

Morfologia de Nanocompósitos de Polietileno e Poliamida-6 Contendo Argila Nacional

Renata Barbosa, Edcleide M. Araújo, Larissa F. Maia, Osanildo D. Pereira, Tomás J. A. de Melo
Departamento de Engenharia de Materiais, UFCG

Edson N. Ito
Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar

Resumo: Nanocompósitos de polietileno de alta densidade e poliamida-6 com argila bentonita nacional foram preparados por meio do processo de intercalação por fusão. Para a modificação da argila foram utilizados tipos diferentes de sais quaternários de amônio visando sintetizar as argilas organofílicas. As argilas não modificada e modificada com os sais foram incorporadas nas matrizes poliméricas, sendo que foram utilizados procedimentos diferentes para a modificação das argilas: para os nanocompósitos de polietileno, a argila foi preparada com quatro sais quaternários de amônio e para os nanocompósitos de poliamida-6 foi utilizado um único tipo de sal quaternário de amônio, variando-se seus teores para a organofilização da argila. O objetivo desse trabalho foi obter nanocompósitos de polietileno e poliamida-6 e caracterizá-los por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e por difração de raios X (DRX). Os resultados indicaram que os sistemas polietileno/argila organofílica apresentaram estruturas de nanocompósitos intercalados e/ou parcialmente esfoliados. Já os sistemas poliamida-6/argila organofílica apresentaram uma morfologia esfoliada com uma predominância de partículas de argilas dispersas na matriz.

Palavras-chave: *Nanocompósitos, argila organofílica, morfologia, polietileno, poliamida-6.*

Morphology Study of Polyethylene and Nylon 6 Nanocomposites Containing National Clay

Abstract: High density polyethylene and nylon 6 nanocomposites with national bentonite clay were prepared with the melt intercalation technique. Different quaternary ammonium salts were used to obtain the organoclays. The unmodified and modified clays with the salts were incorporated in the polymer matrices and different procedures were used for the modification of clays: for the polyethylene nanocomposites, the clay was prepared with four quaternary ammonium salts and for the nylon 6 nanocomposites only one type of quaternary ammonium salt was used, which had its contents varied in the organophilization of the clay. The objective of this work was to obtain polyethylene and nylon 6 nanocomposites. They were characterized by transmission electron microscopy (TEM) and by X-ray diffraction (XRD). The results indicated that the polyethylene/organoclay systems presented structures of intercalated nanocomposites and/or partially exfoliated. The nylon 6/organoclay systems presented an exfoliated morphology with clay particles dispersed in the matrix.

Keywords: *Nanocomposites, organoclay, morphology, polyethylene, nylon 6.*

Introdução

Devido à grande necessidade de materiais modernos de engenharia e ao fato dos polímeros puros não apresentarem o comportamento ou as propriedades necessárias para determinadas funções, novos materiais começaram a ser estudados^[1]. Recentemente, muita atenção vem sendo dada aos nanocompósitos poliméricos; especialmente aos nanocompósitos desenvolvidos com silicatos em camada, que representam uma alternativa aos compósitos desenvolvidos com cargas convencionais. A adição de níveis míni-

mos (<10%) de argilas organofílicas melhora as propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e estabilidade dimensional dos nanocompósitos^[2-4]. Essa nova classe de materiais é definida por Komarneni (1992)^[5], em sua ampla revisão sobre o assunto, como sendo nanocompósitos contendo mais de uma fase sólida (amorfa, semicristalina, cristalina ou combinações delas) e apresentando pelo menos uma com dimensão em tamanho nanométrico.

Para obter argilas compatíveis com as matrizes poliméricas, as mesmas devem ser transformadas em organofílicas. Geralmente, isto pode ser feito através de

Autor para correspondência: Edcleide M. Araújo, Departamento de Engenharia de Materiais, UFCG, Rua Aprígio Veloso 882 - Bodocongó, CEP: 58109-970, Campina Grande, PB. E-mail: edcleide@dema.ufcg.edu.br

reação de troca-iônica dos cátions trocáveis, presentes na superfície e no espaço interlamelar dos argilominerais, por cátions surfactantes do tipo alquilamônio primário, secundário, terciário ou quaternário^[6,7]. Quando as argilas organofílicas são incorporadas ao polímero, o caráter de reforço que as partículas da argila exercem deve-se às restrições da mobilidade das cadeias poliméricas em contato com as partículas da argila. Desta forma, a melhoria nas propriedades nos nanocompósitos tais como: resistência à tração, compressão, fratura e os aumentos do módulo de Young têm sido relacionados com a dispersão; o grau de delaminação; o fator de forma da argila; e as interações interfaciais polímero-argila^[8]. As propriedades térmicas, óticas, de inflamabilidade e de resistência a solventes também são melhoradas pela incorporação da argila ao polímero. A maior estabilidade térmica está relacionada com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito devido à barreira formada pelas partículas da argila. Assim, sem o oxigênio, principal fator na deteriorização do polímero, o nanocompósito é mais resistente à degradação oxidativa^[9].

Devido à ausência de estudos envolvendo a produção de nanocompósitos de matrizes poliméricas com argilas esmectíticas montmorilonita (MMT) provenientes das jazidas brasileiras, surge à idéia de se estudar e produzir nanocompósitos com argila proveniente dessas jazidas. O estado da Paraíba concentra a maior parte com aproximadamente 62% das reservas nacionais, em segundo lugar o estado de São Paulo com 28% e os 10% restantes nos estados da Bahia, Minas Gerais e Paraná. Além da vantagem dessa abundância de argilas esmectíticas no Brasil, a transformação destas em argila organofílica, por meio de tratamentos de superfície com sais quaternários de amônio, é um procedimento simples. Além disso, os diferentes tipos de sais quaternários escolhidos para realizar o tratamento das argilas neste projeto estão disponíveis comercialmente e não foram objetos de estudo para este fim^[10]. Este trabalho tem como objetivo obter argilas organofílicas utilizando sais quaternários de amônio e produzir nanocompósitos, a partir das argilas modificadas, com as matrizes poliméricas de polietileno de alta densidade (PEAD) e poliamida-6. Os nanocompósitos foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X.

Experimental

As matrizes poliméricas empregadas neste estudo foi o polietileno de alta densidade (JV-060U) (PE), fornecido em grânulos pela BRASKEM/BA e a poliamida-6 (PA6) (Technyl C216), fornecida em grânulos pela Rhodia/SP. A argila utilizada foi a montmorilonita (MMT), BRASGEL PA (sódica ativada), passada em peneira ABNT n.º. 200 (D = 0,074mm), de cor creme, fornecida pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN), localizada na cidade de Campina Grande – PB. A capacidade de troca de cátions (CTC) é de 90 meq/100g. Para tornar a argila compatível com o polímero, os íons de sódio presentes entre as lamelas da argila são trocados por

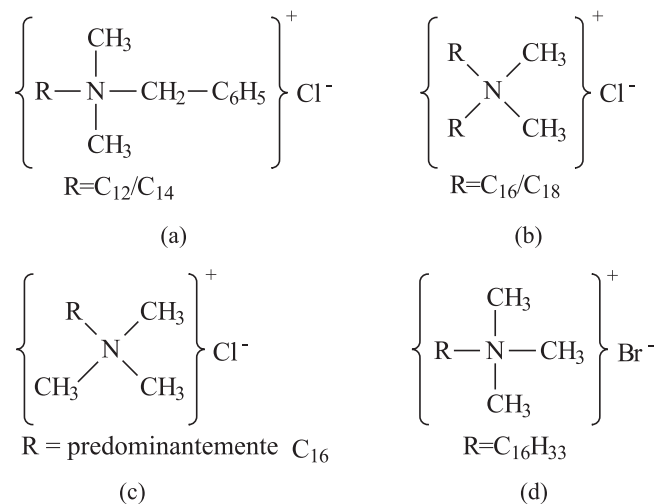


Figura 1. Estrutura molecular dos sais quaternários de amônio: (a) Dodigen, (b) Praepagen, (c) Genamin e (d) Cetremide.

ion de amônio para produzir a argila organofílica. Essa troca foi realizada na presença de quatro sais quaternários de amônio distintos: o Dodigen[®] (cloreto de alquila dimetil benzil amônio – Figura 1a), o Praepagen[®] (cloreto de estearil dimetil amônio – Figura 1b) e o Genamin[®] (cloreto de cetil trimetil amônio – Figura 1c), fornecidos pela Clariant/PE e o Cetremide[®] (brometo de cetil trimetil amônio – Figura 1d), produzido pela VETEC/SP.

Para a obtenção das argilas organofílicas foram realizados tratamentos distintos de acordo com cada tipo de sal quaternário e baseando-se na capacidade de troca de cátions (CTC) da argila^[10-12]. A preparação da argila organofílica tratada com o sal Dodigen, Praepagen e Genamin é similar. Foram preparadas dispersões contendo 768mL de água destilada e 32g de argila sendo que a argila foi adicionada aos poucos com agitação mecânica concomitante. Uma solução contendo 20ml de água destilada e 20,4g do sal quaternário de amônio foi adicionada posteriormente na dispersão. Em seguida, os recipientes foram fechados e mantidos à temperatura ambiente por 24 horas. Após esse tempo, o material obtido foi filtrado, lavado com água destilada e secado em estufa a 60 °C ± 5 °C, por um período de 48 horas. Por fim, os aglomerados secos foram desagregados com o auxílio de almofariz até a obtenção de materiais pulverulentos, os quais foram passados em peneira ABNT n.º. 200 (D = 0,074mm) para serem posteriormente caracterizados. Para a obtenção das argilas organofílicas utilizando o sal Cetremide, foram preparadas dispersões contendo 1600mL de água destilada para 32g de argila. Inicialmente, um Becker contendo água destilada foi aquecido com temperatura controlada, 80 ± 5 °C. Em seguida, a argila e o Cetremide (9,8g) foram adicionados. O mesmo procedimento de filtração, desaglomeração e classificação granulométrica descrito anteriormente foi adotado. Em artigo recentemente publicado, Araújo et al.^[12] descrevem essa metodologia com maiores detalhes.

Para a produção dos nanocompósitos de PE foi utilizada uma composição de 3% em peso de argila modificada com os quatro sais quaternários de amônio, a fim de avaliar a eficiência

da organofilização desses sais. Para a produção dos nanocompósitos de PA6 foi utilizada uma composição de 2% em peso de argila modificada com o sal quaternário de amônio Cetremide, sendo que diferentes teores de argila: sal do tipo 1:1, 1:1,5 e 1:2,0 (de acordo com a CTC da argila) foram utilizados com o intuito de avaliar a influência do teor de sal na organofilização da argila.

A argila foi incorporada nas matrizes poliméricas em uma extrusora de rosca dupla contra-rotativa, acoplada a um Reômetro de Torque da Haake Blucher 90. As condições de processamento utilizadas na extrusora foram: 170-200 °C e 60rpm, para os nanocompósitos de PE e 220-240 °C e 60rpm, para os nanocompósitos de PA6. O material extrudado foi granulado e em seguida moldado por injeção em Injetora, modelo Fluidmec, de acordo com a condição de processamento de cada matriz. Os materiais contendo PA6 foram secados em estufa a vácuo a 80 °C por 24 horas, antes de cada etapa de processamento.

Difração de raios X (DRX): As análises de DRX foram conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação K α do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30mA, varredura entre 2 θ de 2 a 30° e velocidade de varredura de 2°/min. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFMG. A difração de raios X foi utilizada para determinar a ocorrência da intercalação/esfoliação das camadas da argila após incorporação ao polímero, visando-se identificar o tipo de nanocompósito formado.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET): O microscópio eletrônico de transmissão utilizado foi o da marca PHILIPS CM 120, pertencente ao DEMA/UFSCar operando a uma voltagem de aceleração de 120kV. As amostras foram retiradas do centro do corpo de prova de impacto e preparadas através da redução de área pelo procedimento do “trimming”, em forma trapezoidal com uma área de aproximadamente 0,5mm². Os cortes das amostras foram realizados em um ultramicrotomo da marca RMC modelo MT-7000 usando-se uma faca de diamante da marca Diatome tipo Cryohisto 45°, em condições criogênicas. Estatisticamente as análises de microscopia foram realizadas em várias amostras e feita varredura em uma região que representa qualitativamente a morfologia desenvolvida.

Resultados e Discussão

Os resultados de DRX da argila Brasgel PA (MMT) e modificada (OMMT) com os sais cetremide (C-OMMT), dodigen (D-OMMT), genamin (G-OMMT) e praepagen (P-OMMT) estão apresentados na Figura 2. Para a argila não modificada (MMT), verificou-se o espaçamento basal d_{001} de 12,5 Å; de 20,4 Å para a argila tratada com sal Cetremide; de 20,7 Å para a argila tratada com o sal Dodigen; de 21,4 Å para a argila tratada com sal Genamin; enquanto que para a argila tratada com o sal Praepagen observam-se distâncias entre planos (d_{001}) em 29,2 Å e 18,5 Å correspondentes à intercalação e outra distância em 12,5 Å possivelmente devi-

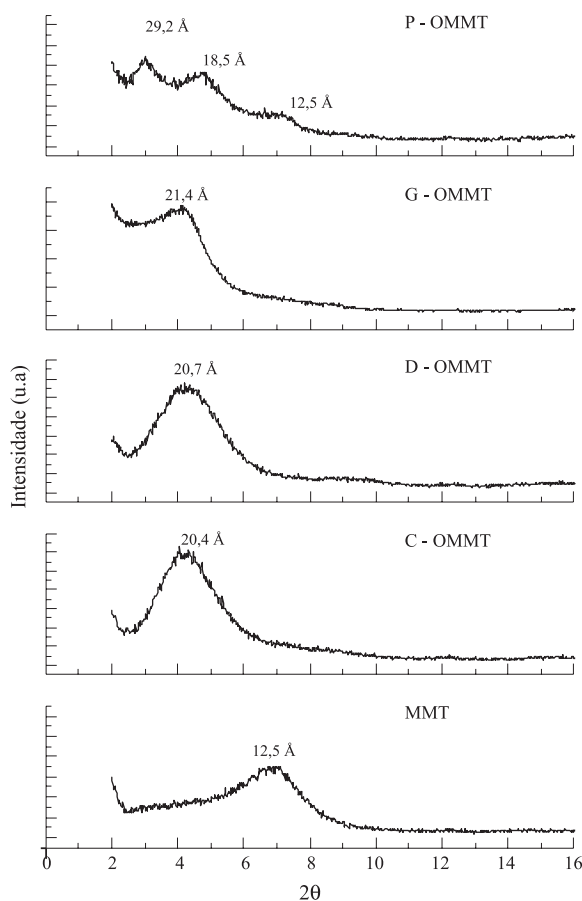


Figura 2. Difratogramas da argila montmorilonita e da argila organofilizada com os sais cetremide, dodigen, genamin e praepagen.

do a alguma quantidade de argila não intercalada e que permaneceu, portanto na mesma posição da MMT. De acordo com Laba citado por Souza (2005)^[13], a presença de sais quaternários de amônio intercalados entre as camadas de silicatos do tipo bentonita sódica em geral causa um deslocamento de pico para ângulos menores e um aumento na distância interlamelar basal que pode passar de valores entre 12 a 16 Å para valores situados entre 20 a 40 Å. Os valores de d_{001} vão depender do comprimento da molécula orgânica e do grau de inclinação que a mesma apresenta no plano do argilomineral. Em um outro estudo^[14], os autores revelam que a morfologia e as propriedades mecânicas dos nanocompósitos, em geral, são resultados da alteração do comprimento da cadeia dos sais orgânicos ou do número dos grupos alquila ligados ao nitrogênio desses sais. Pode ser observado que o teor adicionado de sal Praepagen foi 20,4g e que o mesmo apresenta duas cadeias carbônicas (ver Figura 1). Provavelmente, as quantidades de sal aliadas à estrutura química desse sal contribuíram para aumentar a distância interplanar basal da argila. Portanto, os resultados indicam uma intercalação dos íons de amônio para todos os sais estudados dentro das camadas de silicato e expansão do espaçamento basal d_{001} , isto é, a argila montmorilonita Brasgel PA utilizada apresentou deslocamentos do ângulo de 2 θ quando ela foi organofilizada com os diferentes sais o que evidencia a eficiência do tratamento de superfície da argila.

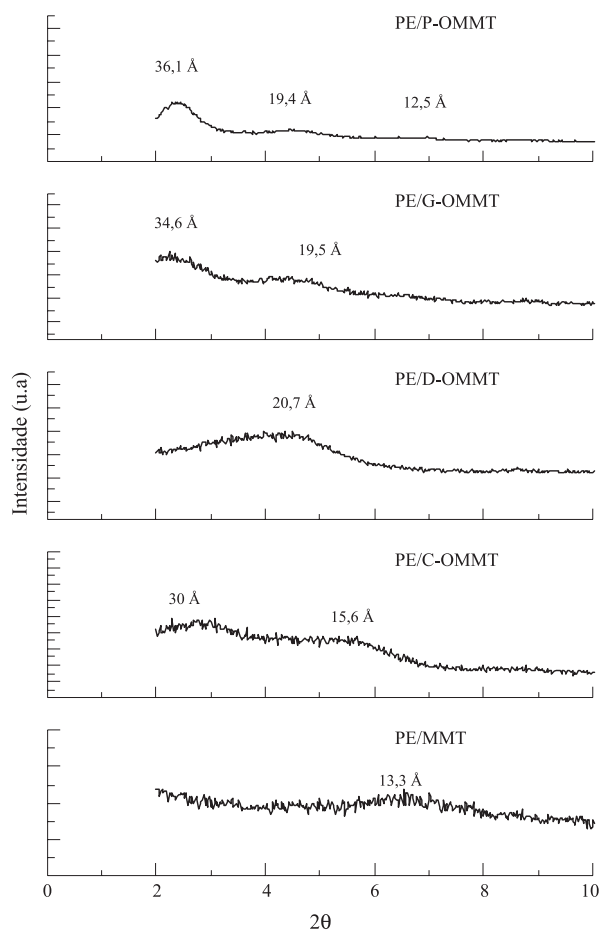


Figura 3. Difratogramas dos sistemas PE com 3% de argila montmorilonita e argila organofílica.

Para verificar se houve a formação de nanocompósitos PE/MMT, os sistemas com 3% em peso de argila foram analisados por DRX e por MET. Essas são ferramentas essenciais para avaliar a estrutura de nanocompósitos. A Figura 3 apresenta os difratogramas de PE/MMT e PE com argila modificada com os quatro sais. Observa-se que o sistema PE/MMT apresenta um pico correspondente à distância basal ($d_{001} = 13,3 \text{ \AA}$) que é próximo da posição do pico obtido para a argila não modificada, $d_{001} = 12,5 \text{ \AA}$ (Figura 2), evidenciando um pequeno aumento da distância basal entre planos (d_{001}), ou seja, pode ter acontecido uma pequena intercalação das cadeias do PE entre as camadas da argila. Por outro lado, o sistema PE/C-OMMT apresentou um aumento da distância para 30 \AA , correspondente à intercalação de um número maior das moléculas do polietileno nas camadas da argila modificada. Um segundo ombro aparece correspondendo à distância $15,6 \text{ \AA}$ que pode indicar que uma pequena parte das camadas da argila organofílica não foi intercalada pelas moléculas do PE. Difratogramas semelhantes, com a presença de um ombro e de um pico correspondente à argila organofílica, foi obtido por Zanetti et al. [15] em seu estudo com nanocompósito PE/EVA/argila organofílica. A presença do ombro foi atribuída pelos autores ao aumento da distância basal devido à intercalação do polímero; e o pico foi atribuído à manutenção da regularidade do espaçamento interlamelar

de algumas camadas da argila organofílica. Os autores também sugerem que o segundo pico ou ombro pode ser atribuído à distância d_{002} que é um plano paralelo ao d_{001} . Entretanto, ambas as sugestões permanecem como hipóteses. Dos resultados obtidos por DRX, pode-se argumentar que o sistema PE/C-OMMT apresenta uma morfologia de nanocompósito intercalado. O sistema PE/D-OMMT mostra que a distância basal permanece na mesma posição (2θ) da argila organofílica ($20,7 \text{ \AA}$). Em princípio, não houve intercalação do polímero, mas a ocorrência de alargamento do pico em direção a 2θ , indica que provavelmente tenha havido intercalação parcial. O sistema PE/G-OMMT apresenta um aumento da distância para $34,6 \text{ \AA}$, correspondente à intercalação das moléculas do polietileno nas camadas da argila modificada. Um segundo ombro aparece correspondendo à distância $19,5 \text{ \AA}$ que pode indicar que uma pequena parte das camadas da argila organofílica não foi intercalada pelas moléculas do PE, conforme discutido para o sistema PE/C-OMMT. É interessante notar que os nanocompósitos de PE com os sais Cetremide e Genamin apresentam deslocamentos no ângulo 2θ e distâncias basais semelhantes. Isso pode ser devido à similaridade de suas estruturas moleculares (ver Figura 1), que se diferenciam apenas no ânion (um tem bromo e o outro tem cloro, respectivamente). O sistema PE/P-OMMT apresenta um aumento da distância para $36,1 \text{ \AA}$, correspondente à intercalação das moléculas do polietileno entre as camadas da argila modificada. Um segundo ombro aparece correspondendo à distância $19,4 \text{ \AA}$, conforme mencionado e discutido para os sistemas PE/C-OMMT e PE/G-OMMT.

A Figura 4 apresenta as fotomicrografias obtidas por MET dos sistemas mencionados anteriormente: (a) PE/MMT, (b) PE/C-OMMT, (c) PE/D-OMMT, (d) PE/G-OMMT e (e) PE/P-OMMT com 3% em peso de argila. As análises morfológicas para todos os sistemas confirmam o comportamento obtido por difração de raios X que é constituído de partículas com lamelas intercaladas distribuídas na matriz polimérica, com grandes aglomerados e bem espaçadas. O sistema PE/P-OMMT (Figura 4(e)) exibe uma morfologia intercalada, com predominância de partículas de argilas dispersas na matriz polimérica e aparentemente menores do que aquelas dos outros sistemas. Provavelmente, pode ser um indicativo de uma esfoliação parcial.

As Figuras 5 e 6 mostram os difratogramas da argila modificada com os conteúdos diferentes do sal quaternário de amônio Cetremide e dos nanocompósitos de poliamida-6 com 2% em peso de argila, respectivamente. A argila foi modificada com o sal Cetremide nos teores 1:1, 1:1,5 e 1:2,0. Pode ser observado na Figura 5, comparando-se com a argila não modificada (MMT) da Figura 2 que a presença do sal causa um deslocamento de pico (d_{001}) para ângulos menores, com distâncias de 20 e 36 \AA evidenciando uma expansão nas camadas da argila o que conseqüentemente favorece à entrada das cadeias do polímero. O aumento do teor de sal não parece favorecer ao aumento do espaçamento basal. Pode ser verificado que os picos aparecem nos mesmos ângulos, independentemente do teor de sal. Para o sistema PA6/MMT (Figura 6) pode ser observado um ombro em aproximadamente $2\theta = 5,0^\circ$ com

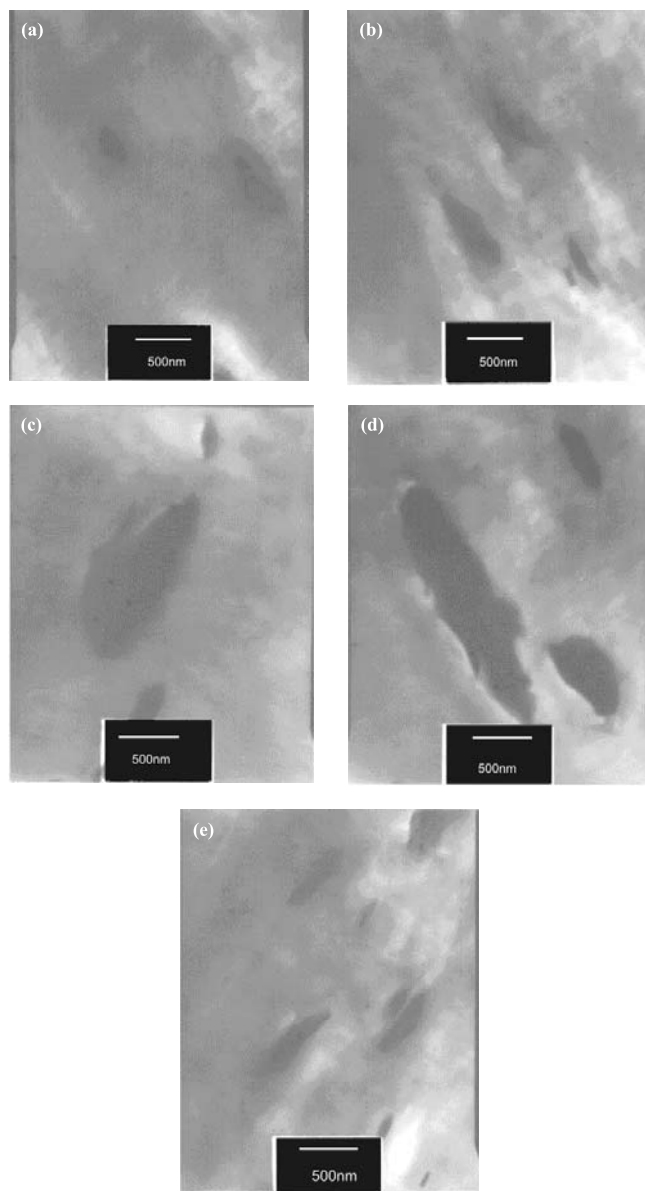


Figura 4. Fotomicrografias dos sistemas PE com 3% em peso de argila: (a) PE/MMT, (b) PE/C-OMMT, (c) PE/D-OMMT, (d) PE/G-OMMT e (e) PE/P-OMMT.

distância interplanar basal, $d_{001} = 17,6 \text{ \AA}$, evidenciando um pequeno aumento da distância basal entre os planos da argila não modificada ou seja, pode ter acontecido uma pequena intercalação das cadeias da PA6 entre as camadas da argila. Para os sistemas com argila modificada com o sal Cetremide (C-OMMT), independentemente do teor de sal, pode ser verificado um desaparecimento do pico basal (d_{001}), provavelmente devido a um maior espaçamento entre as cadeias da argila e/ou devido ao nanocompósito não apresentar mais ordem alguma. Esse resultado pode evidenciar que houve delaminação/esfoliação das camadas da argila na matriz polimérica e será confirmado por microscopia eletrônica de transmissão.

A Figura 7 mostra as fotomicrografias dos sistemas: (a) PA6/MMT, (b) PA6/C-OMMT, (c) PA6/(1,5)C-OMMT e (d) PA6/(2,0)C-OMMT com 2% em peso de argila. A Figura 7(a) mostra uma morfologia composta de aglomerados de partículas de

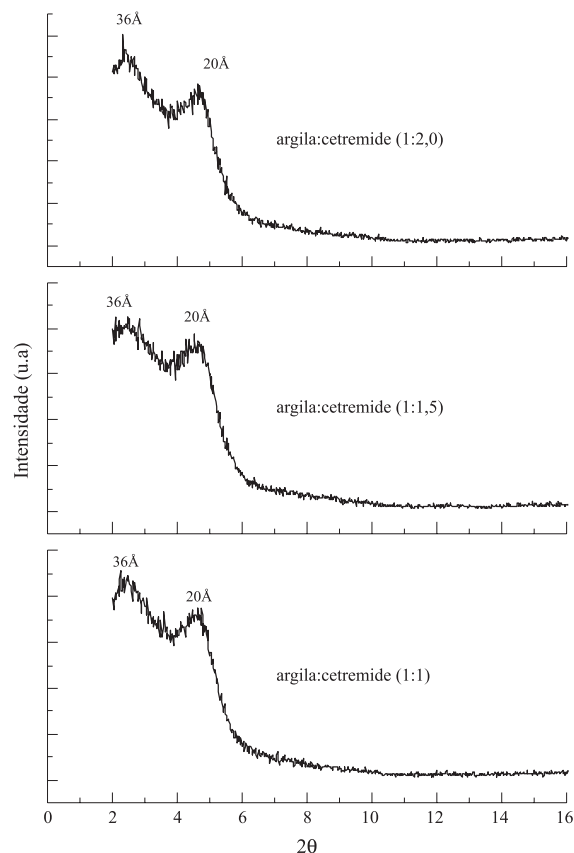


Figura 5. Difratogramas da argila montmorilonita modificada com os teores diferentes do sal quaternário Cetremide nos teores 1:1, 1:1,5 e 1:2,0

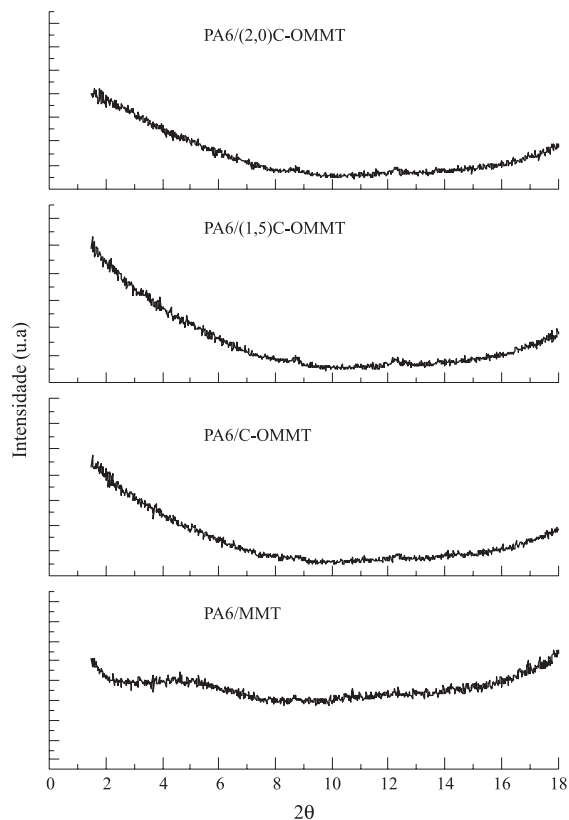


Figura 6. Difratogramas dos sistemas de poliamida-6 com 2% de argila montmorilonita e argila organofílica com teores diferentes de sal Cetremide.

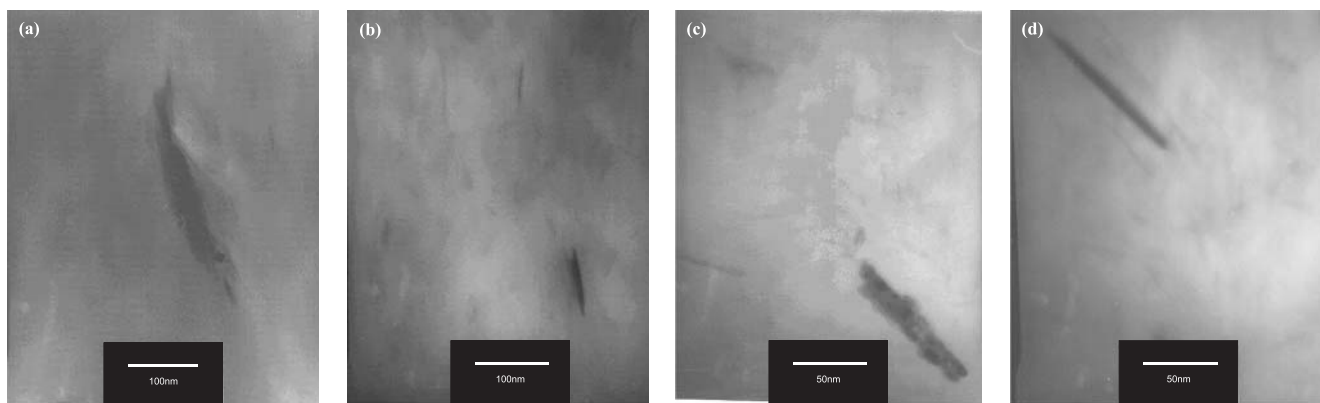


Figura 7. Fotomicrografias dos sistemas poliamida-6 com 2% em peso de argila: (a) PA6/MMT, (b) PA6/C-OMMT, (c) PA6/(1,5)C-OMMT e (d) PA6/(2,0)C-OMMT.

argila na matriz de PA6, ou seja, uma estrutura não esfoliada. Os sistemas de PA6/C-OMMT exibem uma estrutura com predominância de morfologia esfoliada, consistindo de partículas de argila dispersas na PA6. Aparentemente, o aumento do teor de sal favorece a uma maior quantidade de argila dispersa na matriz, muito embora aglomerados ainda estejam presentes. Além disso, pode-se argumentar que as possíveis diferenças apresentadas nas morfologias dos nanocompósitos de PA6 e PE que apresentaram esfoliação e intercalação, respectivamente, estejam diretamente relacionadas à polaridade da matriz de PA6 que permite uma maior interação com a argila organofílica, devido à presença de seus grupos funcionais, conforme reportado na literatura^[2,9,13-18]. Vale destacar que os demais parâmetros necessários para se obter nanocompósitos esfoliados e/ou intercalados, como tipo de argila, sal quaternário de amônio e equipamento de processamento utilizados são os mesmos para os nanocompósitos de PA6 e PE.

Conclusões

Nanocompósitos de polietileno de alta densidade (PE)/argila bentonita e poliamida-6 (PA6)/argila bentonita foram preparados por meio do processo de intercalação por fusão. A evidência de intercalação dos sais quaternários de amônio na estrutura da argila bentonita foi observada por difração de raios X. Os resultados de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão mostraram que os sistemas de PE/argila organofílica exibiram estruturas de nanocompósitos intercalados e os sistemas de PA6/argila organofílica uma morfologia de nanocompósitos esfoliados.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Braskem pelo fornecimento do PE, à Rhodia pelo fornecimento da PA6, à Bentonit União Nordeste pelo fornecimento da argila, a Clariant pela doação dos sais, à RENAMI (Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces), ao CNPq e à Fapesq/MCT/CNPq pelo apoio financeiro e ao Prof. Dr. Elias Hage Jr./DEMa/UFSCar pela atenção dispensada.

Referências Bibliográficas

1. Tidjani, A. & Wilkie, C. A. – *Polym. Degrad. Stab.*, 74, p.33 (2001).
2. Wang, S.F.; Hu, Y.; Song, L.; Wang, Z.Z.; Chen, Z.Y. & Fan, W.C. - *Polym. Degrad. Stab.*, 77, p.423 (2002).
3. Alexandre, M. & Dubois, P. - *Mater. Sci. Eng.*, 28, p.1 (2000).
4. Gilman, J.W. - *Appl. Clay Sci.*, 15, p.31 (1999).
5. Komarneni, S. – *Journ. of Mater. Chem.*, 2, p.1219 (1992).
6. Body, S. A.; Mortland, M. M. & Chiou, C. T. – *Americ. Journ.*, 54, p.652 (1988).
7. Vieira José, C. L.; Pinto, C. A.; Valenzuela-Díaz, F. R. & Buchler, P. M. “Sintetização de Argilas Organofílicas Visando seu Uso no Controle Ambiental de Resíduos de Fenol”, in: *Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, p. 1685, São Paulo – SP (2002).
8. Kornmann, X. – “Synthesis and Characterization of Thermoset - clay Nanocomposites”, Introduction, Lulea Tekniska Universite (1999).
9. Ray, S. S. & Okamoto, M. - *Progress in Polym. Sci.*, 28, p.1539 (2003).
10. Barbosa, R. – “Efeito de sais quaternários de amônio na organofiliação de uma argila bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno de alta densidade (PEAD)”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil (2005).
11. Araújo, E. M.; Mélo, T. J. A.; Santana, L. N. L.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C.; Lira, H. L.; Carvalho, L. H.; Ávila Jr., M. M.; Pontes, M. K. G. & Araújo, I. S. – *Mat. Sci. and Eng. B*, 112, p. 175 (2004).
12. Araújo, E. M.; Oliveira, A.D.; Araújo, H.L.D.; Araújo, K.D.; Barbosa, R. & Mélo, T. J. A. – *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 16, p. 38 (2006).
13. Souza, M. A. – “Obtenção de Nanocompósitos de Poliamida6/Argila Nacional com Diferentes Agentes Compatibilizantes”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil (2005).
14. Fornes, T. D.; Hunter, D. L. & Paul D. R. – *Macromolecules*, 37, p. 1793 (2004).
15. Zanetti, M. & Costa, L. - *Polymer*, 45, p.4367 (2004).
16. Wang, K. H.; Choi, M. H.; Koo, C. M.; Choi, Y. S. & Chung, I. J. – *Polymer*, 42, p. 9819 (2001).
17. Zhao, C.; Qin, H.; Gong, F.; Feng, M.; Zhang, S. & Yang, M. - *Polym. Degrad. Stab.*, 87, p.183 (2005).
18. Chavarria, F. & Paul, D. R. - *Polymer*, 45, p.8501 (2004).

Enviado: 23/01/06
Reenviado: 26/04/06
Aprovado: 11/05/06