

Obtenção de Membranas Microporosas a partir de Nanocompósitos de Polimida 6/Argila Nacional.

Parte 2: Avaliação Microestrutural e de Permeabilidade das Membranas Obtidas

Amanda M. D. Leite, Edcleide M. Araújo, Hélio de L. Lira,
Rene Anísio da Paz, Vanessa da Nóbrega Medeiros
Departamento de Engenharia de Materiais, UFCG

Resumo: Membranas de híbridos orgânico/inorgânico de poliamida 6 e argilomineral constituído de silicatos em camadas foram estudadas em comparação com o polímero puro. Uma argila sódica, como recebida da indústria, e outra organofilizada com os sais quaternários de amônio Dodigen e Cetremide foram utilizadas. Os sais tornam hidrofóbica a superfície da argila e favorecem sua incorporação na matriz polimérica no estado fundido. A partir dos nanocompósitos obtidos foram preparadas membranas por meio da técnica de imersão-precipitação, tendo como solvente o ácido fórmico e como método de produção a precipitação em um banho de água (não-solvente). O teor do ácido nas soluções poliméricas, dos híbridos e da poliamida 6 pura, foi variado para avaliar sua influência na morfologia e na permeabilidade das membranas produzidas. As membranas apresentaram morfologia assimétrica, constituída de uma pele filtrante e um suporte poroso. A presença da argila tratada com os diferentes sais alterou a formação dos poros, tanto na superfície como na seção transversal. As partículas de argila provavelmente atuaram como barreira ao fluxo. Observou-se ainda que o teor de ácido utilizado influenciou de forma significativa a estrutura assimétrica da membrana; quanto maior o teor de ácido maior a espessura da pele filtrante. O teor de ácido também levou à alteração do tamanho e da distribuição dos poros. As medidas de fluxo realizadas com os dois teores de ácido diferentes mostraram uma resposta em função da morfologia diferenciada obtida.

Palavras-chave: Membranas, nanocompósitos, poliamida 6, argila bentonítica, teor de ácido.

Microporous Membranes from Polyamide6/National Clay Nanocomposites. Part 2: Microstructural and Permeability Evaluation

Abstract: Organic/inorganic hybrid membranes of polyamide 6 and mineral clay containing layers of silicate were prepared and compared to those of the pure polymer. Use was made of an as-received sodium clay from industry and another organophilized with ammonium quaternary salts (Dodigen and Cetremide). The salts make the clays surface hydrophobic and improve their incorporation into the polymer matrix in the molten state. Membranes were prepared with these nanocomposites using the immersion-precipitation technique with formic acid as a solvent, and precipitation in a water bath as non-solvent. The acid concentration in the solution containing the polymer and the hybrids was varied to study its influence in morphology and permeability of the membranes. An asymmetric morphology consisting of a filter skin and a porous support was observed, with pores both on the surface and in the cross section being affected by the different salts. This asymmetric morphology was also affected significantly by the acid concentration, with thicker filter skins for higher concentrations. The acid concentration affected the pores size and their distribution. The clay particles probably acted as a barrier to the flow. The permeating flux for the two acid concentrations varied as a function of the distinct morphologies.

Keywords: Membranes, nanocomposites, nylon 6, bentonite clay, content of acid.

Introdução

A partir do início da década de 1970, em adição aos processos clássicos de separação, surge uma nova classe de processos que utilizam membranas sintéticas como barreira seletiva. As membranas sintéticas surgem como uma tentativa de se imitar as membranas naturais, em particular quanto as suas características únicas de seletividade e permeabilidade. Os estudos com o processo de separação por membranas e suas aplicações são relativamente recentes^[1].

Os processos de separação têm sido utilizados de maneira crescente como processos de separação, purificação, fracionamento e concentração numa ampla variedade de indústrias, tais como as químicas, farmacêuticas, têxteis, de papel e alimentícias. Estes processos apresentam como principais atrativos, em relação aos processos convencionais de separação, o baixo consumo de energia, a redução do número de etapas em um processamento, maior eficiência na

separação, simplicidade de operação e alta qualidade do produto final^[2,3].

Membranas podem ser consideradas películas poliméricas ou inorgânicas que funcionam como uma barreira semipermeável para uma filtração em escala molecular, separando duas fases e restringindo, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas (solutos) presentes na solução^[4,5].

As poliamidas apresentam importância significativa como um material de desempenho elevado e ainda de excelentes propriedades mecânicas e térmicas^[4]. Além disso, as poliamidas vêm sendo utilizadas em matrizes de nanocompósitos, por apresentarem boa resistência e processabilidade. No entanto, a poliamida apresenta algumas desvantagens, tais como a rápida cristalização e a instabilidade dimensional. A fim de controlar essas desvantagens, vem-se a necessidade de utilizar reforços, como argila^[6,7]. Os filmes de nanocompósitos poliméricos baseiam-se na impermeabilização das lamelas de montmorilonita e recebem considerável atenção desde que conduzam a propriedades de barreira com menor índice de carga do que os filmes convencionais de compósitos^[8-10].

Os nanocompósitos polímero/silicatos em camadas são similares aos compósitos poliméricos convencionais, pois estes usam cargas para melhorar as propriedades não disponíveis nos polímeros não carregados. Entretanto, os nanocompósitos utilizam níveis baixos de carregamento, tipicamente 1-5% em massa e apresentam melhorias nas propriedades quando comparadas aos polímeros puros, tais como: propriedades mecânicas, propriedades de barreira, propriedades térmicas contribuíção na retardância ao fogo entre outras, onde a combinação dessas propriedades faz ainda dos nanocompósitos objetos de estudo^[11,12].

A parte 1 deste artigo foi publicada de acordo com a referência^[13] deste, onde foi estudado o sistema de membranas poliméricas produzidas a partir de nanocompósitos de poliamida 6 e argila constituída de silicatos em camadas, utilizando a técnica de imersão-precipitação, avaliando-se desta forma como a presença da argila sem tratamento e tratada influenciavam na estrutura morfológica das membranas.

Este trabalho tem como objetivo obter membranas de nanocompósitos de poliamida 6/argila bentonítica nacional por meio do método de inversão de fases, usando diferentes teores de solvente. O método consiste de três etapas principais: preparo de uma solução polimérica homogênea, espalhamento da solução sobre uma superfície formando um filme de espessura determinada e, finalmente, formação da estrutura polimérica da membrana pela separação de fases do sistema e caracterizar essas membranas obtidas por DRX, MEV e permeabilidade a água.

Experimental

Material

Argila Bentonítica Brasgel PA (sódica), CTC=90 meq/100 g (método de adsorção de azul de

metileno) fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN). Esta argila foi denominada de argila sem tratamento (MMT) em referência ao argilomineral montmorilonita predominante neste tipo de argila. Para torná-la compatível com a matriz polimérica, os íons de sódio presentes entre as lamelas da argila são trocados por íons de amônio para produzir a argila organofílica. Essa troca foi realizada na presença dos sais quaternários de amônio Dodigen (Cloreto de alquil dimetil benzil amônio), fornecido pela Clariant/PE e o Cetremide (Brometo de hexadeciltrimetil amônio), produzido pela Vetec/SP. Para a obtenção da argila organofílica (OMMT) foi realizado tratamento apropriado para o sal, baseando-se na CTC da argila, conforme em trabalhos anteriormente reportados^[14,15].

A matriz polimérica empregada foi a poliamida 6 com massa molar de 10.500 g/mol, IV= 134 ml/g (Technyl C216), fornecida pela Rhodia/SP, sob a forma de grânulos de coloração branca.

Para a preparação das membranas foi utilizado o solvente Ácido Fórmico a 99% da Synth.

Métodos

Preparação dos nanocompósitos

Para a obtenção dos nanocompósitos de poliamida foi preparado um concentrado (1:1) de poliamida e argila em misturador interno acoplado ao Reômetro de Torque System 90 da Haake-Büchler, operando a 240 °C, 60 rpm por 10 minutos. O concentrado obtido foi triturado em moinho de facas e, posteriormente, adicionado à matriz polimérica, em quantidades necessárias para a obtenção de teores nominais de 3% em massa de argila. A mistura foi processada em extrusora de rosca dupla contra-rotativa acoplada a um Reômetro de Torque System 90 da Haake-Büchler, utilizando temperatura de 230 °C na 1ª zona e 240 °C nas demais zonas de aquecimento e velocidade de rotação das roscas de 60 rpm. Para efeito de comparação, a poliamida pura foi extrusada sob as mesmas condições da mistura.

Preparação das membranas

Para a preparação das membranas foi utilizado o método de inversão de fases através da técnica de imersão-precipitação, para a obtenção de membranas microporosas assimétricas.

A poliamida 6 e os nanocompósitos (secados a 80 °C sob vácuo, por um período de 24 horas) foram dissolvidos numa quantidade conhecida de ácido fórmico (proporção de 20% em peso de polímero e 80% em peso de ácido fórmico, denominada de maior teor de ácido e a proporção de 20% em peso de polímero, 70% em peso de ácido fórmico e 10% em peso de água destilada, denominada de menor teor de ácido) a uma temperatura de 40 °C, até a total dissolução do polímero. A poliamida 6 dissolvida em ácido fórmico forma uma solução clara e homogênea, enquanto que, os nanocompósitos formam uma solução turva. Após o preparo das soluções, estas foram espalhadas em uma placa de vidro e depois imersas rapidamente em um banho de um não-solvente, no caso, água destilada.

Depois de concluída a precipitação, a membrana foi removida e lavada com água destilada e secada em estufa a 50 °C por um período de 2 horas^[13].

Caracterizações

As membranas foram caracterizadas por DRX, em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda=1,542 \text{ \AA}$), tensão de 40KV, corrente de 30 mA, varredura entre 2θ de 2 a 30° e velocidade de varredura de 2°/min, no Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG.

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em equipamento SSX 550 Superscan – Shimadzu. Foram avaliadas a superfície de topo e a seção transversal das membranas. Para análise da seção transversal, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido para assim evitar sua deformação plástica. As amostras foram recobertas com ouro (“sputtering” – Metalizador Shimadzu –IC-50, utilizando uma corrente de 4mA por um período de 3 minutos). O tamanho médio dos poros das membranas foi calculado a partir das imagens de MEV das superfícies de topo das membranas, usando o programa Mocha da Jandell (analisador de imagens), pela contagem média de 180 poros/amostra.

A permeabilidade à água das membranas obtidas foi investigada em uma célula de filtração perpendicular Amicon (área efetiva= 28,7 cm²). As membranas foram submetidas aos testes de permeabilidade sob diferentes pressões: 0,5 e 1,0 bar. As coletas do permeado de água foram realizadas num intervalo de 3 minutos, sendo que cada coleta foi feita por um período de 1 minuto.

Resultados e Discussão

Difração de raios X (DRX)

As Figuras 1a e b apresentam os difratogramas obtidos por DRX das membranas com maior e menor teor de ácido, respectivamente, preparadas a partir da poliamida 6 e de seus nanocompósitos. De acordo com o que foi apresentado em trabalho anterior^[13], pode-se enfatizar aqui o desaparecimento também do pico característico da argila montmorilonita sem tratamento ($d_{001}=12,74 \text{ \AA}$) e das tratadas com os sais Dodigen e Cetremide ($d_{001}=23,72$ e $21,41 \text{ \AA}$ respectivamente), confirmando a esfoliação desta nas membranas produzidas a partir dos nanocompósitos, que foi confirmado por meio de MET no referido trabalho^[13]. Por meio dos difratogramas, Figura 1, pode-se perceber a presença de dois picos, em 2θ de aproximadamente 20° e 24°, para todas as composições das membranas, sendo mais intensos para a membrana com argila e o sal Cetremide e para a membrana de poliamida 6 pura. O aparecimento de ambos os picos pode estar relacionado à formação de uma fase cristalina da poliamida, denominada de fase α (alfa)^[16]. Observa-se ainda que nos difratogramas das membranas com menor teor de ácido (Figura 1b), o aparecimento de um ombro na faixa de $2\theta = 4,2^\circ$ com distância interplanar basal de $21,03 \text{ \AA}$ para a membrana preparada a partir do nanocompósito com argila sem tratamento (MMT) e para o Dodigen também, podendo indicar nesse caso uma parcial esfoliação/intercalação das lamelas de argila.

A poliamida 6 tem duas inflexões referentes aos planos cristalinos (200) e (002) da fase $\alpha\alpha$ em $2\theta = 20^\circ$ e $23,7^\circ$, respectivamente. Na literatura, também foram observados

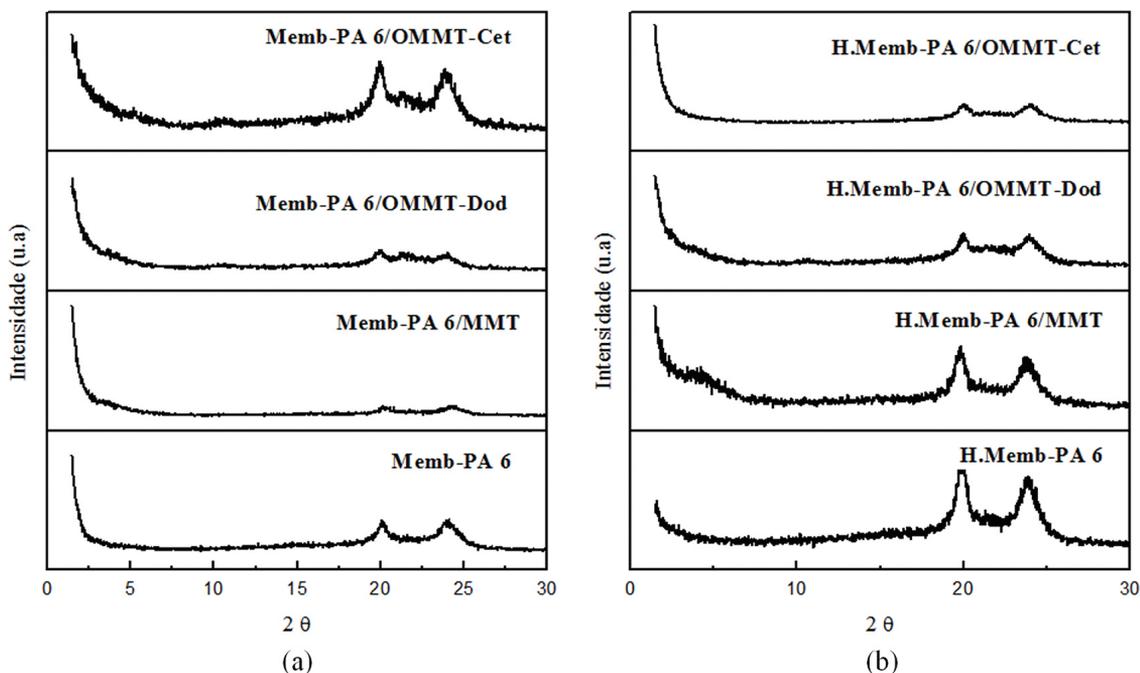


Figura 1. Difratogramas das membranas de poliamida 6 e das membranas obtidas a partir de seus nanocompósitos, (a) com maior teor de ácido e (b) com menor teor de ácido.

esses planos cristalinos para o mesmo polímero^[17-20]. A reflexão em $21,4^\circ$ do plano cristalino (001) é atribuída à fase γ do polímero, podendo também ocorrer na reflexão de $10,8^\circ$, coerente com as reflexões encontradas na literatura^[18]. Neste caso, é possível observar que a fase cristalina predominante da poliamida 6 é a α . A PA 6 é um polímero semicristalino e o alargamento dos picos indica a existência de regiões amorfas. Como pode ser observada, a introdução da argila altera o formato desses picos, modificando provavelmente a cristalinidade da PA 6. De acordo com Khanna and Khun^[21], a poliamida 6 pode assumir duas formas cristalográficas, monoclinica α e monoclinica ou pseudo-hexagonal γ .

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Superfície de topo

As Figuras 2, 3, 4 e 5 apresentam as fotomicrografias de topo das membranas com maior e menor teor de ácido. Por meio das imagens, pode-se verificar que as membranas obtidas a partir dos nanocompósitos apresentaram uma maior quantidade dos poros e

distribuição destes de maneira mais uniforme quando comparado com a membrana de poliamida 6 pura. Esse comportamento foi observado para as membranas preparadas com maior e com menor teor de ácido. Foi visto também que a presença de água teve uma pequena influência na formação e dimensionamento dos poros. Percebe-se também que as membranas com menor teor de ácido apresentam uma pequena diminuição no tamanho dos poros ($0,16 \mu\text{m}$) e uma distribuição de poros semelhantes ao das membranas preparadas com maior teor de ácido ($0,18 \mu\text{m}$), ambos em relação a membranas obtidas a partir de poliamida 6 ($0,14 \mu\text{m}$).

Além disso, observa-se que a presença da argila tratada diminui o tamanho médio dos poros para as membranas com maior teor de ácido ($0,17 \mu\text{m}$), porem para a membrana obtida com a argila tratada com o sal Cetremide, pode-se verificar um aumento no tamanho dos poros e uma melhor distribuição dos mesmos.

Visualizando as membranas com menor teor de ácido, percebe-se que a presença e a distribuição dos poros são semelhantes aos das membranas com maior teor de ácido, porem a membrana obtida com a presença da

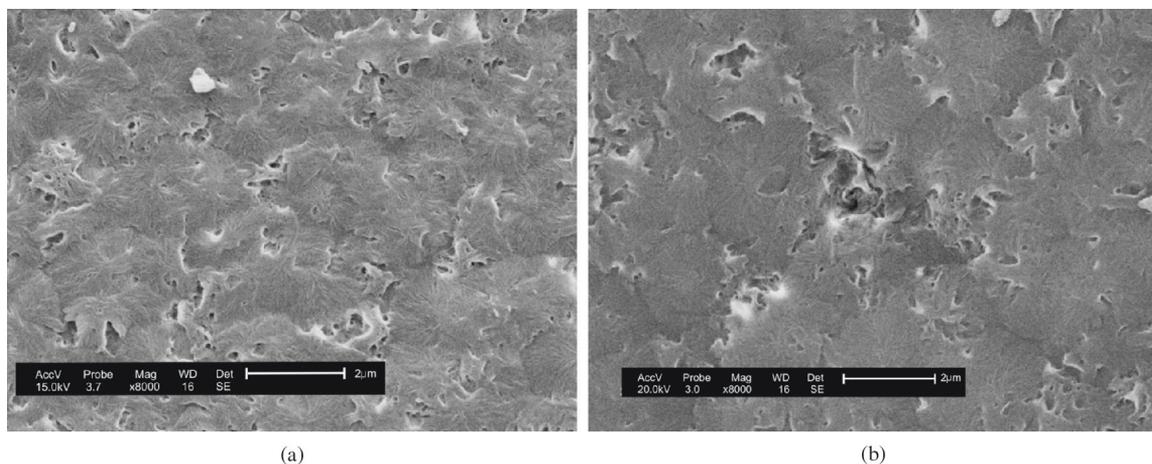


Figura 2. Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo da membrana de PA 6 (a) com maior teor de ácido e (b) com menor teor de ácido.

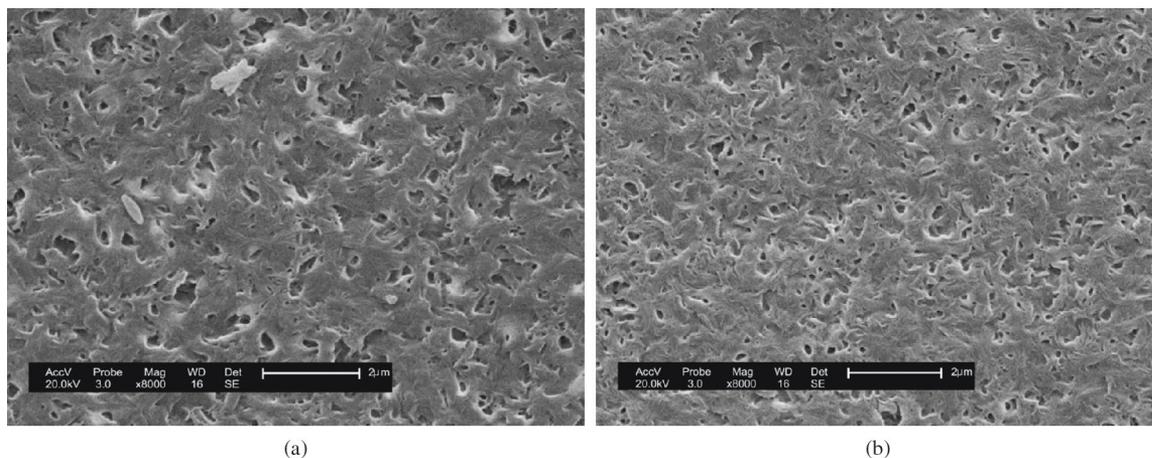


Figura 3. Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo da membrana de PA 6/MMT-(a) com maior teor de ácido e (b) com menor teor de ácido.

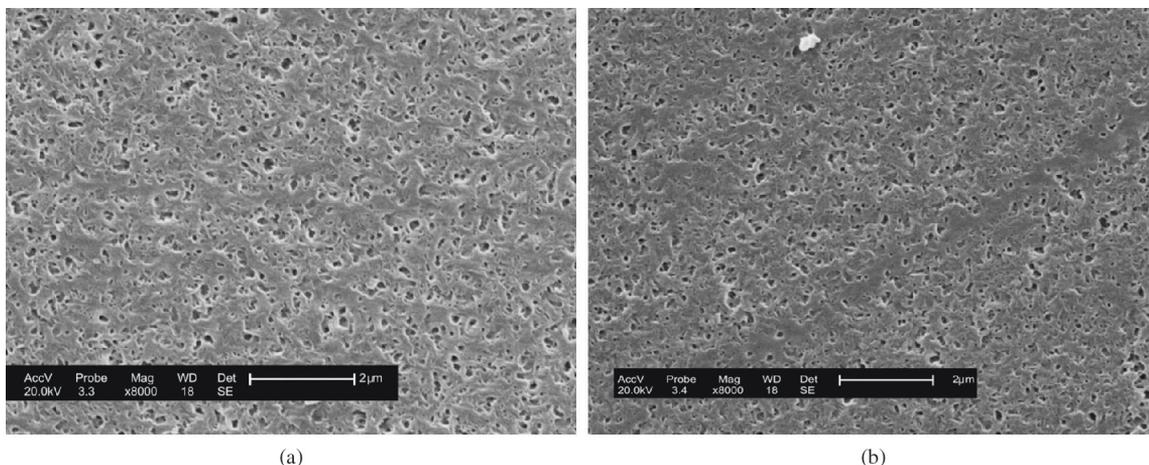


Figura 4. Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo da membrana de PA 6/OMMT-Dod (a) com maior teor de ácido e (b) com menor teor de ácido.

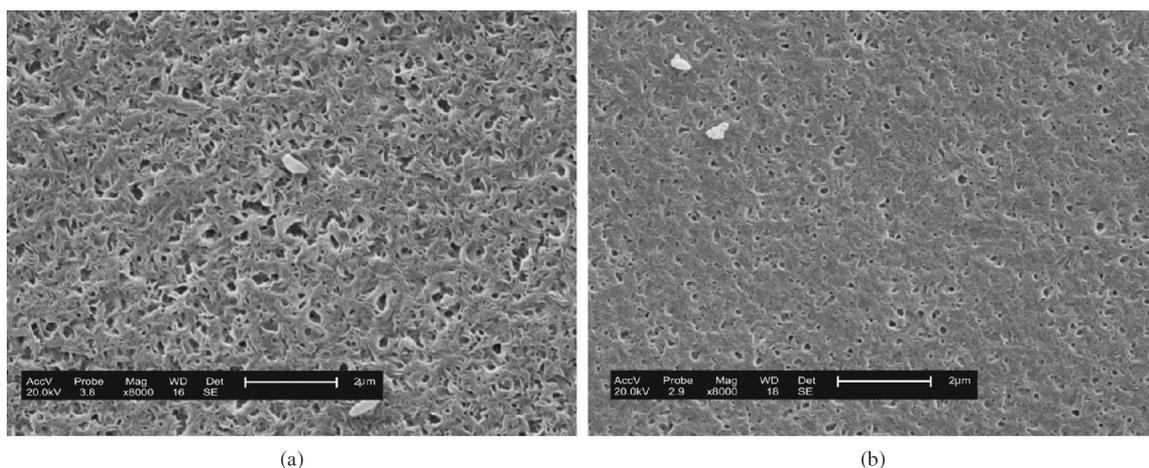


Figura 5. Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo da membrana de PA 6/OMMT-Cet (a) com maior teor de ácido e (b) com menor teor de ácido.

argila tratada apresentou poros menores e não tão bem distribuídos em relação às outras membranas.

Seção transversal

As Figuras 6, 7, 8 e 9 apresentam as fotomicrografias da seção transversal das membranas obtidas com maior e menor teor de ácido. É possível observar uma variação no tamanho dos poros ao longo de sua espessura. Para todas as membranas obtidas visualiza-se uma camada denominada de pele filtrante e, logo abaixo uma camada porosa, com poros distribuídos de modo uniforme e de forma esférica. É possível ver que a camada mais fina das membranas apresenta poros muito pequenos ou até mesmo a inexistência deles e a camada porosa com poros interconectados e bem distribuídos. A partir dessa diferença de morfologia obtida na seção transversal é que se pode definir a seletividade da membrana. Em todas as seções transversais analisadas observou-se a formação de macrovazios além da presença da camada densa. Isso se deve provavelmente a uma precipitação com atraso na obtenção da membrana.

Medidas de fluxo

As Figuras 10 e 11, apresentam as curvas obtidas por medidas de fluxo obtidas com água destilada em uma célula de filtração para as membranas de PA 6 com pressões de 0,5 e 1,0 bar, respectivamente. As curvas se comportam de maneira semelhante, com uma tendência a ficar constante em valores baixos de fluxo após 30 minutos. Essa tendência pode ser atribuída ao fato de um provável inchamento da matriz polimérica quando em contato com a água, o que diminui os poros gradativamente, impossibilitando assim a permeabilidade da água.

Por meio das fotomicrografias anteriormente apresentadas, percebeu-se que o tamanho dos poros das membranas diminuiu com a preparação feita com menor teor de ácido. Desta forma, uma membrana com poros menores e com capacidade de inchamento, reduz ainda mais seus poros e, como consequência, o fluxo permeado é praticamente anulado. Mesmo com a aplicação de uma pressão mais elevada, o comportamento manteve-se o mesmo, embora o fluxo inicial obtido com as membranas

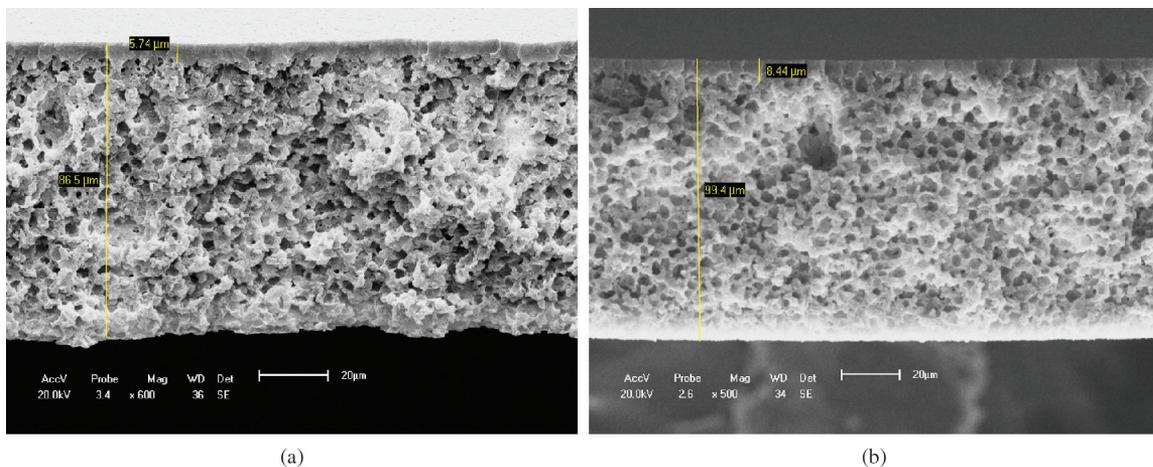


Figura 6. Fotomicrografias obtidas por MEV da seção transversal da membrana de PA 6 (a) com maior teor de ácido e (b) com menor teor de ácido.

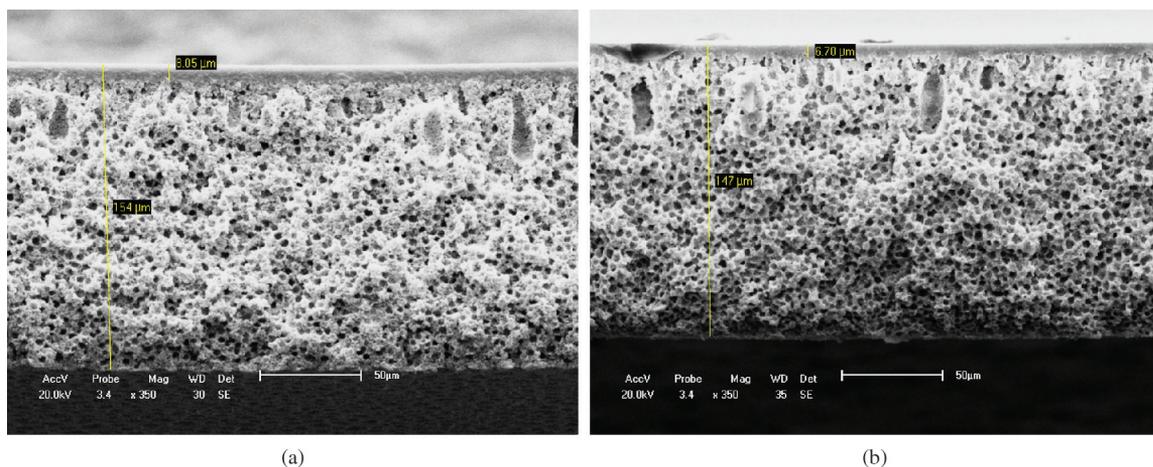


Figura 7. Fotomicrografias obtidas por MEV da seção transversal da membrana de PA 6/MMT (a) com maior teor de ácido e (b) com menor teor de ácido.

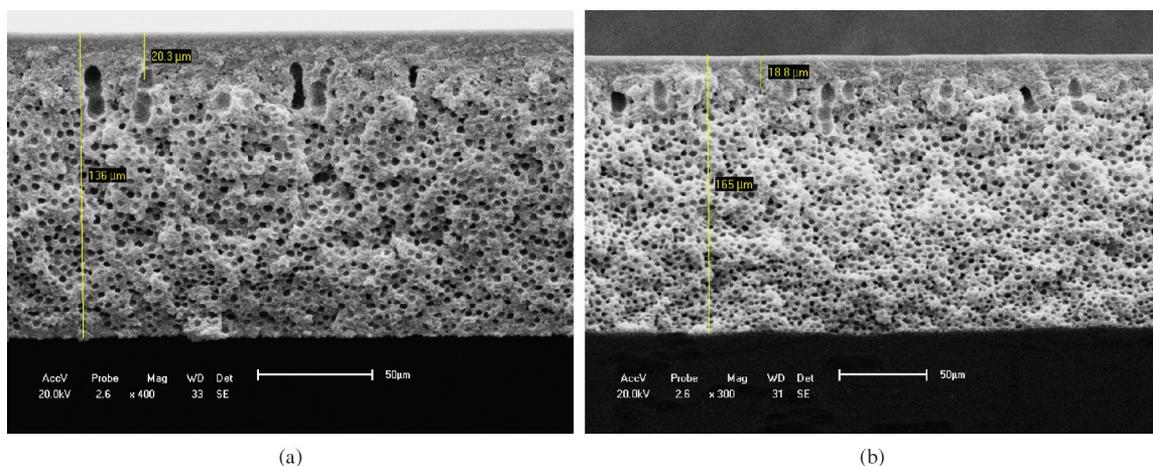


Figura 8. Fotomicrografias obtidas por MEV da seção transversal da membrana de PA6/OMMT-Dod (a) com maior teor de ácido e (b) com menor teor de ácido.

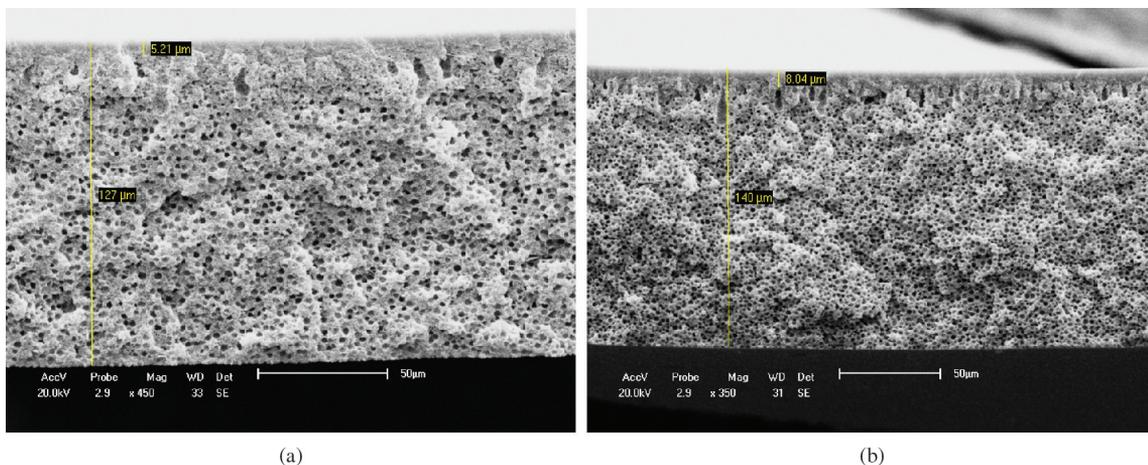


Figura 9. Fotomicrografias obtidas por MEV da seção transversal da membrana de PA6/OMMT-Cet (a) com maior teor de ácido e (b) com menor teor de ácido.

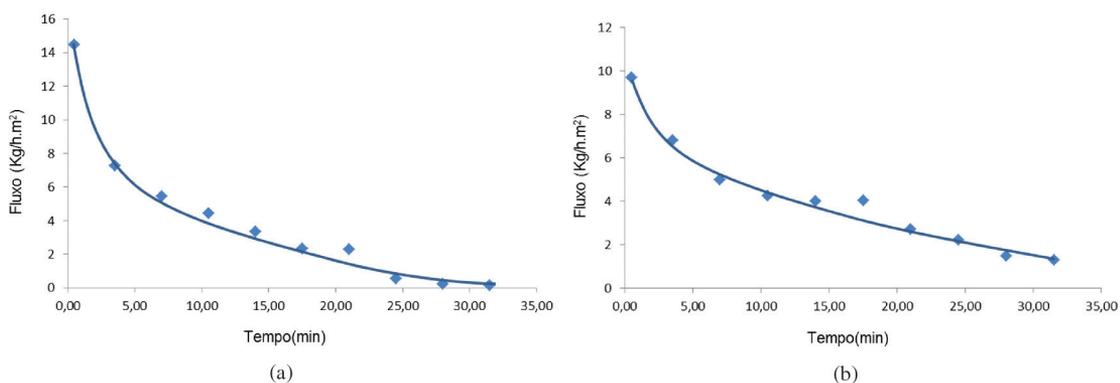


Figura 10. Curvas de fluxo de água para a membrana de PA 6 obtida com maior teor de ácido, para pressões de (a) 0,5 bar e (b) 1,0 bar.

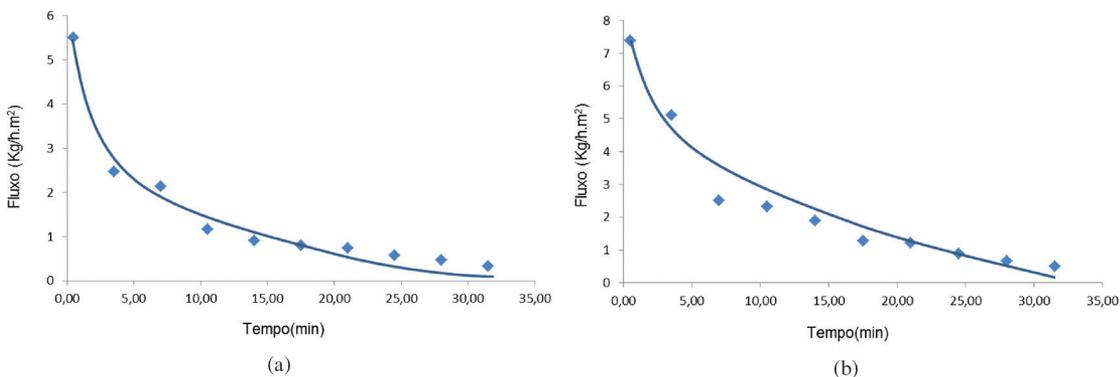


Figura 11. Curvas de fluxo de água para a membrana de PA 6 obtida com menor teor de ácido, para pressões de (a) 0,5 bar e (b) 1,0 bar.

a uma maior pressão foi menor, talvez ocasionado por uma compactação da membrana. É importante destacar que para as membranas preparadas com menor teor de ácido, o fluxo já se iniciava mais baixo do que as membranas preparadas com maior teor de ácido. Nas membranas obtidas a partir dos nanocompósitos, ou seja, onde havia a presença de argila e, em geral, poros maiores comparados às membranas de PA 6, essas medidas foram impossíveis de serem realizadas, em virtude do mesmo

efeito de inchamento e também essa dificuldade pode ser atribuída à propriedade de barreira característica dos nanocompósitos.

Conclusões

Com base nos resultados obtidos e apresentados nesse estudo, foi visto por meio do DRX que as membranas apresentaram uma estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada. A caracterização por MEV realizada nas

membranas obtidas a partir do nanocompósito evidenciou que elas apresentaram uma maior quantidade de poros e distribuição mais uniforme quando comparadas a membrana de PA 6. Foi visto ainda que a variação do teor de ácido na formação da membrana influenciou de maneira significativa o tamanho dos poros e consequentemente, sua distribuição. Para a seção transversal das membranas obtidas foi visto um comportamento semelhante no que se refere à estrutura constituída de uma pele filtrante e uma camada porosa. Os ensaios de medidas de fluxo realizados para as membranas de PA6 e as obtidas a partir dos nanocompósitos evidenciaram um provável inchamento na estrutura das membranas e uma possível propriedade de barreira proveniente do nanocompósito. De maneira geral, membranas microporosas assimétricas foram obtidas com sucesso, onde a presença da argila e a variação do teor de ácido proporcionaram uma modificação estrutural considerável.

Referências Bibliográficas

1. Reuvers, A. J.; Berg, J. W. A. & Smolders, C. A. - *J. Membr. Sci.*, **34**, p.45 (1987). [http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)80020-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80020-4)
2. Ulbricht, M. - *Polymer*, **47**, p.2217 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2006.01.084>
3. Alonso, J. M. H.; Marand, E.; Little, J. C. & Cox, S. S. - *J. Membr. Sci.*, **337**, p.208 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2009.03.045>
4. Espeso, J.; Lozano, A. E.; Campa, J. G. & Abajo, J. - *J. Membr. Sci.*, **280**, p.659 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2006.02.023>
5. Han, J.; Lee, W.; Choi, J. M.; Patel, R. & Min, B.R. - *J. Membr. Sci.*, **351**, p.141 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2010.01.038>
6. Liu, Y. & Yang, G. - *Therm. Acta.*, **500**, p.13 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2009.12.003>
7. Isitman, N. A.; Aykol, M. & Kaynak, C. - *Comp. Struct.*, **92**, p.2181 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2009.09.007>
8. Messersmith, P. B. & Giannelis, E. P. - *J. Polym. Sci.*, **33**, p.1047 (1995). <http://dx.doi.org/10.1002/pola.1995.080330707>
9. Chang, J. H.; An, Y. U. & Sur, G. S. - *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **41**, p.94 (2003). <http://dx.doi.org/10.1002/polb.10349>
10. Gain, O.; Espuche, E.; Pollet, E. & Dubois, P. - *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.*, **43**, p.205 (2005). <http://dx.doi.org/10.1002/polb.20316>
11. Pfaendner, R. - *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, p.369 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymerdegradstab.2009.11.019>
12. Spencer, M. W.; Cui, L.; Yoo, Y. & Paulo, D. R. - *Polymer*, **51**, p.1056 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2009.12.047>
13. Leite, A. M. D.; Araujo, E. M.; Lira, H. L.; Barbosa, R. & Ito, E. N. - *Polímeros*, **19**, p.271 (2009). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282009000400005>
14. Araújo, E. M.; Melo, T. J. A.; Santana, L. N. L.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C.; Lira, H. L.; Carvalho, L. H.; Ávila Junior, M. M.; Pontes, M. K. G. & Araújo, I. S. - *Mat. Sci. Eng. B*, **112**, p.175 (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2004.05.027>
15. Araújo, E.M.; Barbosa, R.; Rodrigues, A. W. B. & Ito, E. N. - *Mat. Sci. Eng. A*, **445-446**, p.141 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2006.09.012>
16. Kohan, I. M. - "Nylon Plastics Handbook", Hanser Publishers, Munich Vienna, New York (1995).
17. Fornes, T. D. & Paul, D. R. - *Polymer*, **44**, p.3945 (2003).
18. Zhao, Z.; Yu, W.; Liu, Y.; Zhang, J. & Shao, Z. - *Mater. ials Lett.*, v.**58**, p.802 (2004).
19. Leite, A. D. D.; Medeiros, K. M.; Araujo, E. M.; Maia, L. F. & Lira, H. L. - *Mater. Sci. For.*, **660**, p.784 (2010). <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.660-661.784>
20. Leite, A. M. D.; Araujo, E. M.; Paz, R. A.; Medeiros, V. N. & Lira, H. L. - "Advances in Nanocomposite Technology", InTech, Rijeka, p.115-130 (2011).
21. Khanna, Y. P. & Khun, W. P. - *J. Polym. Sci.*, **35**, p.2219 (1997). [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(199710\)35:14<2219::AID-POLB3>3.0.CO;2-R](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(199710)35:14<2219::AID-POLB3>3.0.CO;2-R)

Enviado: 23/04/12
Reenviado: 21/11/12
Aceito: 30/01/13