



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**



**NANOCOMPÓSITOS POLIPROPILENO/ELASTÔMERO/BENTONITA
ORGANOFÍLICA**

Kaline Rosário Morais Ferreira

Campina Grande
Março/2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS

**NANOCOMPÓSITOS POLIPROPILENO/ELASTÔMERO/BENTONITA
ORGANOFÍLICA**

Kaline Rosário Moraes Ferreira

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como
requisito parcial à obtenção do título
de MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Suédina Maria de Lima Silva
Co-orientadora: Laura Hecker de Carvalho

Campina Grande
Março/2010

**NANOCOMPÓSITOS POLIPROPILENO/ELASTÔMERO/BENTONITA
ORGANOFÍLICA**

Kaline Rosário Moraes Ferreira

Dissertação Avaliada em 09 de março de 2010, pela banca examinadora
constituída dos seguintes membros:

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Suédina Maria de Lima Silva
Orientadora
UAEMa – UFCG

Profa. Dra. Laura Hecker de Carvalho
Co-orientadora
UAEMa – UFCG

Profa. Dra. Claudia Maria de Oliveira Raposo
Examinador Externo
UAMG - UFCG

Profa. Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana
Examinador Interno
UAEMa – UFCG

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

F383n

2010

Ferreira, Kaline Rosário Moraes.

Nanocompósitos polipropileno/elastômero/bentonita organofílica /
Kaline Rosário Moraes Ferreira. — Campina Grande, 2010.
59f. : il. Color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Orientadoras: Prof^a. Suédina Maria de Lima Silva, Prof^a. Laura Hecker de
Carvalho.

Referências.

1. Nanocompósitos. 2. Polipropileno. 3. Elastômero. 4. Bentonita
Organofílica. I. Título.

CDU 678.742.3(043)

*“Dedico este trabalho a
Deus, a minha família e
aos meus amigos”.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar força e está sempre junto a mim ajudando-me a vencer todos os obstáculos.

Á minha mãe que foi uma mulher muito batalhadora que sempre me apoiou e que nunca mediu esforços para realização dos meus sonhos.

Ás minhas irmãs, Kaliendra e Annie, por estarem sempre comigo e pelo carinho.

Ao meu noivo Thiago pela paciência, carinho e a grande ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Ás minhas orientadoras, Suédina e Laura, pela orientação e dedicação, para concretização desta pesquisa, mas principalmente por me darem a oportunidade de chegar até aqui.

Ás professoras Cláudia Raposo e Lisiane Navarro pela enorme contribuição e sugestões;

Aos meus amigos do grupo de pesquisa que sempre me ajudaram e incentivaram nesta caminhada Sueila, Paolo, Suelene, Carla, Izarelle, Itamara e Neyber. Amigos que vou guardar para sempre no meu coração.

Aos técnicos do laboratório do bloco CD Fernandes e André pela amizade e por me ajudarem tanto quando mais precisei.

Á Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, na pessoa da prof^a Luciana Gama e da secretária Márcia pelo apoio, incentivo e dedicação aos alunos.

A todos do Laboratório de Engenharia de Materiais, funcionários, graduandos e

pós-graduandos, pelo companheirismo.

Á Bentonit União Nordeste (BUN), pelo fornecimento das amostras das argilas bentonitas.

Á Braskem pelo fornecimento do polipropileno.

Á DSM Elastomers Brazil pelo fornecimento do EPDM.

Á Crompton Corporation pelo fornecimento do polipropileno modificado com anidrido maléico.

Enfim, a todos que de certa forma contribuíram para realização deste momento tão importante na minha vida.

NANOCOMPÓSITOS POLIPROPILENO/ELASTÔMERO/BENTONITA ORGANOFÍLICA

RESUMO

A incorporação de baixos teores de argilas organofílicas em misturas poliméricas (poliolefinas termoplásticas-TPOs) é uma alternativa eficaz para superar o efeito produzido pela incorporação de altos teores das cargas convencionais. Para isso é necessária a intercalação das cadeias poliméricas entre as lamelas da argila organofílica, o que implica em melhores propriedades mecânicas. Neste estudo nanocompósitos a base de elastômero termoplástico (TPO), formados pela mistura polipropileno/terpolímero de etileno-propileno-dieno/argila organofílica (PP/EPDM/APO) não compatibilizada e compatibilizada com polipropileno modificado com anidrido maléico (PP-g-MA), foram preparados pelo processo de intercalação por fusão. Na primeira etapa da pesquisa uma argila bentonítica, proveniente da Bentonit União Nordeste-Campina Grande/PB, foi submetida a um tratamento de purificação, visando remover matéria orgânica, e em seguida foi modificada com o sal orgânico brometo de cetil trimetil amônio antes da sua incorporação no TPO. Os efeitos da argila organofílica APO e do compatibilizante PP-g-MA na morfologia, propriedades mecânicas e térmicas dos nanocompósitos de TPO/argila organofílica preparados, com diferentes teores de PP e EPDM, pelo processo de intercalação por fusão foram avaliados. Os resultados obtidos mostram que nanocompósitos com morfologia intercalada desordenada foram preparados para todas as composições de PP/EPDM estudadas e que a argila organofílica APO atuou ao mesmo tempo como um modificador e como um compatibilizante para as misturas PP/EPDM contribuindo para aumentos consideráveis nas propriedades das mesmas.

NANOCOMPOSITES POLYPROPYLENE/ELASTOMER/BENTONIT ORGANOCLAY

ABSTRACT

The incorporation of low levels of organoclays in polymer blends (thermoplastic polyolefin-TPOs) is an effective alternative to overcome the effect produced by the incorporation of high levels of conventional loads. That requires the merge of polymer chains between the lamellae of organoclay, which implies better mechanical properties. In this study, the nanocomposites based on thermoplastic elastomer (TPO), formed by mixing polypropylene / organoclay etileno-propileno-dieno/argila terpolymer (PP / EPDM / APO) not compatibilized and compatibilized with polypropylene modified with maleic anhydride (PP-g-MA), were prepared by the process of melt intercalation. In the first stage of the research a bentonite clay from the Bentonit the Northeast-Campina Grande / PB was subjected to a purification treatment in order to remove organic matter, and then was modified with the organic salt bromide cethyltrimethylammonium before incorporation into the TPO. The effects of organoclay APO and the compatibilizer PP-g-MA on morphology, mechanical and thermal properties of nanocomposites of TPO / organoclay prepared with different contents of PP and EPDM, the process of melt intercalation were evaluated. The results show that composites with disordered intercalated morphology were prepared for all compositions of PP / EPDM studied and that the organoclay APO served as both a modifier and as a compatibilizer for PP / EPDM contributing to substantial increases in property them

PUBLICAÇÕES SOBRE O TEMA DA DISSERTAÇÃO

FERREIRA, K. R. M.; ARAÚJO, P. E. R.; SILVA, S. M. L.; CARVALHO, L. H.; ARAÚJO, S. S.; RAPOSO, C. M. **Anais...**Effect of chemical compatibilization on the morphology of polypropylene/organoclay nanocomposites. In: VI ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA EM MATERIAIS – SBPMat. **Anais...** Natal - RN. Outubro, 2007.

FERREIRA, K. R. M.; ARAÚJO, P. E. R.; DUARTE, I. S.; SILVA, S. M. L.; CARVALHO, L. H.; RAPOSO, C. M. Influência da Quantidade de Água Empregada na organofilização da Bentonita na morfologia de Nanocompósitos PP-g-MA/ Bentonita. In: IX Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPol. Campina Grande – PB, 2007.

FERREIRA, K. M.; SILVA, S. M.L; ARAÚJO, P. E. R.; CANEDO, E. L; CARVALHO, L. H.; RAPOSO, C. M. Effect of Clay/water Ratio During Bentonite Clay Organophilization on the Characteristics of the Organobentonites and Its Polypropylene Nanocomposites. In: POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE – 2009.

FERREIRA, K. M; SILVA, S. M.L; ARAÚJO, P. E. R.; RAPOSO, C. M CARVALHO, L. H. Combined Effects of Bentonite Treatment and Chemical Compatibilization on the Morphology of Polypropylene/Bentonite Nanocomposites. In: IV INTERNATIONAL CONFERENCE ON SCIENCE AND TECHNOLOGY OF COMPOSITE MATERIALS-COMAT 2007, Rio de Janeiro – RJ. Dezembro, 2007.

FERREIRA, K. M.; SILVA, S. M.L; ARAÚJO, P. E. R.; ARAÚJO, S. S ; RAPOSO, C. M CARVALHO, L. H. The Influence of Processing Conditions on the Morphology of PP/Compatibilizer/ Organoclay nanocomposites. In: THE POLYMER PROCESSING SOCIETY – PPS-24. Salerno – Italy. Junho 2008.

SÍMBOLOS E ABREVIações

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- Al^{3+} – Íon alumínio (III)
- AN – Bentonita natural
- ANO – Bentonita natural organofilizada com o sal Cetremide
- AP – Bentonita purificada
- APO – Bentonita purificada organofilizada com o sal Cetremide
- ASTM – American Society for Testing and Materials
- BUN – Bentonit União Nordeste
- C – Caulinita
- C15A – Cloisite 15A, argila organofílica comercial
- C20A – Cloisite 20A, argila organofílica comercial
- Ca^{2+} – Íon cálcio (II)
- Cetremide – Brometo de cetil trimetil amônio
- CG – Campina Grande
- CTC – Capacidade de Troca de Cátions
- CTGás – Centro de Tecnologias do Gás
- d001 – Distância interlamelar (interplanar) basal
- DRX – Difração de raios-X
- EPDM – Monômero de Etileno-propileno-dieno
- EUA – Estados Unidos da América
- Fe_2O_3 – Óxido de ferro
- Fe^{3+} – Íon Ferro (III)
- FTIR – Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier
- H_3O^+ – Íon hidroxônio
- K^+ – Íon potássio (I)
- KBr – Brometo de potássio
- Li^+ – Íon lítio (I)
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MMT – Montmorilonita

- Mg^{2+} – Íon magnésio (II)
- Na^{+} – Íon sódio (I)
- nm – nanômetro
- PA – Polamida
- pcr – parte por cem de resina
- PB – Paraíba
- PP – Polipropileno
- PE – Mistura de Polipropileno com Monômero de Etileno-propileno-dieno
- PEA - Híbrido polipropileno/Monômero de Etileno-propileno-dieno/bentonita purificada organofilizada com o sal Cetremide
- PEP – Híbrido polipropileno/Monômero de Etileno-propileno- dieno/ Polipropileno modificado com anidrido maléico
- PEPA- Híbrido polipropileno/Monômero de Etileno-propileno- dieno/ Polipropileno modificado com anidrido maléico/ bentonita purificada organofilizada com o sal Cetremide
- PP-g-MA – Polipropileno modificado com anidrido maléico
- PP/PP-g-MA/ANO – Híbrido polipropileno/polipropileno modificado com anidrido maléico/bentonita natural organofilizada com o sal Cetremide
- PP/PP-g-MA/APO – Híbrido polipropileno/polipropileno modificado com anidrido maléico/bentonita purificada organofilizada com o sal Cetremide
- Q – Quartzo
- Rb^{+} – Íon rubídio (I)
- RI – Resistência ao impacto
- t – tonelada
- TG – Termogravimetria
- TPO ou TPE - Elastômero Termoplástico
- UAEMa – Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
- UFCG – Universidade Federal de Campina Grande
- VN – Bentonita volclay natural
- VP – Bentonita volclay purificada

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Composição das misturas.....	18
Tabela 5.1 - Perdas de massa do sal quaternário de amônio Cetremide e das bentonitas natural (AN), purificada (AP) e modificada organicamente (APO).....	26
Tabela 5.2 - Temperatura de decomposição a 10 % de perda de massa ($T_{D10\%}$) das misturas puras e dos nanocompósitos não compatibilizados e compatibilizados com PP-g-MA.....	34
Tabela 5.3 - Propriedades mecânicas das misturas PP/EPDM e dos híbridos PP/EPDM/APO não compatibilizados e compatibilizados com PP-g-MA.....	36

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Representação esquemática da sobreposição de camadas do argilomineral do tipo montmorilonita.....	5
Figura 3.2 - Ilustração do caminho difusional percorrido por um penetrante através de um nanocompósito: propriedade de barreira.....	13
Figura 5.1 - Espectros no infravermelho das argilas AN, AP e APO (a) e espectros ampliados das bentonitas AN e AP (b).....	22
Figura 5.2 - Difratomogramas das argilas AN, AP e APO.....	24
Figura 5.3 - Curvas de análise termogravimétrica das argilas AN, AP e APO.....	25
Figura 5.4 - Difratomogramas das misturas PP/EPDM com razões de PP para EPDM correspondentes a 90:10; 80:20; 70:30 e 60:40 (PE91, PE82, PE73 e PE64, respectivamente).....	27
Figura 5.5 - Difratomogramas das misturas PP/EPDM/PP-g-MA com razões de PP para EPDM e PP-g-MA correspondentes a 90:10; 80:20; 70:30 e 60:40 (PEP91, PEP82, PEP73 e PEP64, respectivamente).....	27
Figura 5.6 - Difratomogramas dos híbridos PP/EPDM/APO com razões de PP para EPDM correspondentes a 90:10; 80:20; 70:30 e 60:40 e quantidade de APO de 1 pcr (PEA91, PEA82, PEA73 e PEA64, respectivamente).....	28
Figura 5.7 - Difratomogramas dos híbridos PP/EPDM/PP-g-MA/APO com razões de PP para EPDM correspondentes a 90:10; 80:20; 70:30 e 60:40, quantidade de APO de 1 pcr e de PP-g-MA equivalente a 3 vezes o teor de APO (PEA91, PEA82, PEA73 e PEA64, respectivamente).....	29
Figura 5.8 - Microscopia eletrônica de varredura da mistura PP/EPDM e dos híbridos PP/EPDM/APO e PP/EPDM/PP-g-MA/APO com razão de PP para EPDM correspondente a 90:10, quantidade de APO de 1 pcr e de PP-g-MA equivalente a 3 vezes o teor de APO (PE91; PEA91 e PEPA91, respectivamente).....	30

Figura 5.9 - Microscopia eletrônica de varredura da mistura PP/EPDM e dos híbridos PP/EPDM/APO e PP/EPDM/PP-g-MA/APO com razão de PP para EPDM correspondente a 70:30, quantidade de APO de 1 pcr e de PP-g-MA equivalente a 3 vezes o teor de APO. (PE73; PEA73 e PEPA73, respectivamente).....	31
Figura 5.10 - Curvas de perda de massa e da derivada de perda de massa (DTG) das misturas puras e dos nanocompósitos não compatibilizados e compatibilizados com PP-g-MA.....	34
Figura 5.11 - Tensão Máxima dos híbridos e das misturas na proporção 90:10.....	37
Figura 5.12 - Tensão Máxima dos híbridos e das misturas na proporção 70:30.....	37
Figura 5.13 - Alongamento dos híbridos e das misturas na proporção 90:10.....	38
Figura 5.14 - Alongamento dos híbridos e das misturas na proporção 70:30.....	38
Figura 5.15 - Módulo dos híbridos e das misturas na proporção 90:10.....	39
Figura 5.16 - Módulo dos híbridos e das misturas na proporção 70:30.....	39

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivo Geral	3
2.2. Objetivos Específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA	4
3.1. Argilas	4
3.2. Argilas Bentoníticas Organofílicas	7
3.3. Nanocompósitos Poliméricos	8
3.4. Tipos de Nanocompósitos	10
3.5. Propriedades de Nanocompósitos	11
3.6. Elastômeros Termoplásticos	13
4. MATERIAIS E MÉTODOS	16
4.1. Materiais	16
4.2. Métodos	16
4.2.1. Preparação das Argilas Organofílicas	16
4.2.2. Preparação dos Nanocompósitos	17
4.3. Caracterizações	19
4.3.1 Espectroscopia no Infravermelho (IV)	19
4.3.2. Difração de Raios X (DRX)	19
4.3.3. Análise Termogravimétrica (TG)	20
4.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	20
4.3.5. Propriedades Mecânicas	20
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
5.1. Caracterizações das Bentonitas	21
5.1.1. Espectroscopia no Infravermelho (IV)	21
5.1.2. Difração de raios-X (DRX)	23
5.1.3. Análise Termogravimétrica (TG)	24
5.2. Caracterizações das Misturas e dos Híbridos	26
5.2.1. Difração de raios-X (DRX)	26
5.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	29
5.2.3. Termogravimetria (TG)	33
5.2.4. Propriedades Mecânicas	35
6. CONCLUSÕES	41
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	42

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de misturas (blendas) poliméricas é de grande interesse acadêmico e industrial por ser uma prática relativamente simples de criar materiais com propriedades desejadas (Dai et al., 2003).

O polipropileno (PP) é frequentemente misturado com elastômeros para melhorar sua resistência ao impacto (tenacidade) a baixas temperaturas. Vários elastômeros são usados como modificadores de impacto, incluindo poliisobutileno, copolímero em bloco de estireno-butadieno, poliisopreno e borracha natural, mas os copolímeros de etileno-propileno (EPR) e os terpolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM) têm sido mais eficientes para esta aplicação (Kalló et al., 1989).

Estudos reportados na literatura têm mostrado que a incorporação do EPDM ao PP resulta na obtenção de PP tenacificado, também denominado poliolefina termoplástica (TPO). Contudo, algumas propriedades mecânicas do PP, tais como dureza e rigidez são notavelmente reduzidas o que limita o campo de aplicação destes materiais (Machado et al., 2003). Visando, portanto, conseguir um ótimo balanço de propriedades (tenacidade e dureza), cargas convencionais como talco e fibras de vidro têm sido incorporadas as poliolefinas termoplásticas (TPOs), produzindo compósitos ternários (Sirishinha et al., 2003; Biagiotti et al., 2003). Devido ao tamanho (ou razão de aspecto) de tais cargas, grandes quantidades ($> 20\%$ em massa) são requeridas para se atingir as propriedades desejadas. Isto resulta em dificuldades de processamento e em materiais mais densos. A substituição de tais cargas por pequenas quantidades ($< 5\%$ em massa) de argilas organofílicas permite aumentos na dureza (módulo) do TPO comparável ao PP carregado com 30-40% de talco quando dispersas na matriz polimérica em escala nanométrica (Lee et al., 2005).

Níveis muito baixos de carga (1 - 5%) em nanonocompósitos a base de TPOs (nano-TPO) possibilita o processamento em temperaturas mais baixas o que diminui o tempo de ciclo, além disso, os TPOs na forma de nanocompósitos apresentam dureza equivalente aos carregados com talco,

mas são mais leves (baixa gravidade específica), apresentam melhor resistência ao impacto a baixas temperaturas e uma melhor qualidade superficial das partes moldadas (superfícies mais suaves), maior resistência ao risco e maior temperatura de distorção térmica (HDT) (Leaversuch, 2009). Em resumo, a incorporação de argilas organofílicas as misturas PP/EPDM (TPOs) visando o desenvolvimento de nanocompósitos para aplicações automotivas, são de grande importância uma vez que podem resultar na economia de combustível e redução da poluição devido a obtenção de materiais mais leves. Estes nano-TPOs podem substituir outros termoplásticos de engenharia para melhorar o processamento bem como a reciclabilidade dos veículos. Além do mais, é possível produzir materiais com estabilidade dimensional próxima à dos metais (Jarus et al., 2006).

Embora nanocompósitos a base de TPO (mistura PP/EPDM) tenham sido preparados com sucesso por muitos grupos (Mishra et al., 2005; Fasulo et al., 2007; Fasulo et al., 2008; Lee et al., 2006; Lee et al., 2005; Deshmane et al., 2007; Mehta et al., 2004; Tjong et al., 2008) as propriedades dos nano-TPOs são altamente dependentes do tipo dos componentes, da composição da mistura (razão de PP e EPDM), do tipo e do teor de argila organofílica bem como do grau de dispersão da argila e de sua interação química com a matriz polimérica.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O principal objetivo deste estudo foi avaliar o efeito de uma argila bentonita, proveniente de indústria local, na morfologia e propriedades mecânicas de misturas PP/EPDM (poliolefinas termoplásticas-TPOs), preparadas com variadas razões PP:EPDM, não compatibilizadas e compatibilizadas com polipropileno modificado com anidrido maléico (PP-g-MA).

2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar a influência do teor de elastômero (EPDM) na morfologia, propriedades mecânicas e térmicas dos nanocompósitos de TPO/argila organofílica preparados pelo processo de intercalação por fusão.
- Avaliar a influência do compatibilizante PP-g-MA na morfologia dos nanocompósitos TPO/argila organofílica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Argilas

As argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina e quando umedecidas com água apresentam plasticidade. Os minerais constituintes das argilas são os argilominerais. Estes compostos são silicatos hidratados que possuem estrutura em camadas constituídas por folhas contínuas formadas por tetraedros de silício e/ou alumínio e oxigênios e octaedros de alumínio ou magnésio ou mesmo ferro, oxigênios e hidroxilas (Santos, 1989).

Uma forma de classificar as argilas está relacionada com o tipo de cátion presente na folha octaédrica. Se for um cátion divalente, como o Mg^{2+} , todos os sítios octaédricos estão ocupados e a argila é classificada como do tipo trioctaédrica. Quando os cátions são trivalentes como o Al^{3+} , somente 2/3 dos sítios estão ocupados e as argilas são do tipo dioctaédrica (Santos, 1989; Neumann et al., 2000).

A nomenclatura para os tipos de camadas é uma simples expressão da razão entre as folhas tetraédricas e as folhas octaédricas. Assim sendo, um argilomineral com camada 1:1 tem uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica, enquanto que um argilomineral do tipo 2:1, contém duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica interna, Figura 3.1 (Santos, 1989; Neumann et al., 2000).

As substituições de íons do tipo Si^{4+} das folhas tetraédricas por cátions de Al^{3+} , ou de Al^{3+} por Mg^{2+} nas folhas octaédricas, são substituições tipicamente isomórficas pelo fato de não causar distorções na estrutura da lamela, ou seja, os íons envolvidos no processo de substituição apresentam-se em tamanhos similares. Estas substituições geram um excesso de carga negativa nas camadas da argila sendo responsáveis por algumas das propriedades interessantes apresentadas pela mesma. A quantidade de cátions adsorvidos necessária para neutralizar as cargas negativas nas camadas do material é medida pela capacidade de troca catiônica do argilomineral. A capacidade de troca de cátions (CTC) das argilas tipo montmorilonitas está entre 80 e 150 meq/100 g de argila (Santos, 1989).

Outra característica importante das argilas segundo Santos (Santos, 1989) está relacionada ao processo pelo qual a distância interlamelar, $d_{(001)}$, se expande além do seu limite original, em torno de 9,5 Å, como resultado da adsorção de moléculas de água nos espaços interlamelares, podendo atingir até 40 Å no caso das esmectitas. Esse processo é chamado inchamento e deve-se ao equilíbrio de ionização entre os cátions adsorvidos e as superfícies das partículas, que ocorre quando a argila é dispersa em água (Neumann et al., 2000). Na Figura 3.1 está representado a sobreposição das camadas de uma montmorilonita do tipo 2:1.

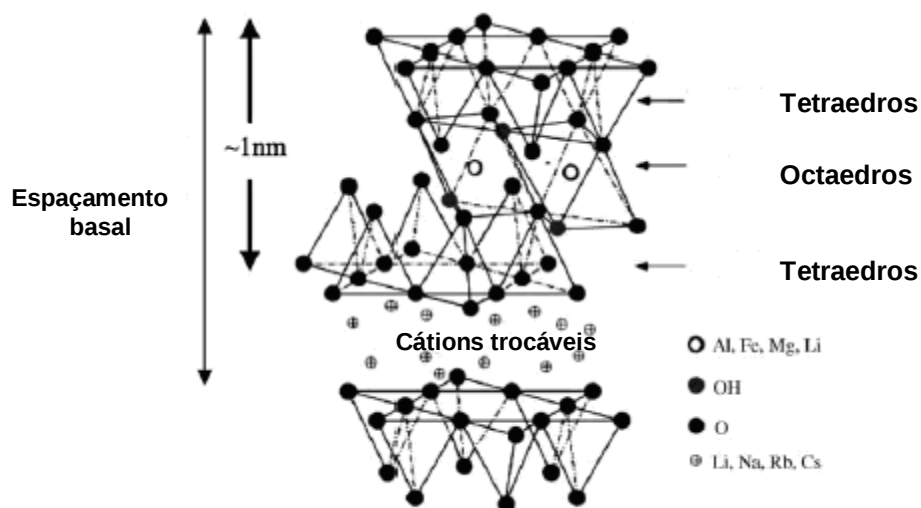


Figura 3.1. Representação esquemática da sobreposição de camadas do argilomineral do tipo montmorilonita. (Fonte: Ray, Okamoto, 2003).

Montmorilonita é o nome dado à argila que foi encontrada próxima da Montmorillonite na França, e então identificada por Knight em 1896. É o filossilicato mais usado para preparação de nanocompósitos poliméricos. Comercialmente, a montmorilonita é fornecida na forma de pó com um tamanho de partícula de aproximadamente 8 µm, cada uma contendo cerca 3000 lâminas com uma razão de aspecto moderada (de 10-300) (Ultracki, 2004). As montmorilonitas são também conhecidas como bentonitas e esmectitas, no entanto, industrialmente esses termos representam minerais diferentes com diferentes graus de pureza. Bentonita é composta de argilominerais (esmectitas) e impurezas, tais como: sílica, caulinita, quartzo,

feldspato, apatita, calcita, dolomita, carbonato de sódio, matéria orgânica, entre outros.

A matéria orgânica encontrada nas argilas ocorre na forma de linhito, ceras e derivados do ácido húmico. Sua determinação pode ser feita por três processos: combustão a seco, oxidação com peróxido de hidrogênio e oxidação com solução ácida de dicromato de potássio. Quando presente em algumas argilas promove um caráter plástico devido ao fato dos ácidos húmicos agirem como colóide protetor hidrofílico das partículas de argilominerais (Santos, 1989). De acordo com Salman et al., (2007), a matéria orgânica do solo refere-se à soma total de todo carbono orgânico contido nas substâncias presentes no solo, substâncias húmicas e não-húmicas. As substâncias não-húmicas incluem substâncias com características químicas reconhecidas, tais como: carboidratos, proteínas, aminoácidos, ácidos gordurosos, ceras e outras substâncias orgânicas de baixo peso molecular. As substâncias húmicas não exibem características químicas e físicas específicas, mas estão associadas aos compostos orgânicos bem definidos e são mais resistentes à degradação biológica e química. A forte adsorção de substâncias húmicas (ácido húmico) ocorre nos sítios Al e uma fraca adsorção ocorre nos sítios Si da argila (Peng et al., 2005). A adsorção de matéria orgânica é geralmente referida como uma troca ligante entre os grupos carboxilato nas moléculas orgânicas e os grupos OH ligados ao metal na superfície do sólido (Bolto et al., 2001).

Os contaminantes orgânicos presentes nas bentonitas podem afetar a quantidade de modificador orgânico incorporado nas galerias da argila durante a modificação da mesma por troca catiônica. Conseqüentemente, eles podem indiretamente afetar as interações polímero/argila, e assim a extensão de intercalação ou esfoliação no nanocompósito final. Portanto, é fundamental uma purificação capaz de remover seletivamente matéria orgânica das bentonitas (sem variar sua estrutura) antes da modificação orgânica e incorporação no polímero. Esse interesse de remover matéria orgânica deve-se à necessidade de purificação destes sólidos para vários fins de aplicação (Santos, 1989; Leite et al., 2000).

3.2. Argilas Bentoníticas Organofílicas

As bentonitas organofílicas podem ser obtidas por meio da adição de um sal orgânico a uma dispersão aquosa de argila expandida. Desta forma a troca iônica dos cátions orgânicos no espaço interlamelar da argila é facilitada. A parte catiônica da molécula do sal ocupa parte dos sítios onde anteriormente estavam os cátions de sódio, e suas longas cadeias orgânicas situam-se entre as camadas do argilomineral aumentando a distância basal $d(001)$ (Díaz, 1999).

As bentonitas organofílicas têm sido sintetizadas a partir das bentonitas sódicas, que são altamente hidrofílicas, usando sais quaternários de amônio com uma cadeia contendo 12 ou mais átomos de carbono. Ao adicionar sais quaternários de amônio às dispersões aquosas das bentonitas sódicas, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions de sódio da bentonita sódica e a mesma adquire um caráter hidrofóbico, ou seja, torna-se organofílica (Díaz et al., 2002). Esse tratamento é fundamental uma vez que em função do caráter hidrofílico da argila natural a mesma se torna incompatível com matrizes poliméricas hidrofóbicas (Ultracki, 2004).

A grande utilização das bentonitas como carga para a preparação de nanocompósitos poliméricos se deve a sua grande abundância, ao seu baixo custo e o mais importante à capacidade que essa argila tem de ser expandida e mesmo intercalada ou delaminada por moléculas orgânicas sob condições apropriadas. A bentonita que tem como argilomineral predominante a montmorilonita que por sua vez pertence ao grupo das esmectitas dioctaédricas, tem uma estrutura em camadas onde cada camada é constituída de duas folhas de tetraedros com uma folha central de octaedros. Cada camada tem um comprimento de aproximadamente 200 nm e uma espessura de 1nm e o espaçamento entre elas é também em torno de 1 nm. (Wan et al., 2003). Os espaçamentos entre as camadas são ocupados por cátions trocáveis, tipicamente Na^+ e/ou Ca^{2+} , os quais balanceiam a deficiência de carga resultante da substituição isomórfica parcial de Al^{3+} por íons metálicos de menor valência, como por exemplo, Fe^{2+} . A troca iônica dos cátions entre as camadas por cátions orgânicos, particularmente íons alquilamônio, permite a

modificação das superfícies e aumenta o espaçamento intercamada para intercalação do polímero (Qin et al., 2003). Este tipo de troca iônica é muito importante, pois a bentonita em seu estado natural é hidrofílica, e dispersará bem apenas em polímeros fortemente polares ou em água. No caso de polímeros hidrofóbicos, apolares, tais como poliolefinas, o tratamento orgânico é necessário para cobrir as superfícies da bentonita com uma superfície hidrofóbica. Isto poderá permitir a argila tratada ser dispersa no polímero para dar origem a um nanocompósito. Os nanocompósitos podem ser usados para uma grande variedade de aplicações, dentre elas na área automotiva, de embalagens, de eletrônicos e de construção (Ray & Okamoto, 2003).

Segundo Souza Santos, 1992, as argilas organofílicas, sintetizadas com sais quaternários de amônio, são atóxicas e de acordo com Leszczynska et al., 2007, os sais quaternários de amônio são os surfactantes mais utilizados como agentes de modificação para se obter argilas organofílicas.

3.3. Nanocompósitos Poliméricos

Nanocompósitos poliméricos compreende uma classe de materiais híbridos onde substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas são dispersas dentro de uma matriz polimérica (Wang et al., 2001). Um dos sistemas mais promissores é o híbrido baseado em polímeros orgânicos e argilominerais inorgânicos constituídos de silicatos em camadas (Tidjani & Wilkie, 2001). Os nanocompósitos polímero/silicatos em camadas são similares aos compósitos poliméricos convencionais, pois eles usam cargas para obter propriedades as quais não estão disponíveis nos polímeros não carregados. Entretanto, os nanocompósitos mostram melhoramento de propriedades (mecânicas, térmicas, de barreira, retardância de chama e estabilidade dimensional) a baixos níveis de carga (1 - 5% em massa) comparados com os compósitos convencionais. Isto é possível uma vez que as cargas nos nanocompósitos não estão apenas em dimensões nanométricas, mas dispersas e interagindo com o polímero em escala nanométrica. (Novak, 1993).

Os nanocompósitos polímero/silicatos em camadas podem ser preparados pelos métodos: polimerização *in situ*, intercalação a partir de uma solução e intercalação por fusão (Li et al., 2003).

A intercalação por polimerização é um método baseado no uso de um ou mais monômeros que podem ser polimerizados linearmente *in-situ* ou reticulados, e foi o primeiro método usado para sintetizar nanocompósitos polímero-silicato em camadas e atualmente é o processo convencional de síntese de nanocompósitos com matriz termofixa. Neste método, a argila organofílica é dispersa e expandida no monômero para, em seguida, a reação de polimerização ser iniciada com a adição do agente de cura: (Messersmith & Giannelis, 1995).

A intercalação por solução emprega um sistema de solvente no qual o polímero é solúvel e as argilas organofílicas são expandidas (inchadas) em solventes, tais como: água, tolueno ou clorofórmio. Inicialmente a argila organofílica é dispersa e inchada no solvente; a seguir uma solução do polímero nesse solvente é adicionada à dispersão permitindo a intercalação do polímero nas lamelas; posteriormente o solvente é retirado por evaporação. Polímeros solúveis em água, tais como poli(álcool vinílico), poli(vinil pirrolidone), poli(óxido de etileno) e poli(álcool vinil etileno) têm sido intercalados dentro dos espaços entre as camadas de argila através deste método. Do ponto de vista comercial, a intercalação por solução envolve o uso de grandes quantidades de solventes orgânicos o que torna este método pouco viável do ponto de vista ambiental e econômico (Shen et al., 2002). No entanto, este tipo de síntese permite a intercalação de polímeros com baixa ou nenhuma polaridade.

A intercalação por fusão tem se tornado o método mais atrativo desde que foi introduzido em 1990 por Giannelis. Neste método de intercalação, o polímero é misturado com a argila organofílica e em seguida, processado para fundir o material e permitir a intercalação das moléculas entre as lamelas. Polímeros tais como polipropileno, poli(óxido de etileno), poliestireno e uma série de polímeros derivados de estireno, copolímeros (estireno-butadieno), poliamida 6 e copolímero dibloco de polietileno-poli(etileno glicol) têm sido intercalados por fusão dentro de argilas, predominantemente dentro de camadas de silicatos que têm sido modificadas organicamente. O método de

intercalação por fusão tem grande vantagem tanto sob a intercalação por polimerização quanto sob a intercalação por solução, pois este método é favorável no ponto de vista ambiental devido à ausência de solventes orgânicos e é compatível com técnicas industriais de mistura e processamento correntes. Isto permite o desenvolvimento de nanocompósitos usando diretamente os equipamentos comuns de transformação como extrusoras, injetoras e misturadores (Shen et al., 2002).

Conforme descrito por Cho & Paul (2001), desde 1950, estudos sobre a incorporação de argilas organofílicas em matrizes poliméricas são desenvolvidos. Entretanto, só a partir de 1986, com as pesquisas realizadas pelo grupo Toyota, nanocompósitos polímero/argila com estrutura intercalada/esfoliada foram obtidos. Em todos os estudos do grupo Toyota, os nanocompósitos foram preparados através da intercalação por polimerização *in situ* ou por solução. Contudo, Vaia et al., (1997), mostraram que é possível preparar nanocompósitos pelo método de intercalação por fusão direta. Desde então, esse método tem sido o preferido para a preparação de nanocompósitos com matriz termoplástica, já que as técnicas de processamento convencionais como extrusão e injeção podem ser empregadas para tal finalidade.

3.4. Tipos de Nanocompósitos

Dependendo da natureza de cada componente utilizado (silicatos em camadas, cátion orgânico, matriz polimérica e método de preparação) e da intensidade de interação polímero/argila modificada, a dispersão das partículas de argila na matriz polimérica pode resultar na formação de três diferentes nanocompósitos: compósito convencional ou microcompósito, nanocompósito intercalado e nanocompósito esfoliado ou delaminado. Quando as cadeias poliméricas não são intercaladas nas galerias da argila; tem-se uma estrutura semelhante à de um microcompósito e a argila se comporta como uma carga convencional, proporcionando pouca ou nenhuma melhora nas propriedades quando baixos percentuais de carga são empregados. Neste caso ocorre a formação de um compósito convencional (microcompósito). Quando ocorre a inserção de cadeias poliméricas entre as camadas do argilomineral, aumentando a distância interlamelar basal, sem destruir o empilhamento

natural da argila, mantido por forças de van der Waals, é formado um nanocompósito intercalado. E o nanocompósito do tipo esfoliado é formado quando a quantidade de cadeias poliméricas intercaladas no espaçamento basal da argila é suficiente para aumentar a distância basal entre as camadas a ponto de anular o efeito das forças atrativas entre estas. Neste caso as camadas passam a se comportar como entidades isoladas umas das outras e são homogeneamente dispersas na matriz polimérica, separadas por dezenas de nanômetros (Ray & Okamoto, 2003).

3.5. Propriedades dos Nanocompósitos

A obtenção de nanocompósitos polímero/argila promove modificações significativas nas propriedades mecânicas, térmicas de barreira e retardância de chama de matrizes poliméricas, uma vez que esse sistema é homogêneo e as interações polímero/argila são maximizadas devido à maior exposição da superfície das camadas ao polímero. As explicações para o efeito reforçante das argilas organofílicas são baseadas nas propriedades interfaciais e na mobilidade restrita das cadeias poliméricas em contato com as lamelas. A melhoria nas propriedades de resistência à tração, compressão, fratura e o aumento do módulo de Young têm sido relacionados com a dispersão; o grau de delaminação; o fator de forma da argila; a densidade de carga lamelar e as interações interfaciais polímero-argila (Kornmann et al., 1999).

As melhorias consideráveis de resistência à tração e do módulo elástico oferecidas pelo nanocompósito delaminado na estrutura de híbridos de poliamida 6-argila foram descritos primeiramente pelos pesquisadores da Toyota (Okada et al., 1990). Eles mostraram que a resistência à tração de poliamida 6 foi aumentada em 55% e o módulo em 90% com a adição de penas 4% em peso de argila. Outros pesquisadores também avaliaram as propriedades elásticas de nanocompósitos de polímeros/argila e afirmaram que o desempenho de nanocompósitos está relacionado ao grau de delaminação da argila na matriz de polímeros que aumenta a interação entre as camadas de argila e o polímero. Várias explicações foram dadas sobre as propriedades de reforço de híbridos de polímeros-argila baseado nas propriedades interfaciais e na mobilidade restringida das cadeias de polímeros. Shi et al. (1996)

propuseram que o fator dominante seria que a interface tem efeito direto na ligação (adsorção) do polímero com as camadas de argila e desenvolveram um modelo de interface para prever o módulo de Young de nanocompósitos de elastômeros-argila que também sugere a importância da interface. Kojima et al., 1993, sugerem que a melhoria no módulo elástico do híbrido poliamida 6-argila deve-se a contribuição de uma região contraída onde as cadeias de polímero têm uma mobilidade restrita.

Propriedades térmicas, óticas e de resistência a solventes também são melhoradas pela incorporação da argila. Nanocompósitos possuem maior estabilidade térmica, menor coeficiente de expansão térmica e menor inflamabilidade quando comparados aos polímeros puros e podem apresentar também caráter autoextinguível. Além disso, ao contrário dos compósitos convencionais, eles apresentam boa transparência devido às dimensões nanométricas das lamelas de argila fato que evita o espalhamento da luz (Kornmann et al., 1999).

Pesquisadores da Toyota também mostraram que as propriedades térmicas dos nanocompósitos de poliamida 6/argila foram melhoradas (Okada et al., 1990). O aumento da temperatura de distorção térmica do nanocompósito foi de 87°C em relação a poliamida 6 sem reforço, estendendo o uso deste polímero para encapsular partes estruturais no compartimento de máquinas. Esta propriedade foi combinada com uma redução de 45% do coeficiente de expansão térmica. A melhoria de temperatura de distorção térmica aumenta com o comprimento e a quantidade de camadas de silicato e foi atribuída à presença de uma região restrita no nanocompósito (Kojima et al., 1993).

A permeabilidade dos nanocompósitos também sofre reduções substanciais em relação à matriz pura, devido a dois fatores: o elevado fator de forma das camadas da argila, aumentando a tortuosidade do caminho percorrido pelo penetrante no material, e a restrição imposta à mobilidade das cadeias poliméricas pelas lamelas (Beall, 1999).

A permeabilidade de moléculas de baixa massa molar em um material polimérico é governada por diversos fatores entre os quais se incluem: rigidez da cadeia, empacotamento molecular, forças moleculares, temperatura de

transição vítrea (T_g), mobilidade molecular e grau de polaridade (Crank & Park, 1968). A cristalinidade exerce forte influência nas propriedades de transporte uma vez que os cristalitos são impermeáveis comparados com a fase amorfa e, conseqüentemente, reduzem o volume da fase permeável e aumentam a tortuosidade do caminho a ser percorrido pelo penetrante. As cargas com elevada razão de aspecto, como em nanocompósitos, exercem efeito similar ao da cristalinidade, pois também são impermeáveis e o penetrante precisará desviar do obstáculo, tornando a difusão um processo mais lento (Figura 3.2.).

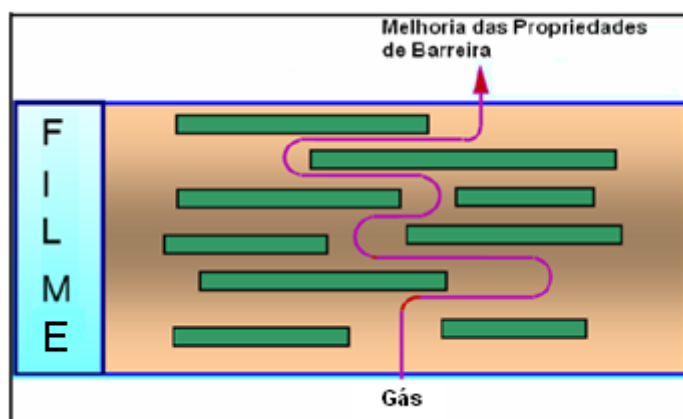


Figura 3.2. Ilustração do caminho difusional percorrido por um penetrante através de um nanocompósito: propriedade de barreira. (Fonte: Großmann, 2004).

3.6. Elastômeros Termoplásticos

Os elastômeros termoplásticos (TPEs ou TPOs) são definidos segundo a norma ASTM D 1566 como sendo uma família de materiais semelhantes à borracha, mas que, ao contrário da borracha termofixa convencional, podem ser reciclados e processados como materiais termoplásticos (Santin, 2001). Os elastômeros convencionais sejam eles naturais ou sintéticos, sofrem reação química de reticulação durante a sua moldagem, chamada de cura ou vulcanização. Por causa dessa reação de reticulação, esses materiais não podem ser processados em equipamentos que são normalmente utilizados para termoplásticos. Os TPEs processados por injeção e extrusão usados para termoplásticos, por não terem a etapa de reticulação, podem ter ciclos rápidos, de poucos segundos. Os TPEs têm sido utilizados em uma grande variedade de aplicações devido ao fato apresentarem boa resistência mecânica e principalmente pela possibilidade de reciclagem. A importância dos TPEs em termos de reproprocessamento é muito grande, uma vez que podem ser

reprocessados em até 5 vezes sem perda significativa de suas propriedades. Os grades de TPEs são frequentemente caracterizados por sua dureza, resistência à abrasão, deformação permanente a compressão e uso (Boletim Técnico Advanced Elastomer System, 2003).

Outra propriedade interessante dos TPEs é a sua flexibilidade e resistência, que são similares às da borracha convencional vulcanizada, além da baixa densidade. Devido à excelente resistência ao impacto, alguns TPEs já estão sendo utilizados em substituição aos termoplásticos (Margolis, 2002).

A primeira importante aplicação do TPEs foi em substituição aos elastômeros vulcanizados, e as vantagens econômicas de se eliminar as etapas de preparação do composto com cargas, plastificantes, agentes de reticulação e a etapa de reticulação propriamente dita, levou a um crescimento bastante rápido da utilização dos TPEs. O fato de que TPEs não requerem a etapa de reticulação do artefato é a maior razão para o seu sucesso (Holden et al., 2004).

As aplicações do TPEs dependem das suas propriedades as quais são determinadas pela composição, estrutura das fases constituintes e estrutura molecular. Dentre as diferentes classes de TPEs, as poliolefinas termoplásticas (TPOs), que consistem na mistura de PP e borracha EPDM, em geral não reticulada, são de grande importância. Em alguns destes produtos a borracha pode apresentar um baixo grau de reticulação para aumentar a resistência térmica e a resistência à compressão, mas geralmente se tem estruturas não reticuladas. Os TPOs são aplicados onde há necessidade de aumento de tenacidade com relação aos copolímeros convencionais de PP, tais como em pára-choques e painéis de automóveis.

O objetivo da adição da fase elastomérica ao PP é melhorar sua flexibilidade e propriedades a baixas temperaturas. Entretanto, algumas propriedades do PP, tais como rigidez e dureza, são notavelmente reduzidas o que limita o campo de aplicação destes materiais. (Murphy, et al., 1986; Lu, et al., 2000). A incorporação de cargas reforçantes aos TPOs resultam no aumento da rigidez e dureza, resistência à tração, impacto, deflexão ao calor, permeabilidade, resistência térmica. Contudo, as cargas convencionais como talco, mica e carbonato de cálcio além de introduzirem uma maior rigidez também aumentam o peso, a viscosidade do fundido e diminuem a tenacidade.

Visando, portanto melhorar as propriedades dos elastômeros termoplásticos sem comprometer a densidade e processabilidade dos mesmos, estudos sobre o efeito da incorporação de pequenos teores (1 a 5% em massa) de cargas nanoparticuladas a estes materiais têm sido conduzidos.

Oldenbo (2001) estudou o efeito da adição de argila nas propriedades mecânicas de TPOs. O autor reportou um aumento na dureza e drástica diminuição na resistência ao impacto quando a quantidade de argila foi aumentada. A fraca dispersão da argila na matriz polimérica contribuindo para a formação de agregados de argila (*tactoids*) resultou na concentração de tensão e, portanto, na diminuição da resistência ao impacto. Estudos similares sobre nanocompósitos de TPO/argila para aplicações automotivas e outras aplicações foram reportados na literatura (Garcés et al., 2002; Mehta et al., 2004; Mishra et al., 2005; Lee et al., 2005). Dentre eles, o trabalho de Mishra (Misha et al., 2005) trata da preparação de nanocompósitos PP/EPDM/argila organofílica. Este grupo empregou argilas organofílicas provenientes da Souther Clay Products (como Cloisite C20A e Cloisite C15A) para a preparação dos nanocompósitos e avaliaram o efeito do PP modificado com anidrido maléico (como compatibilizante) nas propriedades mecânicas e reológicas de nanocompósitos de TPO/argila organofílica. Contudo, como nenhum trabalho empregando argilas bentonitas foi reportado na literatura, este estudo avaliou o efeito da incorporação de argilas bentonitas provenientes da bentonit União Nordeste nas propriedades de misturas PP/EPDM.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Os polímeros usados na preparação dos nanocompósitos foram o polipropileno isotático (PP H103) (índice de fluidez de 40 g/10 min a 230 °C/2,16 Kg e densidade de 0,905 g/cm³), fornecido pela Braskem/Brasil e o terpolímero de etileno-propileno-dieno – EPDM (Keltan 3200A) (quantidade de etileno de 49 % e viscosidade Mooney 51, ML (1 + 4) a 125 °C), fornecido pela DSM Elastomers Brazil/São Paulo. Polipropileno modificado com anidrido maléico (PP-g-MA), com quantidade de anidrido maléico de 1 % em massa, foi usado como compatibilizante. Este produto, de nome comercial Polybond 3200

(índice de fluidez de 115 g/10 min a 190 °C/2,16 Kg; densidade de 0,91 g/cm³ e temperatura de fusão de 160-170 °C) foi fornecido pela Crompton Corporation/USA.

Bentonita sódica Argel 35 (AN), com capacidade de troca de cátions de 92 meq/100g de argila, conforme determinado pelo método de Phelps e Harris (1968), foi fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN) – Campina Grande/PB/Brasil. Esta argila foi purificada, visando remover matéria orgânica, de acordo com procedimento reportado previamente (Araujo, et al., 2007) e codificada como AP. A bentonita purificada foi modificada organicamente com o brometo de cetil trimetil amônio (C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr), Cetremide, fornecido pela Vetec, e usada como carga na preparação dos nanocompósitos.

4.2. Métodos

4.2.1. Preparação das Argilas Organofílicas

A bentonita purificada (AP) foi modificada organicamente por uma reação de troca catiônica com o sal quaternário de amônio Cetremide. Dispersão aquosa de 1 % de argila foi aquecida a aproximadamente 80 °C e então, uma quantidade de sal, equivalente a 140 % da capacidade total de troca catiônica da argila, foi adicionada à dispersão a qual foi mantida sob agitação mecânica (3000 rpm) por 30 minutos (Araujo, et al., 2009). A argila organofílica, codificada como APO, foi lavada com água destilada visando remover o excesso dos íons brometo; filtrada e seca em estufa com circulação de ar a temperatura aproximada de 60 °C por 24 horas e então, peneiradas em malha 200 para homogeneizar o tamanho de partículas.

4.2.2. Preparação dos Nanocompósitos

As blendas PP/EPDM, PP/EPDM//PP-g-MA (matrizes puras) e os híbridos PP/EPDM/APO e PP/EPDM/PP-g-MA/APO foram preparados em um misturador interno acoplado ao reômetro de torque Haake operando com rotores do tipo *roller* a 180 °C e 50 rpm por 15 minutos. As composições estudadas estão apresentadas na Tabela 4.1. A quantidade de argila organofílica (APO) empregada na preparação dos nanocompósitos foi de 1

parte por cem de resina (1 pcr) em relação a quantidade de EPDM e a quantidade de PP-g-MA foi de três vezes a quantidade de argila, correspondente a uma razão PP-g-MA:APO de 3:1. Antes da mistura o PP-g-MA foi seco em uma estufa a vácuo a 80 °C durante 24 horas.

As blendas das matrizes puras PP/EPDM e PP/EPDM/PP-g-MA foram codificadas como PEx e PEPx, respectivamente. Os híbridos PP/EPDM/APO e PP/EPDM/PP-g-MA/APO foram codificados como PEAx e PEPAx, respectivamente, onde x é a proporção de PP/EPDM empregada. Para proporções de PP/EPDM 90/10; 80/20; 70/30 e 60/40 a codificação é: PE91; PE82; PE73 e PE64, respectivamente. O mesmo se aplica para as demais composições.

Tabela 4.1. Composição das misturas.

Amostra	Proporção PP/EPDM	PP (g)	EPDM (g)	PP-g-MA (g)	APO (g)
PP/EPDM (PE _x)	90/10	45	5	-	-
	80/20	40	10	-	-
	70/30	35	15	-	-
	60/40	30	20	-	-
PP/EPDM//PP-g-MA (PEP _x)	90/10	45	5	0,15	-
	80/20	40	10	0,30	-
	70/30	35	15	0,45	-
	60/40	30	20	0,60	-
PP/EPDM/APO (PEA _x)	90/10	45	5	-	0,05
	80/20	40	10	-	0,10
	70/30	35	15	-	0,15
	60/40	30	20	-	0,20
PP/EPDM/PP-g- MA/APO (PEPA _x)	90/10	45	5	0,15	0,05
	80/20	40	10	0,30	0,10
	70/30	35	15	0,45	0,15
	60/40	30	20	0,60	0,20

4.3. Caracterizações

As bentonitas, natural (AN), purificada (AP) e purificada organofílica (APO) foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho (IV), difração de raios X (XRD) e análise termogravimétrica (TG). A composição química das argilas AN e AP foi determinada por fluorescência de raios X. Os nanocompósitos foram caracterizados por difração de raios X (XRD), análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura e propriedades mecânicas. Os equipamentos utilizados e as condições de operação adotadas estão descritos abaixo.

4.3.1. Espectroscopia no Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção no infravermelho das argilas foram registrados à temperatura ambiente em um espectrômetro BRUKER, modelo IFS66 com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução máxima de 4 cm^{-1} . Discos prensados de KBr/argila foram usados para caracterização.

4.3.2. Difração de Raios X (XRD)

As análises de difração de raios X foram conduzidas a temperatura ambiente em um equipamento Shimadzu XRD-6000 a 40kV e 30mA e com um comprimento de onda λ CuK $\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$. As amostras foram examinadas em um intervalo de 2θ entre 1,5 e 12,0 graus a uma taxa de 1 $^\circ/\text{min}$. Padrões de difração de raios X foram obtidos para determinar o espaçamento interplanar basal (d_{001}) das argilas incorporadas e não incorporadas na matriz polimérica a base de elastômero termoplástico por meio da lei de Bragg. O espaçamento basal d_{001} da argila calculado com base na Lei de Bragg é mostrada na Equação 1 (Utracki, 2004).

$$d_{001} = 8,8264273/2\theta \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde: d_{001} é a reflexão basal do plano (001) do argilomineral na argila em (nm); θ é o ângulo do pico referente à reflexão basal (001) da montmorilonita em (graus).

4.3.3. Análise Termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um aparelho Shimadzu TGA S1HA, com uma quantidade de aproximadamente 15 mg de material. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 10°C/min sob atmosfera de ar. As curvas das perdas de massa (TG) e das derivadas das perdas de massa (DTG) foram registradas de 30 a 900 °C.

4.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As superfícies de fratura dos corpos de prova das misturas e blendas foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL T330A. As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e as superfícies de fratura recobertas com uma camada fina de ouro antes de serem analisadas.

4.3.5. Propriedades Mecânicas

Os híbridos e as misturas formados respectivamente por PP/EPDM/APO, PP/EPDM/PP-g-MA/APO e PP/EPDM, PP/EPDM/PP-g-MA, foram submetidos a testes de tração de acordo com a norma da ASTM D882. Os testes de tração foram conduzidos a temperatura ambiente em uma máquina EMIC acoplada a um microcomputador contendo o programa TESC. Utilizou-se célula de carga de 20 N e velocidade de afastamento das garras de 5 mm/min. Foram testados 5 corpos-de-prova de cada composição e foram avaliadas as propriedades tênséis. O resultado reportado é o valor mediano das 5 amostras testadas. A espessura de todos os corpos-de-prova medidos em um micrômetro Digimess foi inferior a 1 mm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterizações das Bentonitas

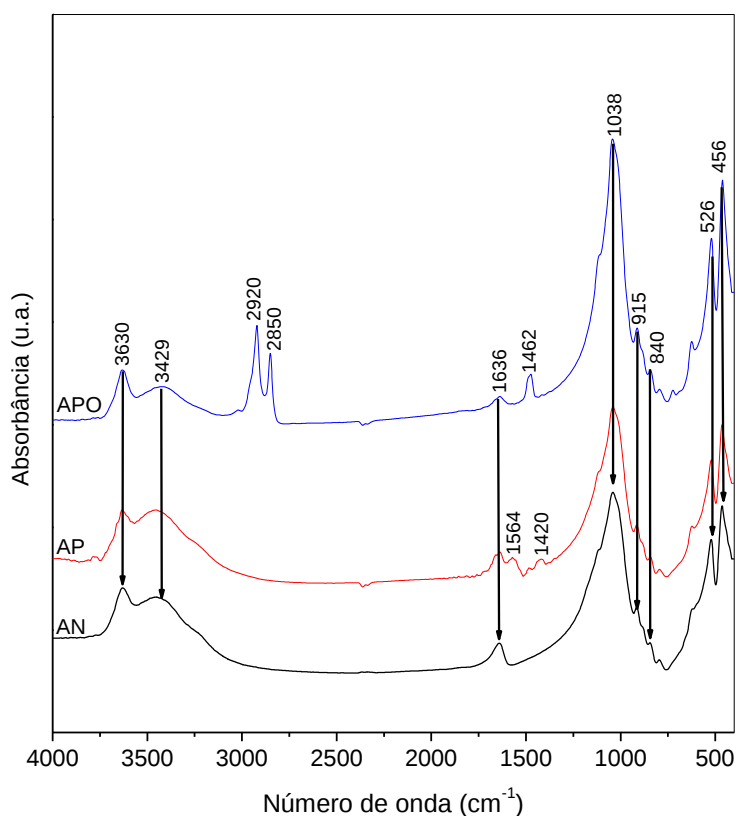
5.1.1. Espectroscopia no Infravermelho (IV)

A Figura 5.1a mostra os espectros das bentonitas natural (AN), purificada (AP) e organofilizada (APO). As principais bandas observadas podem ser atribuídas às vibrações de estiramento do grupo Al–OH (absorção em aproximadamente 3630 cm^{-1}) correspondentes aos grupos hidroxila localizados entre as folhas tetraédricas e octaédricas e são típicos de esmectitas com elevada quantidade de Al na folha octaedral. A banda larga em torno de 3429 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento do grupo hidroxila (moléculas de água livre e interlamelar) e, em torno de 1639 cm^{-1} às vibrações angulares de moléculas de água adsorvidas na montmorilonita (Madejová & Spectrosc, 2003). A banda em 1038 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento Si–O, e aquelas em 915 e 840 cm^{-1} são atribuídas às vibrações angulares de Al–Al–OH e Al–Mg–OH dos grupos hidroxila localizados nas arestas das camadas de argila. Os picos em 525 e 456 cm^{-1} estão associados com as vibrações angulares Si–O–Al (Al octaedral) e Si–O–Si, respectivamente (Madejová, et al., 2003 e Xu, et al., 2009). A posição da banda a 3429 cm^{-1} e os picos em 3630 cm^{-1} , 915 cm^{-1} , 840 cm^{-1} e 526 cm^{-1} não se deslocaram após os tratamentos de purificação e organofilização. Isto indica que estes procedimentos não modificaram a estrutura da bentonita.

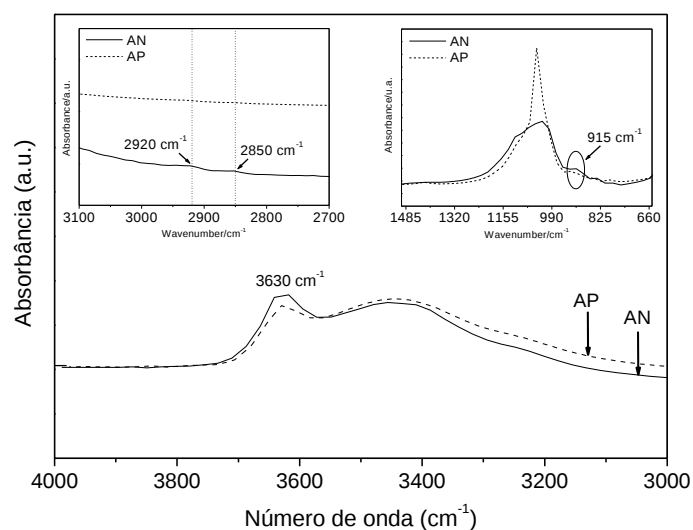
A bentonita purificada modificada organicamente (APO) mostra duas bandas a 2920 e 2842 cm^{-1} , que são atribuídas aos modos de estiramento simétrico e assimétrico do grupo CH_2 , respectivamente. Estas bandas de absorção estão dentro da mesma faixa espectral do surfactante (Leite et al., 2009) e indica a presença dos íons alquil amônio foram inseridos nas galerias da bentonita AP (Xie et al., 2002).

A primeira vista pode parecer que a acidez da superfície de ambas as bentonitas (AN e AP) é equivalente e que não existe impureza orgânica nestas argilas. Entretanto, após uma expansão da escala (Figura 5.1b) é possível verificar que as intensidades das bandas de FTIR a 3630 cm^{-1} (vibração de estiramento Al–OH) e a 915 cm^{-1} (vibrações angulares Al–Al–OH) são maiores

na bentonita AN. Isto indica que a argila natural (AN) tem uma maior quantidade de alumínio e uma maior concentração de grupos hidroxila (sítios ácidos) (Xu et al., 2009) do que a argila purificada (AP). A presença de maior quantidade de sítios ácidos pode promover a degradação da matriz polimérica do nanocompósito polímero/argila (Kiliaris et al., 2009 e Ramos Filho, et al., 2005). A Figura 5b mostra também que as bandas de absorção a 2920 e 2850 cm^{-1} , que são atribuídas à matéria orgânica (Zhong et al., 2005), estão presentes no espectro da bentonita natural (AN) e ausentes no espectro da bentonita purificada (AP), indicando que o procedimento de purificação foi capaz de remover efetivamente contaminantes orgânicos da bentonita. Com base nestes resultados fica evidenciado que a bentonita purificada é mais indicada para a preparação de nanocompósitos poliméricos e, portanto, foi à selecionada para ser modificada organicamente.



(a)



(b)

Figura 5.1. Espectros no infravermelho das argilas AN, AP e APO (a) e espectros ampliados das bentonitas AN e AP (b).

5.1.2. Difração de Raios X (DRX)

Os dados de DRX reportados anteriormente (Araujo et al., 2009) mostraram que a montmorilonita é o argilomineral predominante das bentonitas AN e AP e que Caulinita e quartzo estão presentes na bentonita AN como minerais associados. Mostraram também que o tratamento de purificação da bentonita resultou na remoção de matéria orgânica. Além disso, a estrutura da argila praticamente não variou com o procedimento de purificação, colaborando com os resultados de FTIR aqui apresentados.

Os difratogramas das argilas estudadas, AN, AP, APO, estão mostrados na Figura 5.2. O valor da distância interplanar basal da bentonita (d_{001}) AP aumentou após o processo de organofilização confirmando a intercalação dos cátions orgânicos no espaçamento basal da argila e, portanto, a obtenção de argila organofílica. Resultados semelhantes foram reportados por Kornmann et al., 2001; Rodríguez-Sarmiento & Pinzón-Bello, 2001.

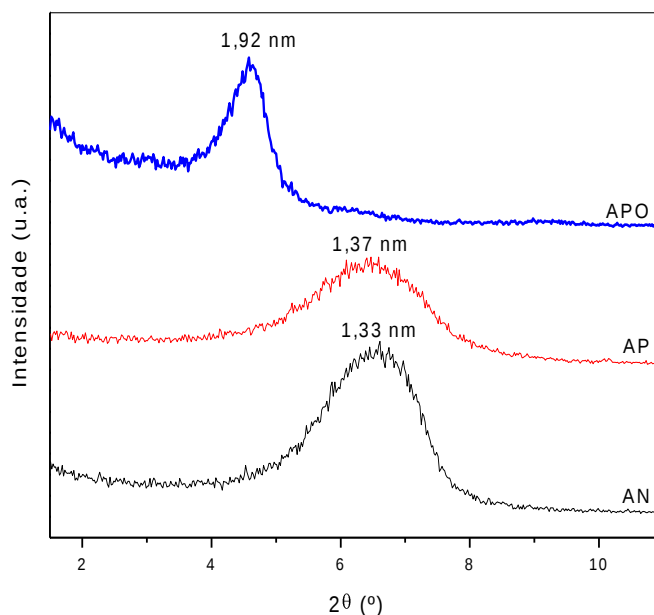


Figura 5.2. Difratogramas das argilas AN, AP e APO.

5.1.3. Análise Termogravimétrica (TG)

As curvas de perda de massa das argilas AN, AP e APO estão mostradas na Figura 5.3. As etapas de decomposição para estas amostras estão apresentadas na Tabela 5.1. Duas etapas de decomposição foram observadas para a argila AN. A primeira etapa ocorreu a 74 °C e é atribuída a volatilização de água livre e água adsorvida. A segunda transição ocorreu a 720 °C e é atribuída a perda de água estrutural resultante da deshidroxilação da argila, Xie, et al. (2001) e Bray (1999) em seus estudos também observaram o mesmo comportamento. A argila purificada (AP) mostrou uma perda de água a 82 °C e uma perda de hidroxila a 730 °C e uma etapa de perda de massa adicional a 420 °C (Figura 5.3). Esta última etapa pode estar associada aos resíduos do processo de purificação conforme evidenciado por infravermelho (Figura 5.1a) onde bandas de adsorção em 1564 e 1420 cm^{-1} atribuídas a resíduos carbonatos são observadas (Colthup, et al., 1990; Spratt, et al., 2008). A ausência destas bandas no espectro da argila purificada organofilizada (APO) (Figura 5.1a) sugere que este resíduo é removido durante a modificação orgânica da bentonita, possivelmente durante a etapa de lavagem.

Comparando os dados de perda de massa da argila organofilizada (APO) com da argila natural purificada (AP) (Figura 5.3 e Tabela 5.1) observa-se que

a quantidade de água residual (livre e adsorvida) bem como a temperatura de perda na argila APO foram reduzidas. Isto se deve à fraca hidratação dos cátions orgânicos (Marras, et al., 2007). A temperatura máxima de decomposição do surfactante (T_{Dmax}) presente na argila APO foi de aproximadamente 275 °C e a fração incorporada na argila foi de 21,6%, correspondendo a cerca de 100 % da capacidade de troca de cátions da argila.

Conforme esperado, a argila organofílica (APO) mostrou uma menor temperatura de perda de água de hidroxila (Água estrutural) do que as argilas não modificadas (AN e AP). De acordo com a literatura (Xie, et al., 2001; Spratt, et al., 2008), isto pode ser atribuído a menor quantidade relativa de material inorgânico na organobentonita.

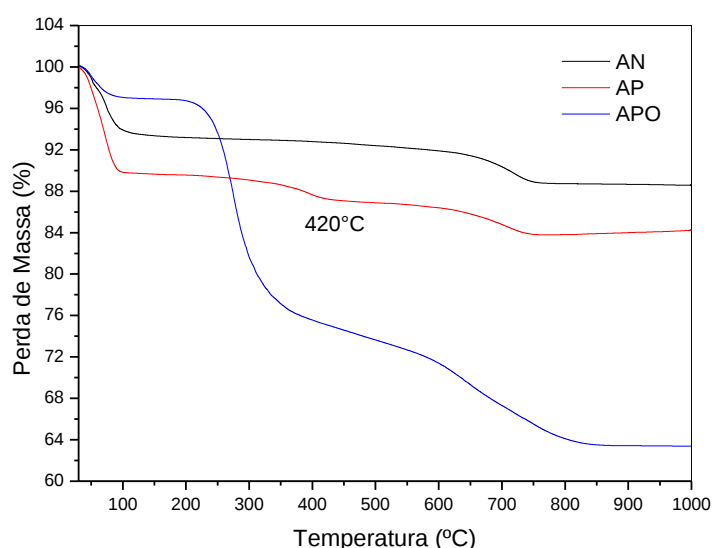


Figura 5.3. Curvas de análise termogravimétrica das argilas AN, AP e APO.

Tabela 5.1. Perdas de massa do sal quaternário de amônio Cetremide e das bentonitas natural (AN), purificada (AP) e modificada organicamente (APO).

Amostra	1ª Etapa		2ª Etapa		3ª Etapa	
	Perda de água residual		Perda de sal orgânico		Perdas de água de hidroxilas	
	T _{Dmax} (°C)	%	T _{Dmax} (°C)	%	T _{Dmax} (°C)	%
Sal Cetremide®	-	-	283,11	93,65	-	-
AN	74,02	6,67	-	-	720,25	3,63
AP	71,52	10,25	-	-	708,93	3,69
APO	50,55	3,24	275,15	21,57	652,51	11,99

5.2. Caracterizações das Misturas e dos Híbridos

5.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Os dados de difração de raios X das misturas PP/EPDM, com razões de PP para EPDM correspondentes a 90:10; 80:20, 70:30 e 60:40 não compatibilizadas (PE91, PE82, PE73 e PE64) e compatibilizadas com PP-g-MA (PEP91, PEP82, PEP73 e PEP64), estão mostrados nas Figura 5.4 e 5.5, respectivamente. Não se observa picos para nenhuma destas misturas na faixa de 2θ estudada (de 1,5 a 12°). Por outro lado, quando a argila organofílica APO foi incorporada a estas misturas (Figura 5.6) picos bem alargados e com baixa intensidade, na faixa de 3,9 nm ($2\theta = 2,26^\circ$), são observados para os híbridos PEA82, PEA73 e PEA64 indicando a formação de nanocompósitos intercalados desordenados. Os picos em torno de $2\theta = 2,26^\circ$ não são bem definidos visto que as análises foram iniciadas em 1,5°, que é o menor valor para análises de DRX com altos ângulos (WAXD). Portanto, para se ter uma melhor definição destes picos, os ensaios de DRX devem ser conduzidos a baixos ângulos.

Para o híbrido PEA91 não se observa pico na faixa de 2θ estudado (Figura 5.6). É possível que neste caso um nanocompósito predominantemente esfoliado tenha sido obtido.

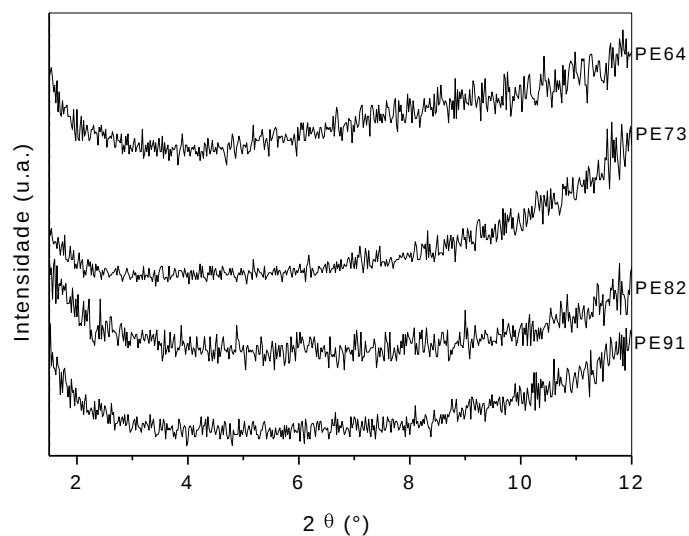


Figura 5.4. Difratogramas das misturas PP/EPDM com razões de PP para EPDM correspondentes a 90:10; 80:20; 70:30 e 60:40 (PE91, PE82, PE73 e PE64, respectivamente).

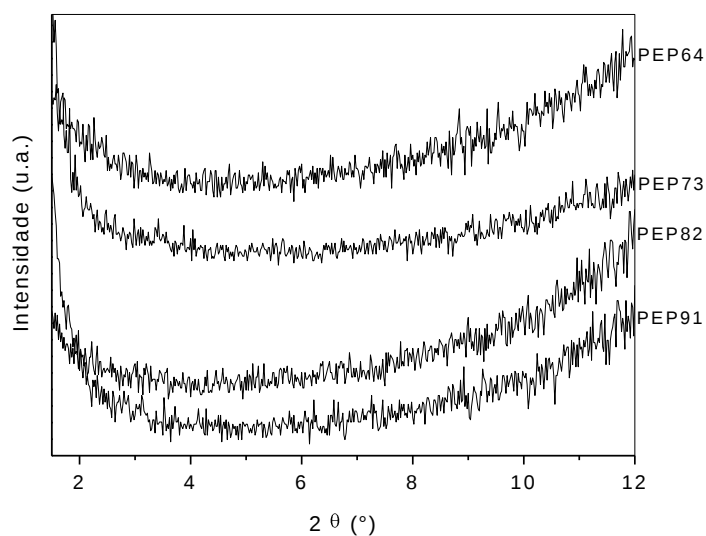


Figura 5.5. Difratogramas das misturas PP/EPDM/PP-g-MA com razões de PP para EPDM e PP-g-MA correspondentes a 90:10; 80:20; 70:30 e 60:40 (PEP91, PEP82, PEP73 e PEP64, respectivamente).

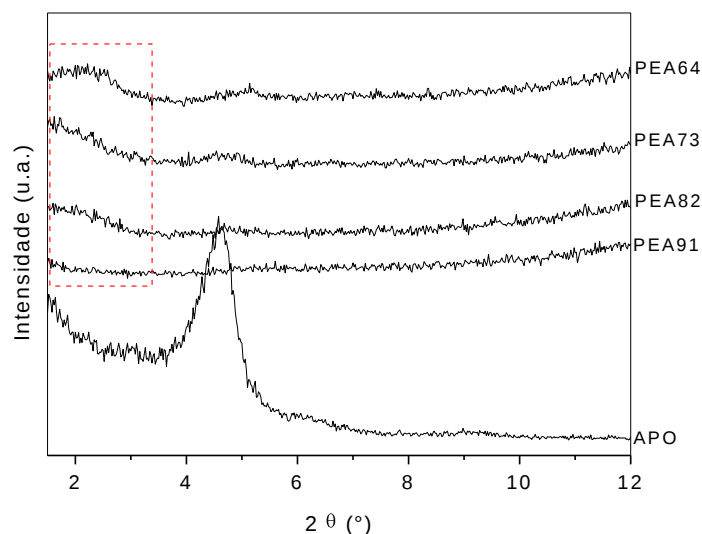


Figura 5.6. Difratomogramas dos híbridos PP/EPDM/APO com razões de PP para EPDM correspondentes a 90:10; 80:20; 70:30 e 60:40 e quantidade de APO de 1 pcr (PEA91, PEA82, PEA73 e PEA64, respectivamente).

Os dados de DRX dos híbridos PP/EPDM/APO compatibilizados com PP-g-MA (PEPA91, PEPA82, PEPA73 e PEPA64) estão apresentados na Figura 5.7. Os espectros destes híbridos foram semelhantes aos dos híbridos não compatibilizados (Figura 5.6), ou seja, observa-se a presença de picos alargados e de pequena intensidade, em torno de 3,9 nm ($2\theta = 2,26^\circ$) para os híbridos PEPA82 e PEPA64. Para o híbrido PEPA91 o pico 001 está deslocado para valores de 2θ inferiores a $2,26^\circ$ (distância interplanar basal superior a 3,9 nm) indicando a obtenção de um nanocompósito com estrutura altamente desordenada. Para o híbrido PEA73 não se observa pico na faixa de 2θ estudado (Figura 5.6) indicando a obtenção de um nanocompósito predominantemente esfoliado.

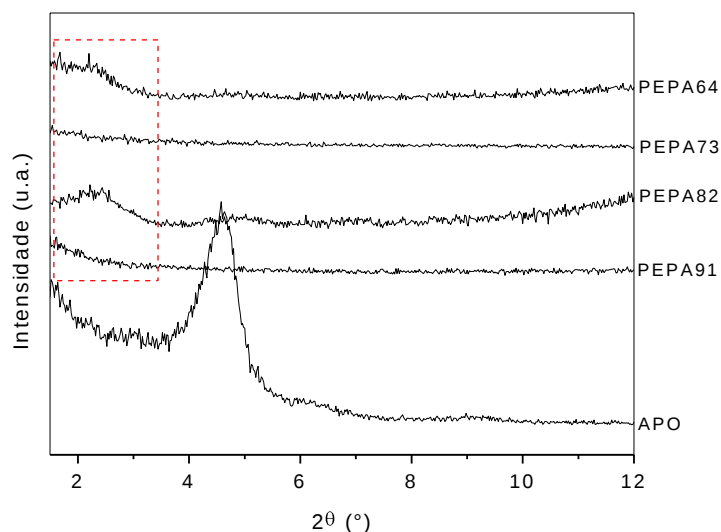


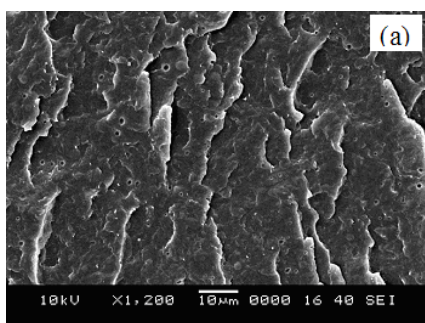
Figura 5.7. Difratogramas dos híbridos PP/EPDM/PP-g-MA/APO com razões de PP para EPDM correspondentes a 90:10; 80:20; 70:30 e 60:40, quantidade de APO de 1 pcr e de PP-g-MA equivalente a 3 vezes o teor de APO (PEA91, PEA82, PEA73 e PEA64, respectivamente).

5.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

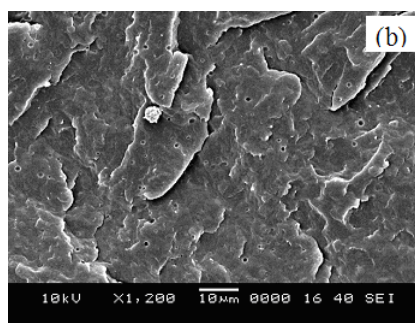
A morfologia das superfícies de fratura das misturas puras (PE91 e PE73); das misturas contendo 1 pcr (1 parte por cem de resina) de argila organofílica APO (PEA91 e PEA73) e das misturas contendo 1 pcr de APO e compatibilizadas com PP-g-MA em teor equivalente a 3 vezes a quantidade de argila APO (PEPA91 e PEPA73), fraturadas em nitrogênio líquido, estão apresentadas nas Figuras 5.8 e 5.9.

As imagens de MEV, nas ampliações de 1200X e 3000X, mostram as superfícies de fratura das misturas puras (PE91 e PE73) (Figuras 5.8(a) e 5.9 (a), respectivamente). A fase EPDM está dispersa na matriz de PP e é vista como partículas predominantemente esféricas. As interações interfaciais entre PP e EPDM são fracas conforme indicado pela presença de vazios nas micrografias, os quais são correspondentes a fase EPDM que foi arrancada durante a fratura do material. A adição de 1pcr (1 parte por cem de resina) de APO a mistura PE91 praticamente não causou redução no tamanho da fase EPDM (Figura 5.8b). Entretanto a adição conjunta da argila APO e do compatibilizante PP-g-MA a mistura PE91 causou uma redução no tamanho da

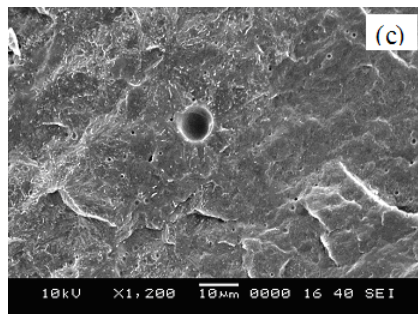
fase EPDM dispersa (Figura 5.8c). Isto sugere que a mistura APO/PP-g-MA impede a coalescência e aglomeração das partículas de EPDM dispersas. Por outro lado, a adição de 1pcr de APO a mistura contendo maior teor de EPDM (PE73), causou uma redução no tamanho da fase EPDM dispersa (Figura 5.9b) e a morfologia da fase dispersa mudou de esférica para predominantemente elipsoidal. Esta observação sugere que as camadas de silicato intercaladas evitaram (impediram) a coalescência e aglomeração das partículas de EPDM dispersas. Com a adição conjunta da argila APO e do compatibilizante PP-g-MA a mistura PE73, a morfologia elipsoidal da fase dispersa EPDM mudou para esférica (Figura 5.9c) e os tamanhos das partículas foram inferiores aos observados para a mistura pura (Figura 5.9a). Isto indica que, provavelmente, para esta composição, as interações interfaciais entre as duas fases aumentaram com a adição de ambos os componentes, APO e PP-g-MA.



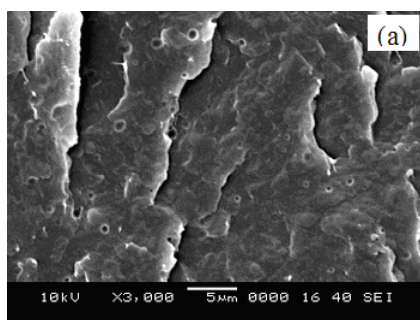
PE91



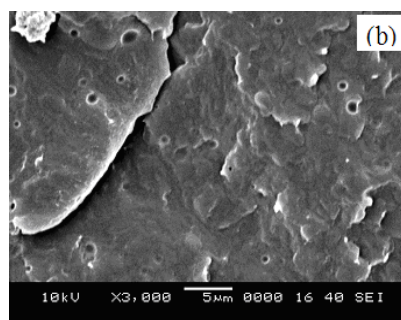
PEA91



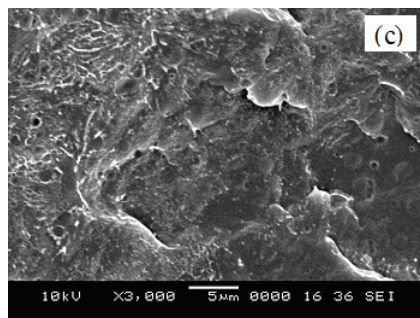
PEPA91



PE91

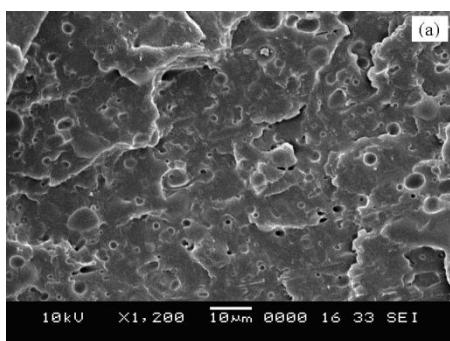


PEA91

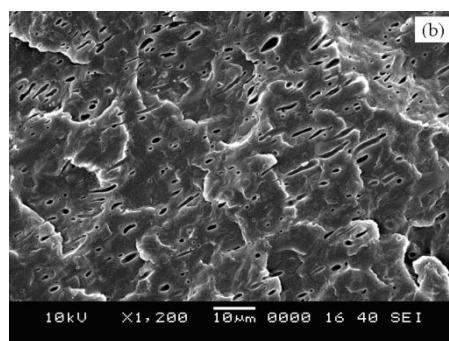


PEPA91

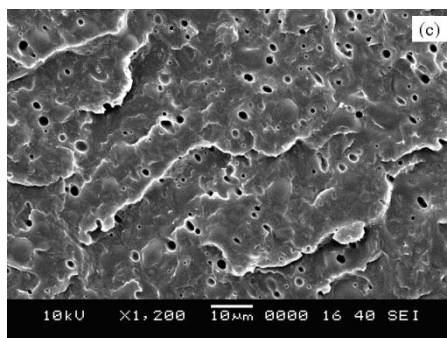
Figura 5.8. Microscopia eletrônica de varredura da mistura PP/EPDM e dos híbridos PP/EPDM/APO e PP/EPDM/PP-g-MA/APO com razão de PP para EPDM correspondente a 90:10, quantidade de APO de 1 pcr e de PP-g-MA equivalente a 3 vezes o teor de APO (PE91; PEA91 e PEPA91, respectivamente).



PE73



PEA73



PEPA73

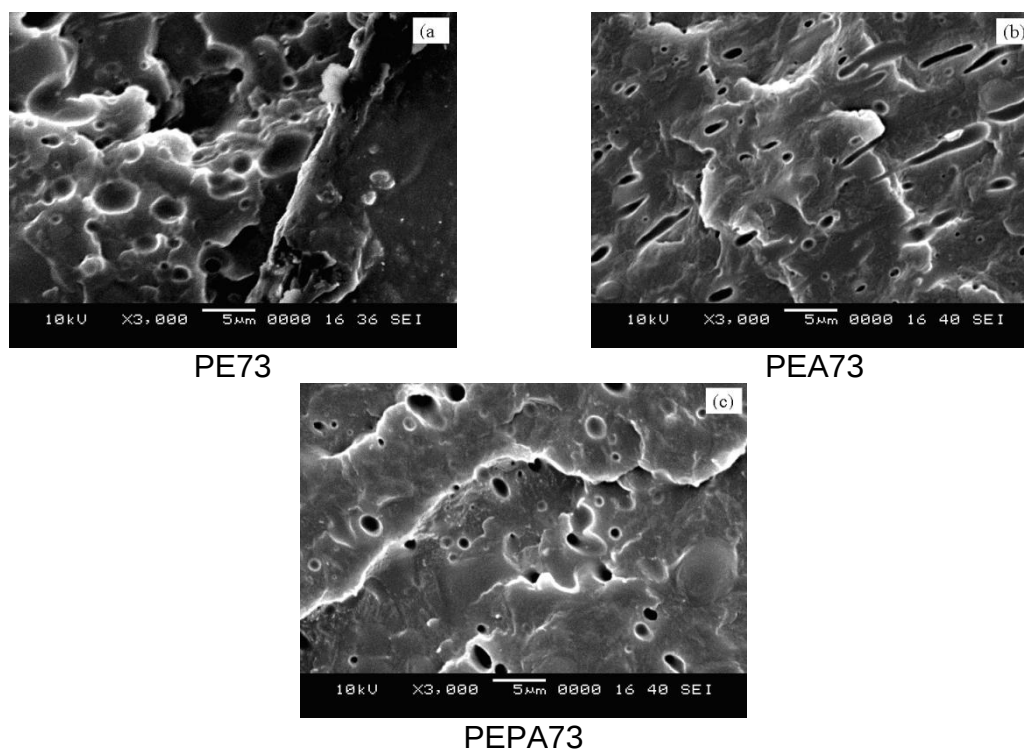


Figura 5.9. Microscopia eletrônica de varredura da mistura PP/EPDM e dos híbridos PP/EPDM/APO e PP/EPDM/PP-g-MA/APO com razão de PP para EPDM correspondente a 70:30, quantidade de APO de 1 pcr e de PP-g-MA equivalente a 3 vezes o teor de APO. (PE73; PEA73 e PEPA73, respectivamente)

Em resumo, os dados de MEV sugerem que a argila organofílica APO age ao mesmo tempo como um modificador e como um compatibilizante para as misturas PP/EPDM, em especial para a mistura 70:30 (PE73). É provável que a maior quantidade de argila organofílica se localize na região interfacial, modificando a morfologia da mistura. Isto resulta na diminuição da tensão interfacial e, assim, em uma fase dispersa EPDM com um menor tamanho de partículas. A incorporação conjunta da argila APO e do compatibilizante PP-g-MA parece ter sido mais eficiente para mistura PE91 do que para a mistura PE73 conforme maior mudança na morfologia deste híbrido.

De acordo com a literatura (Gcwabaza, et al., 2009; Araki, et al., 2004; Ray, et al., 2003) as possíveis razões para a redução no tamanho de partícula da fase dispersa com a adição da argila organofílica as misturas poliméricas são: (1) o aumento na viscosidade da mistura com a adição da argila organofílica e assim, maiores tensões são impostas para dispersar as

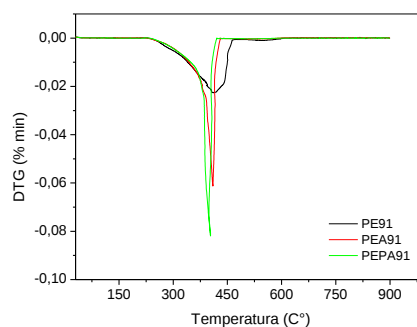
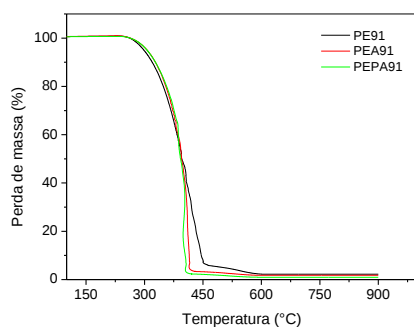
partículas e (2) diminuição da tensão interfacial polímero-polímero devido a atividade interfacial da argila organofílica localizada na interface de modo semelhante aos compatibilizantes clássicos. Para desempenhar este papel, a argila organofílica deve ser pelo menos parcialmente esfoliada e deve ter alguma interação com ambas as fases (Ray, et al., 2003) De acordo com os dados de DRX apresentados no item 5.2.1 (Figuras 5.5 e 5.6) a argila APO está parcialmente esfoliada nas misturas PP/EPDM e PP/EPDM/PP-g-MA corroborando os dados de MEV.

5.2.3. Termogravimetria (TG)

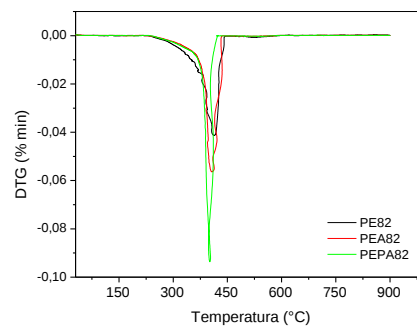
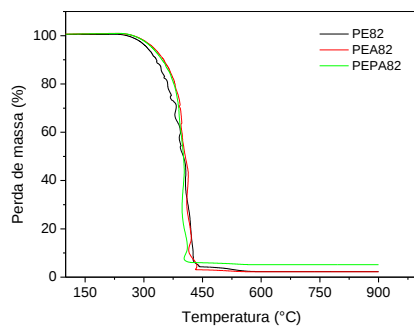
A Tabela 5.2 e Figura 5.10 mostram os dados de perda de massa das misturas puras (PE91, PE82, PE73 e PE64) e dos nanocompósitos não compatibilizados e compatibilizados com PP-g-MA (PEA91, PEA82, PEA73 e PEA64) e (PEPA91, PEPA82, PEPA73 e PEPA64), respectivamente. Observa-se que com o aumento da quantidade de EPDM na mistura PP/EPDM, a temperatura de início da decomposição (decomposição a 10 % de perda de massa) ($T_{D10\%}$) foi deslocada para temperaturas mais elevadas. Quando a quantidade de EPDM passou de 10 pcr para 40 pcr o aumento foi correspondente a 30°C. Observa-se também que a $T_{D10\%}$ para as misturas contendo 1 pcr da argila organofílica (PEA91, PEA82, PEA73 e PEA64) foram de 3 – 16°C superiores as das misturas puras. A explicação para tal comportamento pode ser a seguinte: as camadas de argila podem ter atuado como barreiras para o transporte de massa dos produtos voláteis gerados durante a decomposição, aumentando assim a estabilidade térmica do polímero (FORNES, et al., 2002). Com a adição conjunta da argila organofílica APO e do compatibilizante PP-g-MA as misturas, o aumento na temperatura de início da decomposição ($T_{D10\%}$) foi ainda mais significativo (veja valores de $T_{D10\%}$ para PEPA91, PEPA82, PEPA73 e PEPA64). Ray, et al. (2003) reportaram, que a dispersão de partículas inorgânicas na matriz polimérica e a compatibilidade entre a carga e o polímero são dois fatores importantes na preparação de nanocompósitos que além de proporcionar melhoria em muitas outras propriedades, tem melhorado especialmente a estabilidade térmica dos nanocompósitos.

Tabela 5.2. Temperatura de decomposição a 10 % de perda de massa ($T_{D10\%}$) das misturas puras e dos nanocompósitos não compatibilizados e compatibilizados com PP-g-MA.

Amostra	$T_{D10\%}$ (°C)
PE91	317
PEA91	326
PEPA91	329
PE82	331
PEA82	347
PEPA82	348
PE73	343
PEA73	347
PEPA73	349
PE64	347
PEA64	350
PEPA64	365



(a)



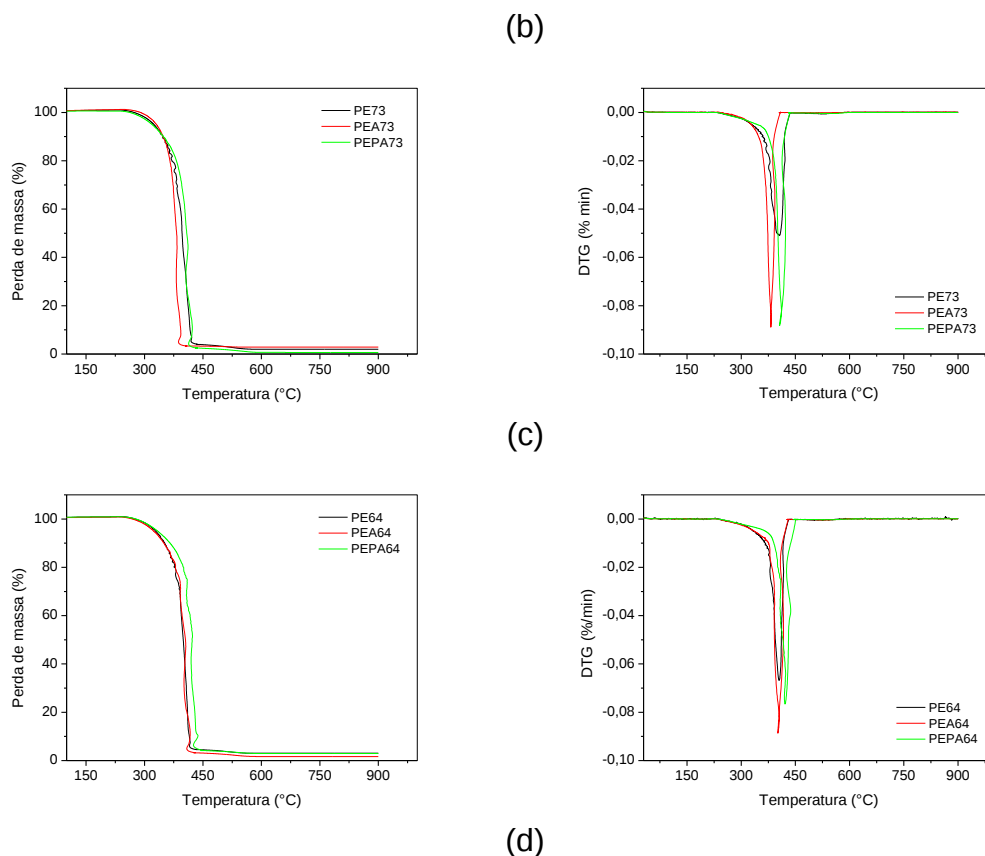


Figura 5.10. Curvas de perda de massa e da derivada de perda de massa (DTG) das misturas puras e dos nanocompósitos não compatibilizados e compatibilizados com PP-g-MA.

5.2.4. Propriedades Mecânicas

Os dados das propriedades mecânicas das misturas puras não compatibilizadas (PE91 e PE73) e compatibilizadas com PP-g-MA (PEP91 e PEP73) bem como dos híbridos não compatibilizados (PEA91 e PEA73) e compatibilizados com PP-g-MA (PEPA91 e PEPA73) estão apresentados na Tabela 5.3 e Figuras 5.11 - 5.16. A incorporação de 3 pcr do compatibilizante PP-g-MA a mistura PP/EPDM contendo 90 partes de PP e 10 partes de EPDM (PE91) resultou no aumento de todas as propriedades mecânicas avaliadas. O aumento na resistência à tração (tensão máxima) da mistura PEP91 foi de 65 % e no alongamento e módulo de elasticidade foi de 16% e 50%, respectivamente (Tabela 5.3 e Figura 5.11). A incorporação de 1 pcr de argila organofílica APO a esta mistura (PE91) também resultou em aumentos nas propriedades mecânicas. O aumento na resistência à tração (tensão máxima), no alongamento na ruptura e no módulo de elasticidade para o híbrido PEA91

foi de 21 %, 68% e 15%, respectivamente (Tabela 5.3 e Figura 5.11). A incorporação simultânea de 3 pcr do compatibilizante PP-g-Ma e de 1 pcr da argila organofílica APO a mistura PE91 para obtenção do híbrido PEPA 91 não contribui para aumentos significativos nas propriedades mecânicas estudadas. É possível que a argila organofílica (APO) tenha atuado como compatibilizante para esta mistura, o que resultou no aumento das propriedades mecânicas, confirmando os dados de MEV.

Para a mistura PP/EPDM contendo 70 partes de PP e 30 partes de EPDM (PE73) também foi observado comportamento semelhante, ou seja, aumento das propriedades mecânicas com a incorporação de 1 pcr de argila organofílica (APO) à referida mistura. O aumento na tensão máxima (resistência a tração) foi de aproximadamente 61% (Tabela 5.3 e Figura 5.12). O alongamento aumento 168% e o módulo aumentou em 36%. Provavelmente a argila APO atuou ao mesmo tempo como modificador e como compatibilizante. De acordo com os dados de DRX este nanocompósito apresenta uma morfologia predominantemente esfoliada e de acordo com as imagens de MEV a incorporação da argila APO a mistura PE73 resultou na modificação da morfologia indicando uma maior interação carga matriz-polimérica sendo esta a razão para o aumento nas propriedades mecânicas estudadas.

Tabela 5.3. Propriedades mecânicas das misturas PP/EPDM e dos híbridos PP/EPDM/APO não compatibilizados e compatibilizados com PP-g-MA.

Amostra	APO (pcr)	PP-g-MA (pcr)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
PE91	-	-	6,10 ± 0,61	8,78 ± 1,02	136,71 ± 29,90
PEP91	-	3	10,10 ± 0,87	10,21 ± 2,08	205,87 ± 18,67
PEA91	1	-	7,42 ± 0,19	29,59 ± 16,61	158,02 ± 43,61
PEPA91	1	3	6,35 ± 0,73	14,77 ± 4,87	167,18 ± 5,82
PE73	-	-	4,11 ± 1,63	12,24 ± 10,07	112,88 ± 32,37
PEP73	-	3	4,45 ± 0,61	207,50 ± 16,80	100,12 ± 14,52
PEA73	1	-	6,64 ± 0,58	32,81 ± 11,91	153,58 ± 32,01
PEPA73	1	3	5,46 ± 2,91	36,36 ± 14,41	131,69 ± 39,55

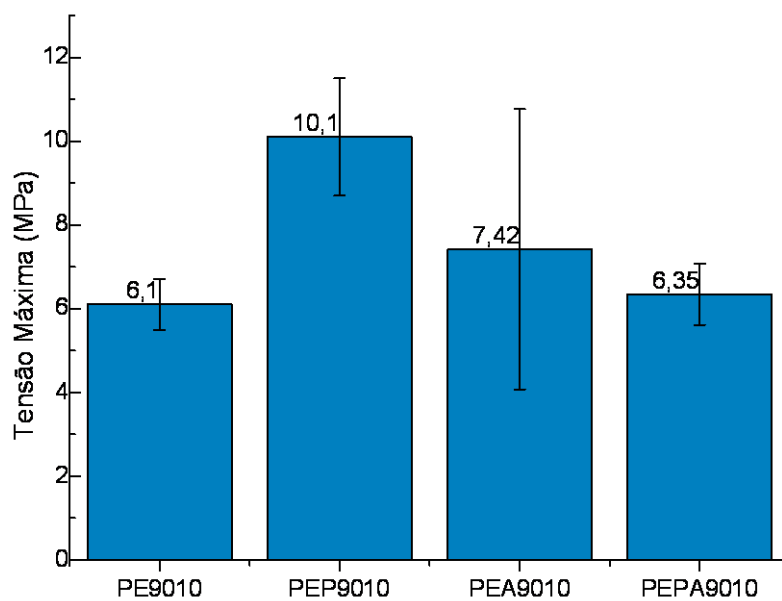


Figura 5.11. Tensão Máxima dos híbridos e das misturas na proporção 90:10.

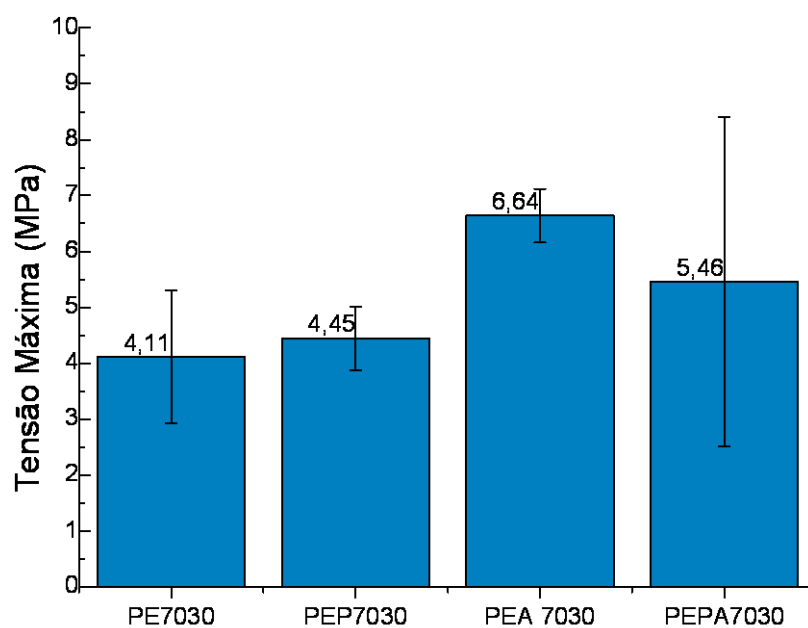


Figura 5.12. Tensão Máxima dos híbridos e das misturas na proporção 70:30

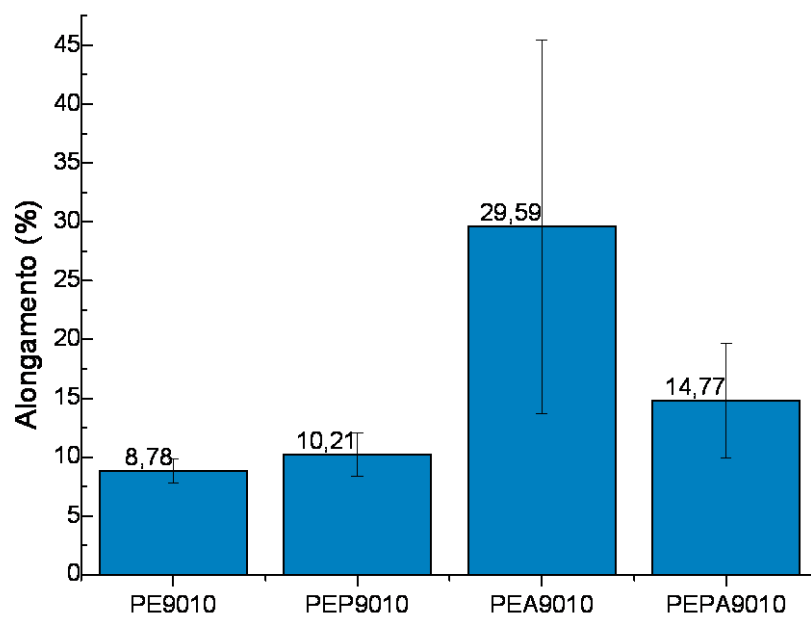


Figura 5.13. Alongamento dos híbridos e das misturas na proporção 90:10

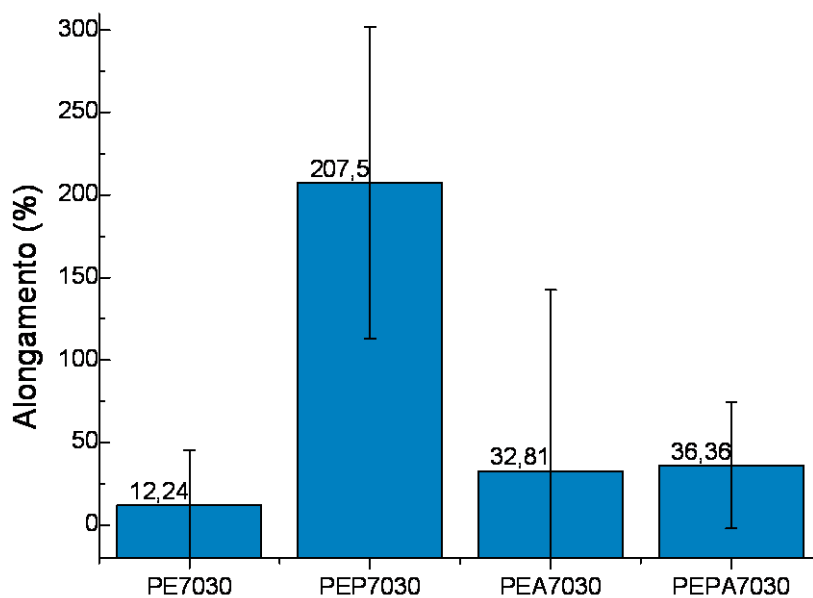


Figura 5.14. Alongamento dos híbridos e das misturas na proporção 70:30

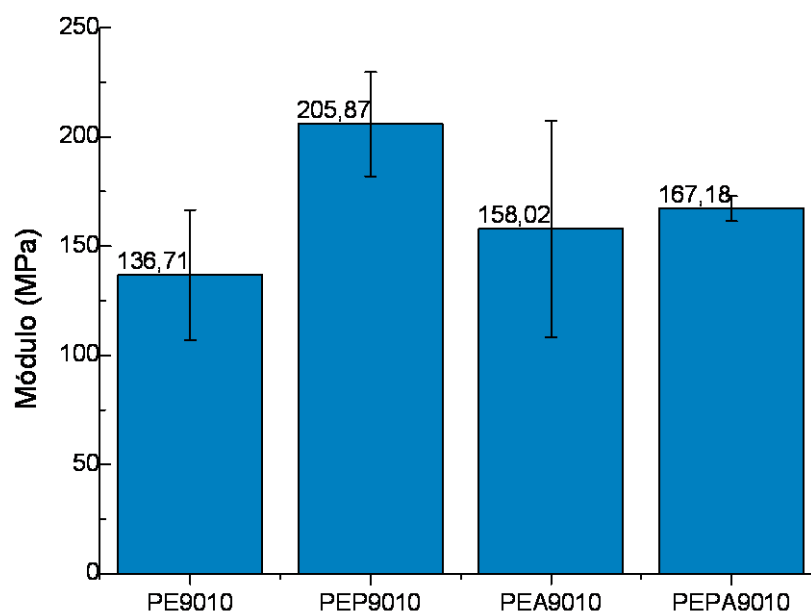


Figura 5.15. Módulo dos híbridos e das misturas na proporção 90:10

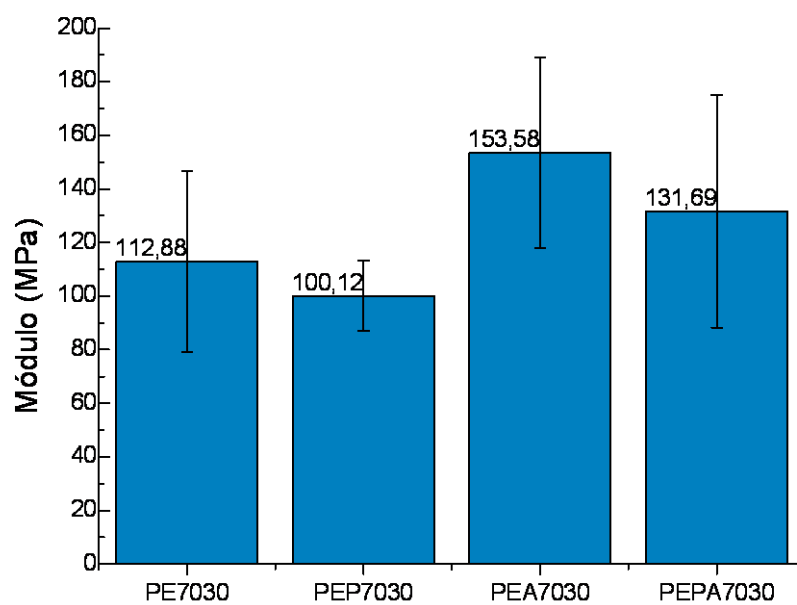


Figura 5.16. Módulo dos híbridos e das misturas na proporção 70:30

6. CONCLUSÕES

A incorporação de apenas 1 parte por cem de resina de argila organofílica as misturas PP/EPDM e PP/EPDM/PP-g-MA resultou na formação de nanocompósitos poliméricos com estrutura desordenada. O teor de EPDM afetou a morfologia dos nanocompósitos obtidos. A argila organofílica atuou ao mesmo tempo como um modificador e como um compatibilizante para as misturas PP/EPDM resultando no aumento da estabilidade térmica e das propriedades mecânicas das misturas com a incorporação da mesma. O processo de compatibilização praticamente não foi alterado com a incorporação simultânea da argila APO e do PP-g-MA.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAKI, T.; SASAKI, Y.; MILBRANDT, J. Increased Nuclear NAD Biosynthesis and SIRT1 Activation Prevent Axonal Degeneration. *Science*. V.305, P. 1010-1013, 2004.

ARAUJO, P. E. R.; ARAUJO, S. S.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L., The Polymer Processing. Society 23rd Annual Meeting, 2007

ARAUJO, P.E.R.; FERREIRA, K.R.M.; CANEDO, E.L.; CARVALHO, L.H.; RAPOSO, C.M.O.; SILVA, S.M.L. Effect of Clay/Water Ratio During Bentonite Clay Organophilization on the Characteristics of the Organobentonites and Its Polypropylene Nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*. 2009. DOI 10.1002/pen.21399. Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

ARAUJO, P. E. R.; FERREIRA, K. M. R.; CANEDO, E. L.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L.; CARVALHO, L. H. . Effect of clay/water ratio during bentonite clay organophilization on the characteristics of the organobentonites and its polypropylene nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, Publicação online 27 de abril de 2009 DOI: 10.1002/pen.21399.)

BEALL, G. W. A new model for interpreting nanocomposite behavior. *ANTEC*, P. 2195-2202, 1999.

BOLETIM TÉCNICO ADVANCED ELASTOMERS SYSTEM, TCD 00205, 2003.

BOLTO, B.; DIXON, D.; ELDRIDGE, R.; KING, S. Cationic polymer and clay or metal oxide combinations for natural organic matter removal. *Water Research*, v. 35, p. 2669-2676, 2001.

CHO, J. W.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. *Polymer*, v. 42, p.1083-1094, 2001.

COELHO, A. C. V.; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – Uma revisão. Química Nova, v. 30, p. 1282-1294, 2007.

COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLAY, S. E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3rd ed., Academic Press, New York, 1990

.CRANK, J.; PARK, G. S. Diffusion in Polymers. Academic Press, New York, 1968.

DAI, Y. Q.; WANG, B.; WANG, S. J.; JIANG, T.; CHENG, S. Y. Study on the microstructure and miscibility of dynamically vulcanized EPDM/PP blend by positron annihilation. Radiation Physics and Chemistry, 68; 2003. p.493-496.

DESHMANE, C; YUAN, Q; MISRA, R.D.K. High strength-toughness combination of melt intercalated nanoclay-reinforced thermoplastic olefins. Materials Science and Engineering, v. 460-461, 2007.

DÍAZ, F. R. V.; C. L. V JOSÉ.;PINTO, C. A.; BUCHLER, P. M. Sintetização de argilas organofílicas visando seu uso no controle ambiental de resíduos de fenol. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 46; 2002, São Paulo. Anais São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2002.

DÍAZ, F. R. V. Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argilas esmectítica e do sal quaternário de amônio ARQUAD 2HT-75. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 43, 1999, Florianópolis. Anais... São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1999. p. 43201-43213.

FASULO, P. P.; KIM, D.H.; RODGERS, W. R.; PAUL, D. R. Effect of the ratio of maleated polypropylene to organoclay on the structure and properties of TPO-based nanocomposites. Part 1: Morphology and mechanical properties, Polymer, v. 48, 2007.

FASULO, P. P.; KIM, D.H.; RODGERS, W. R.; PAUL, D. R. Effect of the ratio of maleated polypropylene to organoclay on the structure and properties of TPO-based nanocomposites. Part 2: Thermal expansion behavior, *Polymer*, v. 49, 2008.

FORNES, T. D.; YOON, P. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties, *Polymer*, v. 43, p. 5915-5933, 2002.

GARCÉS, J.M.; MOLL, D.J.; BICERANO, J.; FIBIGER, R.; Fibiger, D.G. McLeod, *Adv. Materials*, v. 12, p. 1835, 2002;

GCWABAZA, T.; SUPRAKAS S. R.; FOCKE W. W.; MAITY ARJUN M. Morphology and properties of nanostructured materials based on polypropylene/poly(butylene succinate) blend and organoclay, *European Polymer Journal* v.45; p. 353–367; 2009.

HOLDEN, G; KRICHELDORF, H; QUIRK, R. *Thermoplastic Elastomers*. Hanser Publisher Munique, 2004.

JARUS, D.; QIAN, J. *Polyolefin Nanocomposites in TPOs*; 2006.

KAEMPFER, D; THOMANN, R; MULHAUPT, R. Melt compounding of syndiotactic polypropylene nanocompósitos containing organophilic layered silicates and in situ formed core/shell nanoparticles. *Polymer*, 43, p. 2909-2916, 2002.

KALLÓ, A. & BODOR, G. PUKANSZKY, B.; TUDOS, F. Multiple morphology in polypropylene/ethylene-propylene-diene terpolymer blends, *Polymer*, v. 30; p. 1399-1406; 1989.

KILIARIS, P.; PAPASPYRIDES, C. D.; PFAENDNER, R., *Polym. Degrad. Stab.*, v. 94;p.89; 2009. e F. G. Ramos Filho, T. J. A. Melo, M. S. Rabello, S. M. L. Silva, *Polym. Degrad. Stab.*,v. 9; p.383; 2005.

KOJIMA, Y.; USUKI A.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; FUKUSHIMA, Y.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. Mechanical properties of nylon 6/clay hybrid, Journal Materials Research, v. 8, p. 1185-1189, 1993.

KOH, S; DIXON, J. B. Preparation and application of organominerals as sorbents of phenol, benzene and toluene. Applied Clay Science, v. 18; p. 111-122, 2001.

KORNMANN, X. Synthesis and characterization of thermoset-clay nanocomposites, Introduction, Publicação Interna, Lulea Tekniska Universite, 1999.

KORNMANN, X. Synthesis of epoxi-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure, Polymer, v. 42, p. 1303-1310, 2001.

LEAVERSUCH, R. Nanocomposites Broaden Roles in Automotive, Barrier Packaging. Plastics Technology, 2009.

LEBARON, P. C; WANG, Z; PINNAVAIA, T. J. Polymer-layered silicate nanocompósitos: an overview. Applied Clay Science, v.15, p.11-29, 1999.

LEE, H.; FASULO, P. D.; RODGERS, W. R.; PAUL, D. R. TPO based nanocomposites. Part 1. Morphology and mechanical properties, Science Direct. v. 46, p. 11673, 2005.

LEE, H.; FASULO, P. D.; RODGERS, W. R.; PAUL, D. R. TPO based nanocomposites. Part 2. Morphology and mechanical properties, Science Direct. v. 47, p. 3528, 2006.

LEITE, I. F; A. P. S. SOARES; S. M. L. SILVA; O. M. L. MALTA. Preparação de Argilas Organofílicas estáveis termicamente para serem empregadas como cargas em nanocompósitos de PET. 53º congresso brasileiro de cerâmica, 07 a 10 setembro de 2009, Guarujá/SP

LEITE, I. F.; SOARES, A. P. S.; CARVALHO, L. H.; MALTA, O. M. L.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. Characterization of pristine and purified organobentonites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009. DOI 10.1007/s10973-009-0265-3. Received: 21 March 2009/Accepted: 17 Junho 2009.

LEITE, S. Q. M.; COLODETE, C. H. A.; DIEGUEZ, L. C.; GIL, S. R. A. S. Extração de ferro de esmectita brasileira com emprego do método ditionito-citratobicarbonato. *Química Nova*, v. 23, p. 297-302, 2000.

LERTWIMOLNUN, W. and VERGNES, B. Influence of compatibilizer and a processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. *Polymer*, v. 46, p. 3462-3471, 2005.

LESZCZNSKA, A.; NJUGUNA, J.; PIELICHOWSKI, K.; BANERJEE, J. R. Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties. Part I: Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement. *Thermochimica Acta*, v. 453, p. 75-96, 2007.

LI, J.; ZHOU, C.; GANG, W. Study on non isothermal crystallization of maleic anhydride grafted polypropylene/montmorillonite nanocomposite. *Polymer Testing*, v.22, p. 217-223, 2003.

LIU, X.; WU, Q. PP/clay nanocomposites prepared by grafting – melt intercalation. *Polymer*, v. 42, p. 10013-10019, 2001.

LU, J.; WEI, G.X.; CHU, J. Toughening mechanisms in commercial thermoplastic polyolefin blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 76, p. 311-319, 2000.

MACHADO, M. A. L.; BIAGIOTTI, J.; ARROYO, M.; KENNY, J. M. Ternary composites based on PP-EPDM blends reinforced with flax fibers. Part I: Processing and thermal behavior. *Polymer Engineering and Science*. v.43. p. 1018, 2003.

MACHADO, M. A. L.; BIAGIOTTI, J.; ARROYO, M.; KENNY, J. M. Ternary composites based on PP-EPDM blends reinforced with flax fibers. Part I: Processing and thermal behavior. *Polymer Engineering and Science*. v.43. p. 1031. 2003.

MADEJOVÁ, J.; *VIB SPECTROSC.*, v. 31; p.1; 2003 e X. Xu, Y. Ding, Z. Qian, F. Wang, B. Wen, H. Zhou, S. Zhang, M. Yang, *Polym. Degrad. Stab.* v. 94; p.113; 2009.

MARGOLIS, J. *Elastomeric Materials and Processes, Handbook of Plastics, Elastomers and Composite*, Mc Graw Hill, 2002.

MARRAS, S. I., A. Tsimpliaraki, I. Zuburtikudis, C. Panayiotou, J. *Colloid Interface Sci.*, v.315; p. 520; 2007.

MEHTA, S.; MIRABELLA, F. M.; RUFENER, K.; BAFNA, A. Thermoplastic olefin/clay nanocomposites: Morphology and mechanical properties. *Journal Applied of Polymer Science*. v. 92, p. 928-936, 2004.

MESSERSMITH, P. B.; GIANNELIS, E. P. Synthesis and barrier properties of poly(ϵ - caprolactone) – layered silicate nanocomposites, *Journal Applied of Polymer Science. Part A*, v. 33, p. 1047-1057, 1995.

MISHRA, J.K.; HWANG, K.J.; HA, C.S. Preparation, mechanical and rheological properties of a thermoplastic polyolefin (TPO)/ organoclay nanocomposite with reference to the effect of maleic anhydride modified polypropylene as a compatibilizer. *Polymer*, v. 46, p. 1995, 2005.

MURPHY, N.S.; KOTLIAR, A. M.; SIBILIA, J.P.; SACKS, W. Structure and properties of talc-filled polyethylene and nylon 6 films *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 31, p. 2569-2582, 1986.

NAM, P. H; MAITI, P.; OKAMOTO, M.; KOTAKA, T., HASEGAWA ,N.; USUKI, A. A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer*, v. 42, p. 9633-40, 2001.

NOVAK, B. Hybrid nanocomposites materials – Between inorganic glasses and organic polymers. *Adv.Mater*, v. 5, p. 422-432, 1993.

OKAMOTO, M., NAM, P.H, MAITI, P., KOTAKA, T., NAKAYAMA, T., TAKADA, M., OSHIMA, M., USUKI, A., HASEGAWA, N., OKAMOTO, H. *Nano Lett*, v. 1, p.503-5. 2001.

OLDENBO, M.; Volvo Car Company, ECM Conference, „TPO-Nanocomposite for Automotive exterior Bodypanels: Potentials and Experiences from Evaluations of Commercial Materials”, *Proceedings of Nanocomposites 2001*, 25-27, Junho 2001, Chicago

PAUL, D. R.; Bucknall, C.B. *Polymer Blends, Vol 1: Formulation*. John Wiley and Sons: New York, 2000.

PAUL, D. R., Bucknall, C.B. *Polymer Blends, Vol 2: Performance*. John Wiley and Sons: New York, 2000

PENG, X.; LUAN, Z.; CHEN, F.; TIAN, B.; JIA, Z. Adsorption of humic acid onto pillared bentonite. *Desalination*, v.174, p. 135-143, 2005.

PHELPS, G. W.; HARRIS, D. L. *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, v.47; p. 1146; 1968.

QIN, H.; ZHAO, C.; ZHANG, S.; CHEN, G.; YANG, M. Photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite nanocomposite. *Polymer Degradation and Stability*,v.81; p.497-500, 2003.

RAMOS FILHO, F.G.; MELO, T.J.A.; RABELLO, M.S.; SILVA, S.M.L. Thermal Stability of Nanocomposites Based on Polypropylene and Bentonite. *Polymer Degradation and Stability*, v. 89, p.383-392, 2005.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, v. 28, p. 1539-1641, 2003.

SALMAN, M.; EL-ESWED, B.; KHALILI, F. Adsorption of humic acid on bentonite. *Applied Clay Science*, v. 38, p. 51-56, 2007. Santos, P. S. "*Ciência e Tecnologia de Argilas*". Ed. Edgard Blucher, São Paulo (1989).

SANTIN, C. K. Obtenção e Propriedades de Borracha de Polibutadieno. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-graduação em Química. Porto Alegre, UFRGS, 2001.

SAUJANYA, C.; RADHAKRISHNAN, S. Structure development and crystallization behaviour of PP/nanoparticulate composite. *Polymer*, v. 42, p. 6723-6731, 2001.

SHIA, D.; HUI, C. Y.; BURNSIDE, S. D.; GIANNELIS, E. P. An interface model for the prediction of Young's modulus of layered silicate-elastomer nanocomposites, *Polymer Compound*, v. 19, p. 608-617, 1998.

SHI, H.; LAN, T.; PINNAVAIA, T. J. Interfacial effects on the reinforcement properties of polymerorganoclay nanocomposites. *Chemistry of Material*, v. 8, p. 1584-1587, 1996.

SHEN, Z.; SIMON, G. P.; CHENG, Y. Comparison of solution intercalation and melt intercalation of polymer-clay nanocomposites, *Polymer*, v. 43, p. 4251-4260, 2002.

SI M, Araki T, Ade H, Kilcoyne ALD, Fisher R, Sokolov JC, et al. *Macromolecules* 2006; 39:4793. e Lee KY, Goettler LA. *Polym Eng Sci* v.44 ; p. 103; 2004.

SIRISINHA, K.P.; PREECHACHON, I. Changes in morphology and properties by grafting reaction in PP/EOR/CaCO₃ ternary composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v.89, p. 3557-3562, 2003.

SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2. Ed. Revisada e Ampliada. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, v. 1; 1989.

SOUZA SANTOS, P., *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2 Ed. Revisada e Ampliada. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, v. 2; 1992.

SOUZA SANTOS, P., *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2 Ed. Revisada e Ampliada. São Paulo: Edgard Blucher Ltda; v.3; 1992.

SPRATT, H. J.; PALMER, S. J.; FROST, R. L. Thermal decomposition of synthesised layered double hydroxides based upon Mg/(Fe,Cr) and carbonate. *Therm. Acta*, v. 479; p. 1-6, 2008.

SUPRAKAS SINHA RAY, STEVE POULIOT, MOSTO BOUSMINA, LESZEK A. UTRACKI. Role of organically modified layered silicate as an active interfacial modifier in immiscible polystyrene/polypropylene blends, *Polymer* v. 45; p. 8403–8413; 2004.

SYNNOTT, D.J.; SHERIDAN, D.F. AND KONTOS, E.G., in: *Thermoplastic Elastomers from Rubber-Plastic Blends*, S.K. De and A.K. Bhowmick, Ellis Horwood (Eds), New York, 1990 [3]J. Karger-Kocsis and I. Csiku, *Polym. Eng. Sci.*, v. 27, p. 241; 1987.

TIDJANI, A.; WILKIE C. A. Photo-oxidation of polymeric – inorganic nanocomposite: chemical, thermal stability and fire retardancy investigation. *Polymer Degradation and Stability*; v.74; p 33-37, 2001.

TJONG, S. C.; RUAN, Y. H. Fracture behavior of thermoplastic polyolefin/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*. v.110, p. 864-871, 2008.

ULTRACKI, L. A. Clay-Containing Polymeric Nanocomposites. *Rapra*, 2004.
Usuki A, Koiwai A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O. *J Appl Polym Sci*; v.55;p 199; 2005.

VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Polymer melt intercalation in organically modified layered silicates: model predications and experiment, *Macromolecules*, v. 30, p. 8000-8009, 1997.

VAIA, R. A.; RACHEL, K. T.; GIANNELIS, E. P. Interlayer and molecular environment of alkylammonium layered silicates, *Chemistry of Materials*, v. 6, p. 1017-1022, 1994.

XIE, W.; GAO, Z.; PAN, W.; HUNTER, D.; SINGH, A.; VAIA, R. Thermal Degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. *Chemistry of Material*, v. 13, p. 2979-2990, 2001.

XIE, W.; XIE, R.; PAN, W. P.; HUNTER, D.; KOENE, B.; TAN, L. S.; VAIA, R.; *Chem. Mater.*, v.14;p.4837; 2004.

YERMIYAHU, Z.; LAPIDES, I.; YARIV, S. Thermo-XRD-analysis of montmorillonite treated with protonated congo-red. Curve fitting. *Applied Clay science*, v. 30, p. 33-41, 2005.

WAN, C.; QIAO, X.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y. Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites. *Polymer Testing*, 22, p. 453-461, 2003.

WANG, D.; WILKIE, A. In - situ blending to prepare polystyrene – clay and polypropylene – clay nanocompósitos. *Polymer Degradation and Stability*, 80, p. 171-182, 2003.

WANG, K. H.; CHOI, M. H.; KOO, C. M.; CHOI, Y. S.; CHUNG, I. J. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clays nanocomposites. *Polymer*, v. 42, p. 9819-9826, 2001.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)