

ARTIGO DE DIVULGAÇÃO

Compósitos de Poliestireno e Argila Aniônica Funcionalizada com Cinamato com Propriedade de Absorção de UV

Renato Figueira da Silva, João Pedro Chagas Zanetti, Ricardo Keitel Donato, Henri Stephan Schrekker
Laboratório de Processos Tecnológicos e Catálise, Instituto de Química, UFRGS

Libor Matějka, Miroslav Šlouf, Bojan Dimzski
Instituto de Química Macromolecular, Praga, República Tcheca

Sandro Campos Amico
Laboratório de Materiais Poliméricos, UFRGS

Leonardo Bresciani Canto
Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar

Victor Jayme Roget Rodriguez Pita
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), UFRJ

Resumo: Compósitos de poliestireno com 1, 3 e 5% em massa de argila aniônica funcionalizada com cinamato foram preparados no estado fundido em extrusora de rosca dupla co-rotacional seguido de moldagem por injeção, a fim de se obter materiais com propriedades diferenciadas e absorvedores de radiação UV, utilizando processos comumente disponíveis industrialmente. A caracterização dos compósitos realizou-se através das técnicas de DRX, MET, TG, DSC, UV-Vis, SAXS e ensaios mecânicos diversos (tração, impacto, flexão e dureza). O aumento da distância interlamelar da argila após o processamento indicou a intercalação do poliestireno. Um baixo grau de dispersão de argila foi alcançado e os compósitos de poliestireno se constituíram de fases intercaladas e microtactóides. Em geral, os compósitos apresentaram propriedades mecânicas (tração, flexão, impacto Izod e dureza) similares ao poliestireno puro. Entretanto, os mesmos são capazes de absorver a radiação UV, o que aumentou proporcionalmente ao teor de argila, e, desta forma, apresentam potencial para utilização como filtros de radiações nocivas.

Palavras-chave: *Compósito polimérico, argila aniônica, poliestireno, absorvedor de UV.*

Composites of Polystyrene and Cinnamate Functionalized Anionic Clay with UV Absorption Characteristics

Abstract: Polystyrene composites with 1, 3 and 5% in weight of cinnamate-functionalized anionic clay were prepared following a melt state intercalation route using twin-screw co-rotational extrusion followed by injection molding in order to obtain materials with distinct and UV absorbing properties using commonly available processes. The composites were characterized by XRD, MET, TG, DSC, UV-Vis, SAXS and mechanical testing (tensile, impact, flexural and hardness). The interlamellar distance of the clay galleries increased after melt blending as a result of polystyrene intercalation. A moderate degree of clay dispersion was achieved and the polystyrene composites comprised intercalated phases and clay microtactoids. The composites showed mechanical properties generally similar to neat polystyrene. Nevertheless, the polystyrene composites were able absorbing UV light, which increased with increasing clay-content, and showed potential use as filter against this harmful radiation.

Keywords: *Polymer composite, anionic clay, polystyrene, UV absorbent.*

Introdução

A combinação de polímeros e argilas lamelares interagindo no nível atômico constituiu a base para a preparação de uma classe importante de materiais orgânicos-inorgânicos nanoestruturados: Os nanocompósitos poliméricos lamelares (PLN)^[1]. A

obtenção de PLN necessita de uma delaminação extensiva da argila e uma dispersão homogênea das nanoplaquetas de argila na matriz polimérica^[2]. No caso de nanocargas lamelares, dependendo da força da interação interfacial entre o polímero e a nanocarga; e o estado

de dispersão alcançado, a morfologia do material pode indicar características de um microcomposito, um nanocomposito com nanocarga intercalada ou um nanocomposito com nanocarga esfoliada^[3,4]. Neste contexto, o desenvolvimento de PLN necessita a otimização dos seguintes quatro parâmetros: Razão de aspecto, dispersão e empacotamento da nanocarga, além da adesão interfacial^[5].

Hidróxidos lamelares duplos (LDH) são argilas aniônicas sintéticas de fácil preparação e baixo custo com grande potencial de utilização como carga de reforço em PLN. Esses materiais inorgânicos apresentam como fórmula geral $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$, onde M^{II} e M^{III} são cátions divalentes (Mg^{2+} , Ca^{2+} ou Zn^{2+}) e trivalentes (Al^{3+} , Cr^{3+} ou Fe^{3+}), respectivamente. A^{n-} é o anion interlamelar tal como CO_3^{2-} , NO_3^- ou Cl^- ^[6,7]. O processo de obtenção de nanocompósitos envolve o estabelecimento da compatibilidade entre a carga inorgânica, de natureza hidrofílica e a matriz polimérica. No caso de utilizar um polímero hidrofóbico, como o poliestireno (PS), a modificação química da superfície dos LDH pela ação de agentes químicos contendo grupos funcionais aniônicos pode reduzir as forças repulsivas e aumentar a compatibilidade da argila com o polímero, promovendo a dispersão e a intercalação das cadeias poliméricas, podendo até mesmo resultar em delaminação^[8-11].

Alguns ânions orgânicos tais como, carboxilatos, sulfatos e sulfonatos, podem ser facilmente intercalados^[11,12]. A intercalação do carboxilato cinamato permite a geração de nanomateriais lamelares com propriedades específicas e grande potencial para ser usado em aplicações farmacêuticas, cosméticas e nanomedicina^[13,14]. Além de tornar a superfície do LDH mais hidrofóbica, o ânion cinamato e seus derivados possuem uma alta capacidade de absorver radiações UV, extremamente nocivas à saúde humana^[15].

O objetivo desta pesquisa foi sintetizar o LDH com razão de Mg:Al de 2:1 e ânion cinamato **LDH-c** e utilizá-lo na obtenção de nanocompósitos com PS através de processamento no estado fundido e avaliar a dispersão da argila na matriz polimérica e as propriedades térmicas, mecânicas e de absorção de UV dos nanocompósitos em relação ao polímero puro.

Experimental

Materiais

PS (GPPS, N2560) com índice de fluidez de 4,0 g/10 min e densidade de 1,05 g/cm³ (Innova S.A.), ácido *trans*-cinâmico (Sigma-Aldrich), carbonato de sódio anidro (Vetec Química Fina Ltda), hidróxido de sódio (Vetec Química Fina Ltda), nitrato de alumínio nonohidratado (Vetec Química Fina Ltda) e nitrato de magnésio hexahidratado (Vetec Química Fina Ltda).

Síntese da argila LDH-c e obtenção dos compósitos PS1, PS3 e PS5

A argila aniônica **LDH-c** com ânion cinamato (Mg:Al = 2:1) foi sintetizada pelo método de co-

precipitação^[15]. Nesta síntese, o ácido cinâmico (7,41 g, 50,0 mmol) foi dissolvido em uma solução aquosa de 0,2 mol/L NaOH (100 mL), sob agitação, à temperatura ambiente, resultando em uma solução de pH 9,0. Uma solução aquosa de sais (200 mL), composta por nitrato de alumínio (9,38 g, 25,0 mmol) e nitrato de magnésio (12,8 g, 50,0 mmol), foi lentamente adicionada, sob agitação vigorosa, à solução contendo ácido cinâmico e NaOH. O pH da mistura reacional foi mantido entre 8,5 e 9,0, pela adição simultânea de uma solução aquosa de 0,5 mol/L NaOH. O precipitado obtido permaneceu sob maturação à 70 °C por 24 h, sem agitação, a fim de promover a cristalização do **LDH-c**. O **LDH-c** obtido foi lavado em água destilada (5 x 20 mL) por centrifugação, seco à 50 °C por 30 h e moído, resultando num pó branco extremamente fino (7,71 g).

O PS e **LDH-c** foram secos à 60 °C por 24 h antes do processamento. Posteriormente, PS e **LDH-c** (1,0 (**PS1**), 3,0 (**PS3**) e 5,0% (**PS5**) em massa) foram pre-misturados e os compósitos foram obtidos em uma extrusora de rosca dupla co-rotacional Teck-Trill DCT-20 com L = 20 mm e L/D = 36, nas seguintes condições: Temperatura do barril = 200 °C, rotação das roscas = 300 rpm e taxa de alimentação = 6 kg/h. O material extrusado foi resfriado em água gelada, picotado, seco à 60 °C por 24 h e submetido à moldagem por injeção em uma injetora Arburg Allrounder 270S 400 170, nas condições descritas na Tabela 1, para obter-se os compósitos finais já sob a forma final recomendada para os ensaios mecânicos. Por razões de comparação, o PS também foi processado nas mesmas condições, sendo a amostra **PS**.

Caracterizações

As distâncias interplanares (*d*) do **LDH-c** e do **LDH-c** nos compósitos foram avaliadas por difração de raios X, DRX, usando um difratômetro Siemens-Bruker-AXS, modelo D5000, com ânodo de cobre e comprimento de onda no valor de 1,5406 Å. Acoplado ao difratômetro encontrou-se um monocromador de grafite, operando a 25 mA e 40 kV. Os padrões de difração foram obtidos para 2θ entre 1,5 e 40°, usando um passo constante de 0,02° para cada 2 s. As distâncias interplanares (*d*) foram calculadas a partir do pico (001), utilizando a equação de Bragg: $n\lambda = 2d\sin\theta$, onde *n* é a ordem de difração (*n* = 1), λ é o comprimento de onda do raio X, *d* é a distância interplanar média e θ é o ângulo incidente de difração em relação da superfície da amostra. As análises de espalhamento de raios X de baixo ângulo (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas/SP,

Tabela 1. Condições de moldagem por injeção.

Parâmetro	Valor
Perfil de temperaturas do barril	185-190-200-210-210 °C
Vazão de injeção	50 cm ³ /s
Comutação para recalque	95 vol.%
Pressão de recalque	500 bar
Tempo de recalque	7 s
Temperatura do molde	40 °C
Tempo de resfriamento	30 s
Força de fechamento	250 kN

Brasil), SAXS, foram realizadas em uma geometria de transmissão com $\lambda = 1,608 \text{ \AA}$, com tempo de exposição de 300 s e distância entre a amostra e o detector de 1581 mm. As curvas de SAXS foram normalizadas pela aproximação de Guinier^[16]. O período longo lamelar (L) foi obtido a partir do ângulo de espalhamento (θ) na intensidade máxima de espalhamento (q_{\max}), utilizando a equação $2L \sin \theta = n\lambda$, aonde λ é o comprimento de onda do raio X.

As análises termogravimétricas, TG, foram realizadas em um equipamento da marca TA Instruments 2050. Foi utilizada aproximadamente 20 mg de amostra, atmosfera de ar sintético e uma taxa de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, na faixa de aquecimento de 30 até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Os ensaios de calorimetria diferencial de varredura, DSC, foram efetuados em um equipamento TA Instruments, Q2000, sob atmosfera de nitrogênio e aproximadamente 15 mg de amostra. As amostras foram aquecidas de 30 a $230 \text{ }^\circ\text{C}$, em uma primeira varredura, a uma taxa de $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, seguida por uma isoterma nesta temperatura por 3 min. As amostras foram resfriadas até $40 \text{ }^\circ\text{C}$, a $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e novamente aquecidas até $230 \text{ }^\circ\text{C}$, novamente à taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Os espectros de UV-Visível foram obtidos no modo refletância em um espectrofotômetro Varian, Cary 100 Conc, no qual os espécimens para análise foram acondicionadas diretamente sobre o suporte das amostras e analisadas no intervalo de comprimento de onda entre 190-500 nm.

Para as análises de microscopia eletrônica de transmissão, MET, foi utilizado um microscópio Tecnai, G2 Spirit Twin, com voltagem de aceleração de 120 kV. As amostras utilizadas nesta análise apresentavam uma espessura de 50 nm e foram cortadas em um ultramicrotomo utilizando -80 e $-50 \text{ }^\circ\text{C}$, para a amostra e a faca, respectivamente. As seções ultrafinas foram transferidas para o suporte e cobertos com uma camada fina de carbono (espessura da camada: $\sim 4 \text{ nm}$; preparação: equipamento de evaporação a vácuo JEE-4C, Jeol).

Amostras do tipo haltere (ASTM D638: geometria tipo I do corpo de prova) foram utilizadas para os testes de tração uni-axial em uma máquina universal de ensaios Instron, modelo 5569, à velocidade travessa de $25 \text{ mm}/\text{min}$ e temperatura ambiente. Testes de flexão foram realizados em uma máquina universal de ensaios Emic, DL 3000, com corpos de prova retangulares medindo $122 \times 12 \times 3 \text{ mm}$, à velocidade de travessa de $1,3 \text{ mm}/\text{min}$, sob flexão de três pontos e com distância entre suportes de 50 mm, de acordo com a norma ASTM D790. A dureza das amostras foi avaliada em um durômetro Shore D-2, segundo a norma ASTM D2240. A resistência ao impacto Izod foi medida em um equipamento de impacto instrumentado CEAST, Resil Impactor, de acordo com a norma ASTM D 256, com um martelo de 2 J e velocidade de $3,46 \text{ m/s}$, em corpos de prova com entalhe padrão ($61 \times 12 \times 3 \text{ mm}$). Todos os corpos de prova para ensaios mecânicos foram previamente condicionados a $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa, por 40 h, antes da realização dos testes.

Resultados e Discussões

Análises de raios X

As análises por DRX do **LDH-c**, **PS** e dos compósitos **PS1**, **PS3** e **PS5** são exibidas na Figura 1. O padrão de difração para o **LDH-c** mostra um pico com intensidade máxima ao redor de $2\theta = 5,09^\circ$, correspondendo à distância interlamelar de 1,74 nm (Figura 1a). Considerando que a distância interlamelar do LDH-Mg₂Al com ânion CO₃²⁻ é de 0,76 nm^[17], isto significa que o ânion cinamato foi intercalado efetivamente nas galerias do LDH. A espessura das lamelas de LDH-Mg₂Al é igual a 0,48 nm e^[17], como consequência, o valor para o espaçamento lamelar (distância interlamelar – espessura da lamela de LDH-Mg₂Al) do **LDH-c** é 1,26 nm. De acordo com a literatura^[15], o comprimento máximo do ânion cinamato é de 1,07 nm, sendo inferior ao espaçamento lamelar (1,26 nm) obtida no **LDH-c**. Este aumento do espaçamento lamelar indica um tipo de ordenamento em bicamada do ânion cinamato nas galerias do **LDH-c** devido as interações $\pi-\pi$ dos anéis aromáticos e ligações duplas, como apresentado na Figura 2.

Com relação às misturas (Figura 1b), todos os materiais mostraram o padrão típico de PS amorfo com picos largos à $2\theta \sim 10,6^\circ$ e $2\theta \sim 19,4^\circ$ ^[18]. A Figura 1c mostra em mais detalhes a região 2θ de $2,5-7,5^\circ$ em qual pode ser observado um aumento da intensidade abaixo de $2\theta \sim 6^\circ$ para os compósitos, demonstrando a presença de domínios estruturais do **LDH-c**, o que se torna mais evidente quando aumenta a concentração do **LDH-c**. Essa informação leva a um bom indicio que não houve a delaminação completa (Figura 2).

As análises de SAXS foram realizadas para possibilitar um melhor entendimento do grau da intercalação do PS nas galerias do **LDH-c**. Os padrões de SAXS do **PS** e dos compósitos **PS1**, **PS3** e **PS5** são mostrados na Figura 3, demonstrando claramente a organização estrutural do **LDH-c**. A partir da equação $d = 2 \pi/q_{\max}$, foi possível calcular a distância interplanar (d) da argila nos compósitos. Os valores encontrados foram de aproximadamente 3,5 (**PS1**), 3,0 (**PS3**) e 3,0 nm (**PS5**), os quais são bem superiores ao valor de 1,7 nm obtido por DRX. Estes resultados evidenciam a formação de superestruturas cujas lamelas estão bem afastadas umas das outras, provavelmente devido à presença de polímero intercalado entre as lâminas da argila, sugerindo a formação de compósitos com estruturas intercaladas (Figura 2). Entretanto, as forças interfaciais entre a matriz polimérica e o **LDH-c** foram insuficientes para a delaminação do último.

Análises térmicas

A efetiva intercalação do ânion cinamato no **LDH-c** foi confirmado pela análise de DRX e a análise de TG do **LDH-c** mostrou uma perda de 50% em massa entre 210 e $500 \text{ }^\circ\text{C}$, referente a decomposição do ânion cinamato.

Os resultados referentes às análises de comportamento térmico do **PS** e os compósitos estão sumarizados na Tabela 2. As análises de TG não evidenciam nenhuma mudança significativa na temperatura de degradação

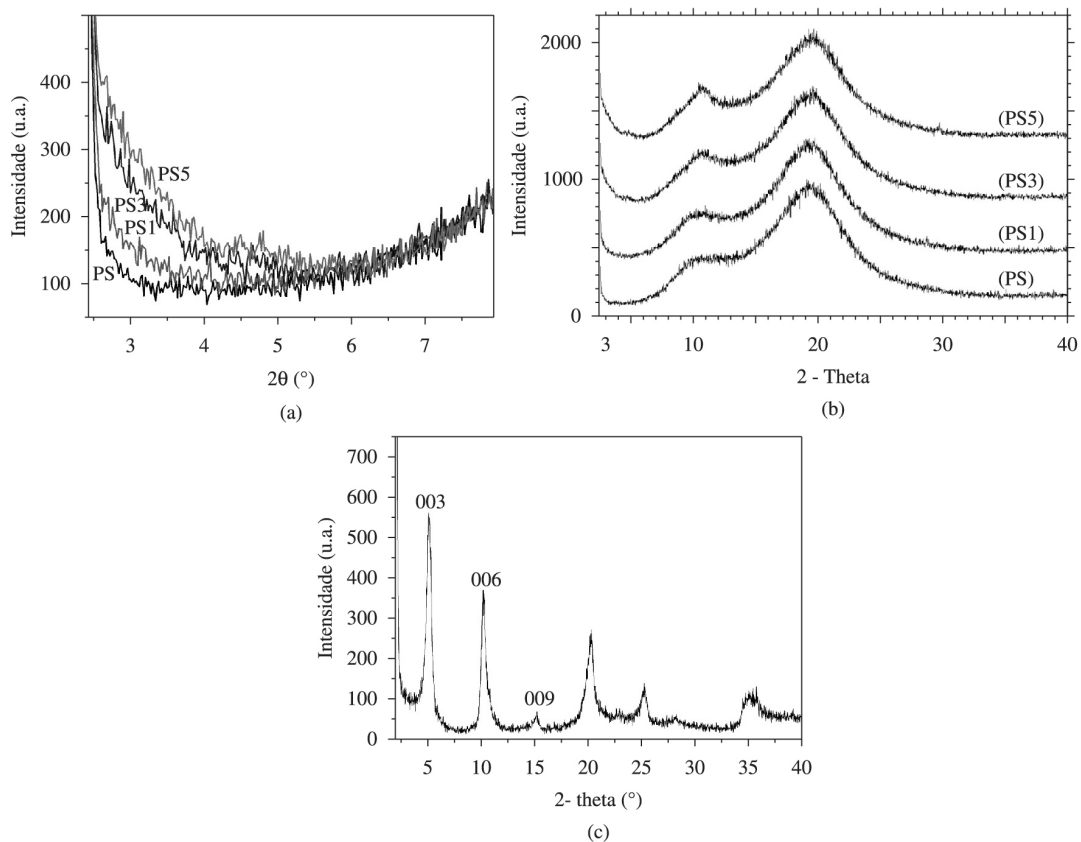


Figura 1. Padrões de DRX: (a) LDH-c, e (b,c) PS, PS1, PS3 e PS5.

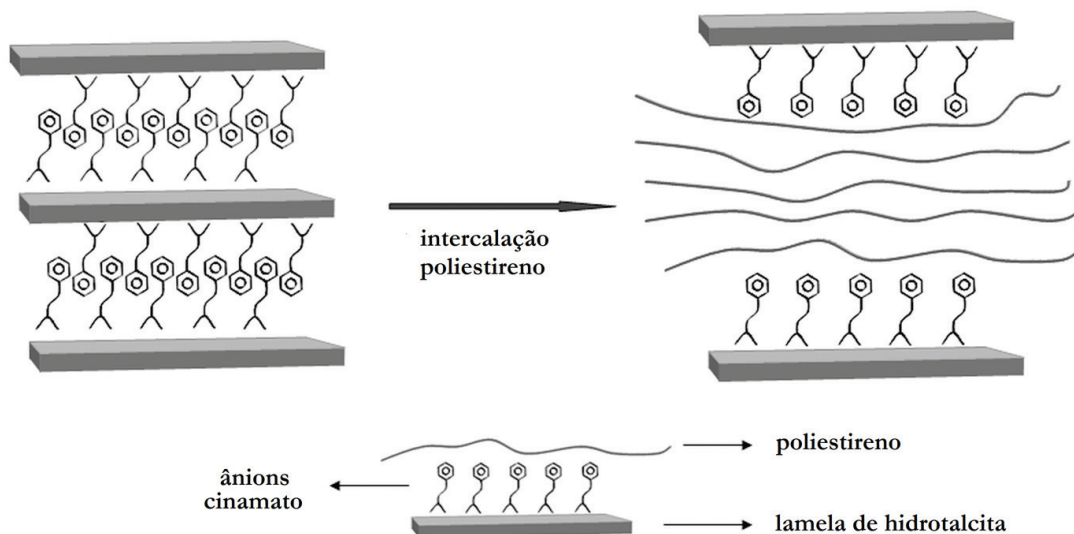


Figura 2. Representação genérica da bicamada do cinamato nas galerias do LDH-c e a intercalação do PS.

oxidativa para os compósitos, sugerindo que a adição do LDH-c não influenciou a resistência à termo-oxidação do PS.

Os resultados de DSC e DMA (Tabela 2) mostraram que a inclusão do LDH-c não influenciou significativamente a transição vítrea do PS, indicando uma baixa afinidade entre o LDH-c e o polímero.

Análise morfológica

Os compósitos foram caracterizados por MET para avaliar a dispersão do LDH-c na matriz polimérica. As micrografias obtidas estão apresentadas na Figura 4 e, de modo geral, observam-se microtactóides do LDH-c com um baixo grau de dispersão. Assim, nas condições de processamento aplicadas, as interações interfaciais

entre o PS e a argila foram aparentemente insuficientes para promover uma completa intercalação e delaminação. Um melhor grau de dispersão/delaminação poderia ser alcançado através de um procedimento de aperfeiçoamento da metodologia de síntese dos compósitos.

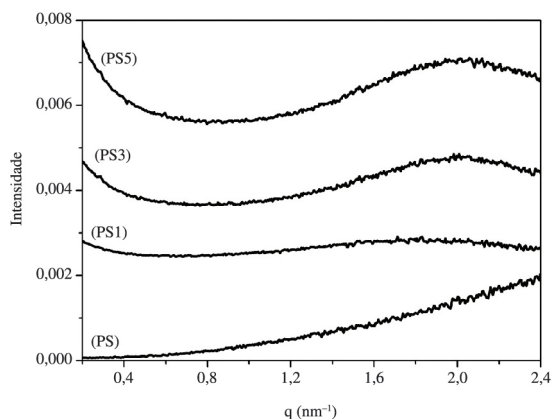


Figura 3. Padrões de SAXS do PS e dos compósitos PS1, PS3 e PS5.

Tabela 2. Propriedades térmicas do PS, PS1, PS3 e PS5.

Amostra	T _{0,1} (°C) ^a	T _{0,5} (°C) ^b	T _g (°C) ^c	T _g (°C) ^d
PS	375	410	95	101
PS1	370	411	97	102
PS3	372	412	96	102
PS5	371	413	96	102

^aTemperatura de decomposição a 10% de perda de massa determinada por TGA sob atmosfera oxidante. ^bTemperatura de decomposição a 50% de perda de massa determinada por TGA sob atmosfera oxidante. ^cTemperatura de transição vítrea determinada por DSC. ^dTemperatura de transição vítrea determinada por DMA.

Propriedades mecânicas

Os resultados dos ensaios mecânicos de flexão, tração, impacto e dureza do PS e seus compósitos são apresentados na Tabela 3. A mistura no estado fundido do PS com o LDH-c não afetou de forma significativa as propriedades mecânicas da matriz polimérica, podendo ser atribuído à baixa interação interfacial e baixa dispersão do LDH-c. De acordo com a diminuição da elongação à quebra dos compósitos PS3 e PS5, os mesmos são mais frágeis do que o PS puro, provavelmente devido à presença de microtactóides não homogêaneamente distribuídos na matriz polimérica, causando o fenômeno de estresse induzido.

Absorção de luz UV-Vis

O uso do cinamato como modificador orgânico para o LDH-c foi planejado para obter nanocompósitos de PS multifuncionais, considerando, por exemplo, a sua excelente capacidade de absorver radiação UV. Os espectros de absorção de UV-Visível do PS e dos compósitos são apresentados na Figura 5. Análises dos espectros de absorção de UV-Visível mostraram que esses materiais são capazes de absorver radiação UV nas faixas de UV-B (280-320 nm) e UV-C (200-280 nm). A absorção da radiação UV aumentou com a elevação da concentração do LDH-c, demonstrando que estes materiais podem ser utilizados como filtros de radiações UV nocivas à saúde humana.

Conclusões

O presente trabalho apresentou a preparação de compósitos com o LDH-c por meio de mistura no estado fundido em extrusora de rosca dupla seguido de

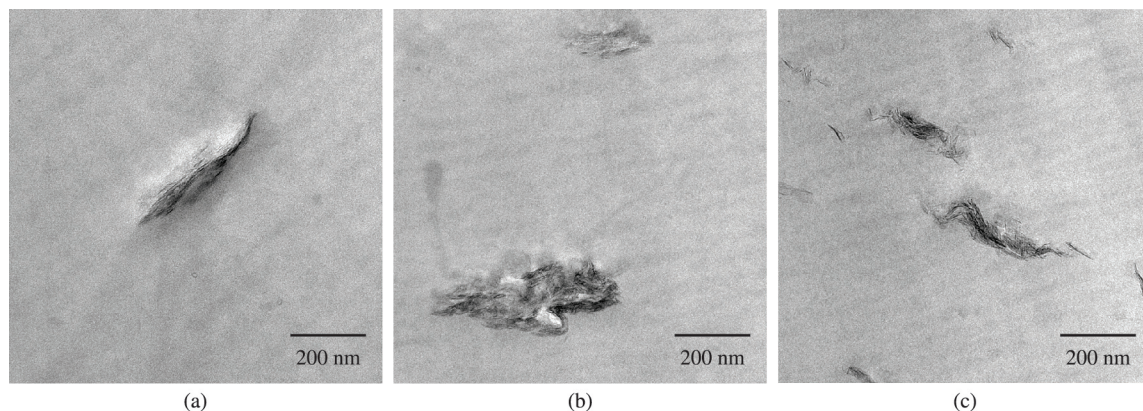


Figura 4. Micrografias de MET dos compósitos PS1 (a), PS3 (b) e PS5 (c): Barra de escala = 200 nm.

Tabela 3. Propriedades mecânicas do PS, PS1, PS3 e PS5.

Amostra	Testes de Tração		Testes de Flexão	Resistência ao Impacto	Dureza
	Resistência à Tração (MPa)	Elongação à Quebra (%)	Módulo de Flexão (MPa)	Izod Entalhado (J/m)	Shore D-2
OS	39,9 ± 0,5	2,4 ± 0,1	4093 ± 102	18,7 ± 1,9	38 ± 3
PS1	39,9 ± 0,9	2,6 ± 0,1	3856 ± 146	18,0 ± 0,6	34 ± 3
PS3	39,8 ± 0,6	1,9 ± 0,1	3969 ± 203	18,4 ± 1,1	34 ± 2
PS5	39,1 ± 0,1	1,9 ± 0,2	4032 ± 186	18,4 ± 0,6	33 ± 2

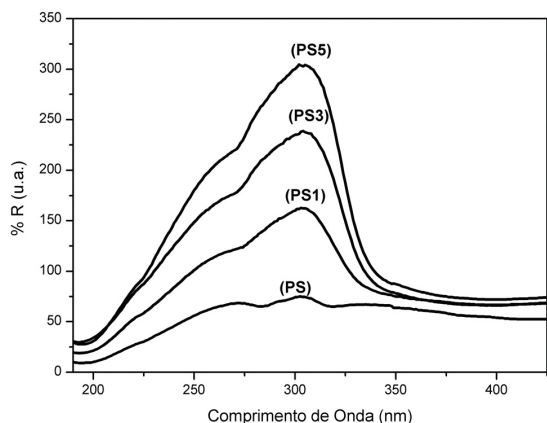


Figura 5. Espectros de UV do PS e dos compósitos PS1, PS3 e PS5.

moldagem por injeção, processos atrativos do ponto de vista econômico e ambiental (não gera resíduos e nem requer o uso de solventes), e de larga disponibilidade no setor industrial. A rota de processamento utilizada, no entanto, originou um material com grau de dispersão inadequada da carga na matriz polimérica, revelando a presença de microtactóides e microestruturas intercaladas. A adição do **LDH-c** aumentou ligeiramente a resistência à degradação termo-oxidativa do polímero. Os compósitos apresentaram propriedades mecânicas (flexão, tração, impacto e dureza) de modo geral similares ao do PS puro. No entanto, os compósitos de PS/**LDH-c** mostraram-se capazes de absorver radiação UV, podendo ser usados para filtrar radiações nocivas à saúde humana.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelas análises de SAXS, ao CNPq e à FAPERGS pelo suporte financeiro e a Innova S.A. pelo PS.

Referências Bibliográficas

1. Paul, D. R. & Robenson, L. M. - *Polymer*, **49**, p.3187 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.04.017>
2. Pavlidou, S. & Papaspyrides, C. D. - *Prog. Polym. Sci.*, **33**, p.1119 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.07.008>

3. Chin, I. J.; Thurn-Albrechta, T.; Kima, H.-C.; Russella, T. P. & Wang, J. - *Polymer*, **42**, p.5947 (2001). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00898-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00898-3)
4. Kim, G. M.; Leeb, D.-H.; Hoffmann, B.; Kressler, J. & Stöppelmann, G. - *Polymer*, **42**, p.1095 (2001). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00468-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00468-7)
5. Maji, P. K.; Guchhait, P. K. & Bhowmick, A. K. - *J. Mater. Sci.*, **44**, p.5861 (2009). <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-009-3827-7>
6. Leroux, F. & Taviot-Gueho, C. - *J. Mater. Chem.*, **15**, p.3628 (2005). <http://dx.doi.org/10.1039/b505014f>
7. Evans, D. G. & Duan, X. - *Chem. Commun.*, p.485 (2006). PMID:16432560. <http://dx.doi.org/10.1039/b510313b>
8. Yoon, K. B.; Hwang, Y. Y.; Noh, S. K. & Lee, D. H. - *Polym. J.*, **40**, p.50 (2008). <http://dx.doi.org/10.1295/polymj.PJ2007047>
9. Prevot, V.; Forano, C. & Besse, J. P. - *Appl. Clay Sci.*, **18**, p.3 (2001).
10. You, Y.; Zhao, H. & Vance, G. F. - *J. Mater. Chem.*, **12**, p.907 (2002). <http://dx.doi.org/10.1039/b106811c>
11. Khan, A. I. & O'Hare, D. - *J. Mater. Chem.*, **12**, p.3191 (2002). <http://dx.doi.org/10.1039/b204076j>
12. Carlino, S. - *Solid State Ionic.*, **98**, p.73 (1997). [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)00619-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(96)00619-4)
13. Costantino, U.; Nocchetti, M.; Sisani, M. & Vivani, R. - *Z. Kristallogr.*, **224**, p.273 (2009). <http://dx.doi.org/10.1524/zkri.2009.1153>
14. Perioli, L.; Nocchetti, M.; Ambrogia, V.; Latterinib, L.; Rossia, C. & Costantino, U. - *Micropor. Mesopor. Mater.*, **107**, p.180 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.02.021>
15. Sun, W. L.; He, Q. L. & Luo, Y. - *Mater. Lett.*, **61**, p.1881 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2006.07.148>
16. Denardin, E. L. G. - "*Rearranjo estrutural de PET durante compressão plana*", Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil (2004).
17. Costa, F. R.; Leuteritz, A.; Wagenknecht, U.; Jehnichen, D.; Haussler, L. & Heinrich, G. - *Appl. Clay Sci.*, **38**, p.153 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2007.03.006>
18. Steinmetz, D. R. - "*Texture evolution in processing of polystyrene clay nanocomposites*", PhD thesis, Drexel University, EUA (2007).

Enviado: 06/06/12
Recebido: 22/01/13
Aceito: 13/02/13