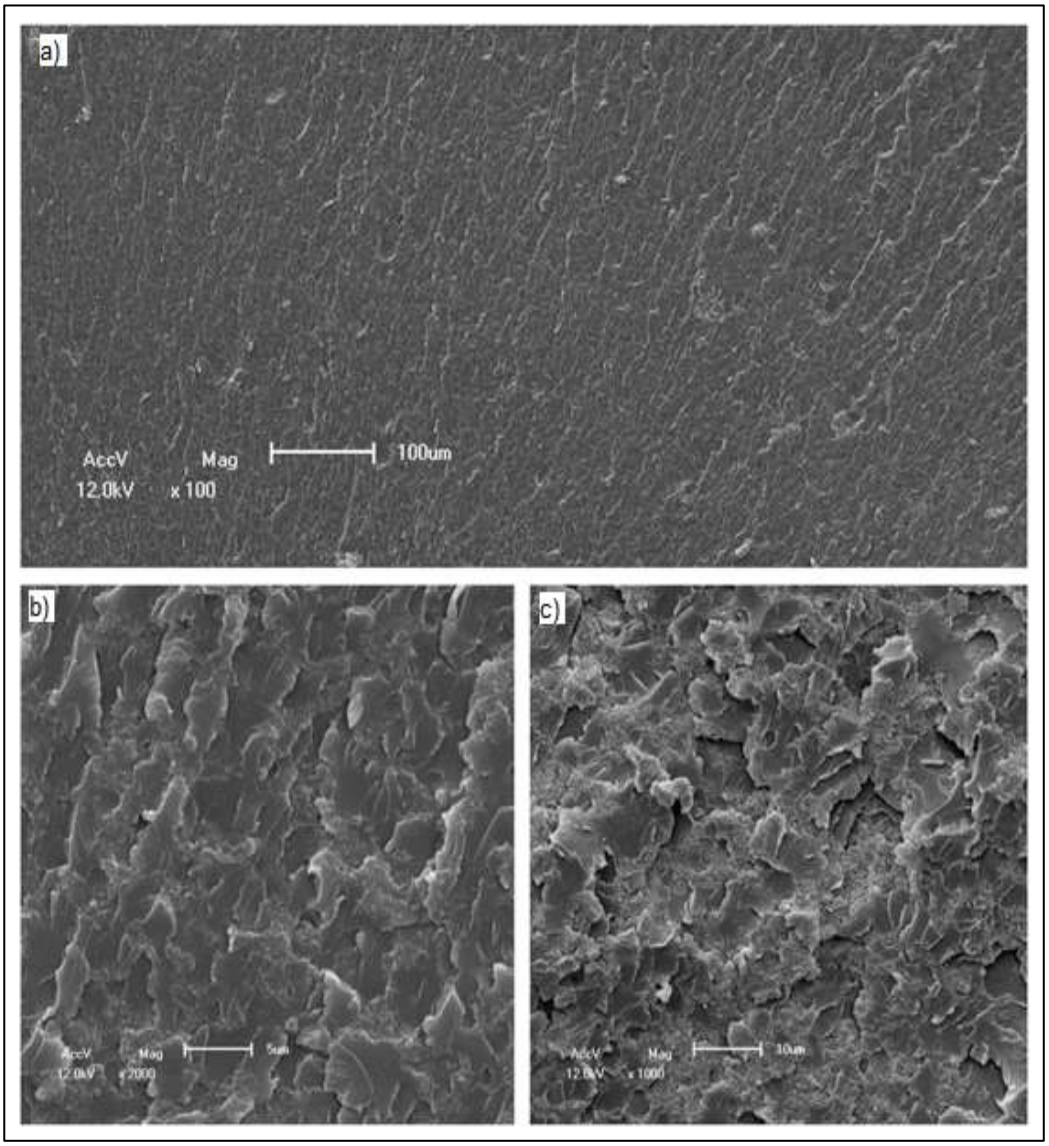

Figura 30- Imagens obtidas por MEV da amostra de PC/ABS 5% AA: a) e b) após fratura criogênica e c) após fratura por tração.

5. Conclusões

As metodologias utilizadas para modificação superficial da argila se mostraram eficientes em suas propostas. A incorporação de argilas modificadas blenda de PC/ABS, como esperado, modifica seu comportamento mecânico. A utilização de argila tratada com surfactante cetremide provocou uma mudança no comportamento de fratura da blenda, de plástico para frágil, sendo esse comportamento observado para teores entre 3% e 5% em massa. A utilização da argila tratada com ácido clorídrico manteve o caráter de deformação plástica da blenda, com aumento na deformação final do material.

Com base nas análises FTIR que demonstraram não formação de novas ligações químicas, de DSC que indicam a manutenção das temperaturas vítreas da blenda e MEV que apresentaram morfologia heterogênea, pode-se concluir que as blendas são imiscíveis independente da modificação utilizada nas argilas e dos teores de carga utilizados.

Referências

AID, S. et al. Experimental study of the miscibility of ABS/PC polymer blends and investigation of the processing effect. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 25, p. 1–9, 2017.

ARAÚJO, A. R. A. et al. Desenvolvimento de filmes de nananocompósitos polipropileno/argila organofílica para embalagens. **Polímeros**, v. 22, n. 3, p. 238–244, 2012.

ARNOLD, J. C. et al. The use of FTIR mapping to assess phase distribution in mixed and recycled WEEE plastics. **Polymer Testing**, v. 29, n. 4, p. 459–470, 2010.

BALART, R. et al. Recycling of ABS and PC from electrical and electronic waste. Effect of miscibility and previous degradation on final performance of industrial blends. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 9, p. 2150–2160, 2005.

BARBOSA, R. et al. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional (Effect of quaternary ammonium salts on the organophilization of national bentonite clay). **Cerâmica**, v. 52, p. 264–268, 2006.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. Surface modification of clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 19, p. 1–3, 2001.

CALLISTER, W. D., Ciência e Engenharia de Materiais: Uma. Introdução. **John Wiley & Sons**, Inc., 2002.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros** 2ª Edição "Sebastião V. Canevarolo Jr. **Editora Artliber,** 2006.

CARLOS, A. et al. ARGILAS ESPECIAIS: ARGILAS QUIMICAMENTE MODIFICADAS – UMA REVISÃO Antonio. **Quim. Nova**, v. 30, n. 5, p. 1282–1294, 2007.

CHIGWADA, G, WILKIE, C. A. On the compatibility of the IPP/PA6/EPDM blends with and without functionalized IPP I. Thermo-oxidative behaviour, **Pol. Degrad. Stab.** n.3 p .551-566, 2003.

DOMBROWSKY, T.; HENDERSON, J. Clays for our Future; Book of Abstracts; Carleton University; Ottawa, 1997; **Science**. Ottawa. p. A23.

ELMAGHOR, F. et al. Recycling of polycarbonate by blending with maleic anhydride grafted ABS. **Polymer**, v. 45, n. 19, p. 6719–6724, 2004.

FARZADFAR, A.; KHORASANI, S. N.; KHALILI, S. Blends of recycled polycarbonate and acrylonitrile-butadiene-styrene: Comparing the effect of reactive compatibilizers on mechanical and morphological properties. **Polymer International**, v. 63, n. 1, p. 145–150, 2014.

FERNANDES, L. L.; FREITAS, C. A.; DEMARQUETTE, N. R.; FECHINE, G. J. M. Estudo do Efeito do Tipo de Polipropileno na Fotodegradação da Blenda Polipropileno /Poliestireno de Alto Impacto. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 22, n. 1, p. 61-68, 2012.

GHADIRI, M.; CHRZANOWSKI, W.; ROHANIZADEH, R. Biomedical applications of cationic clay minerals. **RSC Adv.**, v. 5, n. 37, p. 29467–29481, 2015.

INBERG, J. P. .; GAYMANS, R. . Co-continuous polycarbonate/ABS blends. **Polymer**, v. 43, n. 8, p. 2425–2434, 2002.

KRACHE, R.; DEBAH, I. Some Mechanical and Thermal Properties of PC/ABS Blends. **Materials Sciences and Applications**, v. 2, n. 5, p. 404–410, 2011.

LÍBANO, E. V. D. G.; VISCONTE, L. L. Y.; PACHECO, É. B. A. V. Propriedades térmicas de compósitos de polipropileno e bentonita organofílica. **Polímeros**, v. 22, n. 5, p. 430–435, 2012.

MADEJOVÁ, J. et al. Near-infrared spectroscopy: A powerful tool in studies of acid-treated clay minerals. **Vibrational Spectroscopy**, v. 49, n. 2, p. 211–218, 2009.

MAMAGHANI SHISHAVAN, S.; AZDAST, T.; RASH AHMADI, S. Investigation of the effect of nanoclay and processing parameters on the tensile strength and hardness of injection molded Acrylonitrile Butadiene Styrene-organoclay nanocomposites. **Materials and Design**, v. 58, p. 527–534, 2014.

NASCIMENTO, A. R. DO et al. Effect of the Acid Treatment of Montmorillonite Clay in the Oleic Acid Esterification Reaction. **Materials Research**, v. 18, n. 2, p. 283–287, 2015.

NIGAM, I.; NIGAM, D.; MATHUR, G. N. Effect of Rubber Content of ABS on Properties of PC/ABS Blends. I. Rheological, Mechanical, and Thermal Properties. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 44, n. 5, p. 815–832, 2005.

OLIVEIRA, C. I. R. DE et al. Characterization of bentonite clays from Cubati , Paraíba (Northeast of Brazil). **Ceramica**, v. 62, p. 272–277, 2016.

PAIVA, L. B. DE; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 213–226, 2008.

PETERS, S. T. HANDBOOK OF COMPOSITES Edited by. **ASM International**, p. 1201, 2001

SANTOS, P. DE S. Ciência e Tecnologia de Argilas. 2º ed. São Paulo, Brasil. **Editora Edgar Blucher Ltda.,** 1989.

SHIMADA, J.; KABUKI, K. The mechanism of oxidative degradation of ABS resin. Part II. The mechanism of photooxidative degradation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 12, n. 4, p. 671–682, 1968.

SIMIELLI, E. R. Principais Características das Blendas Poliméricas Fabricadas no Brasil. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. jan/mar, p. 45–49, 1993.

SIQUEIRA, D. F.; EDWARD, R.; PEREIRA, S. Compatibilização e Otimização de Blendas Poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 15–19, 1993.

TYAGI, B.; CHUDASAMA, C. D.; JASRA, R. V. Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 64, n. 2, p. 273–278, 2006.

WEGRZYN, M. et al. Effect of processing method on mechanical properties of PC/ABS-MWCNT nanocomposites. **Macromolecular Symposia**, v. 321–322, n. 1, p. 161–165, 2012.

WYPYCH, G. **Handbook of Polymers**. 2ª ed. Ontario, Canada: © ChemTec Publishing 2016, 2016.

XAVIER, K. C. M. et al. Effects of acid treatment on the clay palygorskite: XRD, surface area, morphological and chemical composition. **Materials Research**, v. 17, n. suppl 1, p. 3–08, 2014.

ZONG, R. et al. Evaluation of the thermal degradation of PC/ABS/montmorillonite nanocomposites. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 16, n. 10, p. 725–731, 2005.