



ESTUDO DE ENVELHECIMENTO TÉRMICO EM ARGILAS ORGANOFÍLICAS PARA AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA¹

Itamara Farias Leite²
Claudia Maria de Oliveira Raposo³
Oscar Manoel Loureiro Malta⁴
Suédina Maria de Lima Silva⁵

Resumo

A estabilidade térmica de surfactantes é um fator essencial para obtenção de argilas organofílicas com elevada estabilidade térmica. Cada tipo de surfactante poderá sofrer diferentes reações de degradação, dependendo da sua estrutura química e das condições de processamento do polímero. Com base nesta afirmação, estudo de envelhecimento térmico nas argilas AN, AP e MMT modificadas com diferentes surfactantes: alquil amônio (MA), alquil fosfônio (BP) e a mistura de ambos os sais MA e BP (MA-BP) foi realizado numa estufa de secagem a 260°C por 5, 10 e 15min, visando simular a degradação destas durante o processamento de nanocompósitos de PET. Os eventos que caracterizam indícios de degradação podem ser acompanhados por técnicas de espectroscopia no infravermelho (FTIR), difratometria de raios X (DRX) e inspeção visual baseada na coloração das amostras. Através dos dados de FTIR, pode-se inferir que o tempo de 15min foi suficiente para causar considerável degradação nas argilas modificadas com o surfactante MA, de menor estabilidade térmica, enquanto que a posição das bandas, praticamente não foi alterada para os surfactantes BP e MA-BP, devido sua maior estabilidade térmica. Com base nestes resultados, é possível que as argilas modificadas com os surfactantes BP e MA-BP apresentem maiores temperaturas de decomposição térmica quando intercaladas ao polímero PET.

Palavras-chave: Sal orgânico; Argila; Estabilidade térmica.

STUDY OF THERMAL AGEING IN ORGANOCLEYS FOR EVALUATION OF THE THERMAL STABILITY

Abstract

The thermal stability of organic modifiers is an essential factor to obtain of organoclays with high thermal stability. Each type of surfactant may undergo various degradation reactions, depending on their chemical structure and processing conditions of the polymer. Based in this affirmation, the study of thermal ageing in clays AN, AP and MMT modified with different surfactants: alkyl ammonium (MA), alkyl phosphonium (BP) and the mixture of both surfactants MA and BP (MA-BP) was performed in a oven at 260°C for 5, 10 and 15min, aiming to simulate the degradation during the processing of these PET nanocomposites. The events that characterize sign of degradation can be monitored by infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and visual inspection based on the coloration of the samples. Through the FTIR data, we can infer that the time of 15min was enough to cause considerable degradation in the modified clay with MA surfactant, with lower thermal stability, while the position of the bands in their spectra was not practically varied for BP and MA-BP surfactants, due to its higher thermal stability. Based on this results can be predicted that the modified clays with the BP and MA-BP surfactants possibly present when intercalated to the PET polymer higher temperatures of thermal decomposition.

Key words: Surfactant; Clay; Thermal stability.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Universidade Federal da Paraíba

³ Unidade Acadêmica de Mineração e Geologia, UFCG,

⁴ Departamento de Química Fundamental, UFPE,

⁵ Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFCG.



1 INTRODUÇÃO

A estabilidade térmica das argilas organofílicas é de grande importância na obtenção de compósitos estáveis termicamente. Surfactantes do tipo alquil amônio são mais comumente usados na modificação orgânica da argilas. No entanto, a estrutura química do sal orgânico, como comprimento e número de cadeias alquílicas, é também o fator determinante na estabilidade térmica dos compósitos poliméricos.⁽¹⁾ Embora estes agentes de modificação orgânica tenham recebido significativo destaque na preparação de compósitos poliméricos, o problema destes sais está relacionado à sua baixa estabilidade térmica quando processados em temperaturas acima de 200°C. A degradação térmica dos sais de amônio geralmente se procede por eliminação de Hofmann, que resulta num produto diferente da amina ou reação de substituição nucleofílica (S_N2), produzindo uma amina. De acordo com o mecanismo de degradação Hofmann, a decomposição do sal de amônio deixa um próton ácido na superfície da argila.⁽¹⁾ Este sítio ácido provavelmente tem um efeito catalítico durante o estágio inicial de decomposição do material orgânico dentro da argila organofílica.⁽²⁾ Portanto, visando à obtenção de argilas organofílicas mais estáveis termicamente, surfactantes tais como fosfônio, piridínio e imidazólio, têm sido empregados⁽³⁻⁸⁾ e, por esta razão o sal alquil fosfônio foi testado neste trabalho.

Aumentos na estabilidade térmica de argilas modificadas com sais à base de fosfônio foram observados. Isto significa que este material pode ser útil na preparação de nanocompósitos estáveis termicamente, usando a técnica de intercalação por fusão.⁽⁶⁻⁹⁾ Vale salientar que a temperatura de degradação inicial da argila organofílica com o sal fosfônio é em torno de 50°C maior do que a da argila modificada com sal de amônio.⁽¹⁰⁾ Esta diferença pode ser importante no processamento por fusão de alguns polímeros, particularmente no caso do poli(tereftalato de etileno)(PET).⁽⁹⁾ Contudo, existem dois fatores essenciais para a preparação de nanocompósitos poliméricos pelo método de intercalação por fusão, especialmente com matriz PET: afinidade química e estabilidade térmica. Como o sal alquil amônio apresenta boa afinidade polímero/argila, porém baixa estabilidade térmica acima de 200°C e o sal alquil fosfônio apresenta baixa afinidade química e significativa estabilidade térmica acima de 300°C, características essas que dificulta a obtenção de nanocompósitos poliméricos com consideráveis propriedades térmicas, objetivou-se ainda neste trabalho, misturar ambos os sais e organofílicar três tipos de argilas visando obter silicatos modificados organicamente com boa interação interfaciais polímero/argila assim como estabilidade térmica que favoreça o processamento do polímero (~260°C) sem que ocorra decomposição dos sais orgânicos o que causaria efeitos negativos no produto final. Este trabalho tem como finalidade avaliar a estabilidade térmica das argilas organofílicas através de estudo de envelhecimento térmico para serem empregadas na preparação de nanocompósitos de PET.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo foi empregada uma bentonita Argel 35 (AN), fornecida pela Bentonit União Nordeste - Paraíba/Brasil. Esta bentonita apresenta uma capacidade de troca de cátions (CTC) de 92 meq/100 g de argila conforme determinado pelo método descrito por Chen et al.⁽¹¹⁾ Esta bentonita AN foi purificada (AP) segundo método descrito na literatura⁽¹²⁾ e fornecida pelo Laboratório de Mineração e Geologia, da Universidade Federal de Campina Grande. Para fins comparativos

utilizou-se uma montmorilonita sódica comercial - Cloisite® Na⁺, denominada MMT, fornecida pela Southern Clay Products/Texas/EUA com CTC de 90 meq/100 g de argila conforme dados do fabricante.⁽¹³⁾ Os sais orgânicos, brometo de cetil trimetil amônio (MA; MM de 364,45 g/mol) e o brometo de tributil hexadecil fosfônio (BP; MM de 507,65 g/mol), fornecidos pela Vetec e Aldrich, respectivamente, foram usados na modificação orgânica de todas as bentonitas.

2.1 Modificação Orgânica das Argilas

A bentonita natural (AN) e a purificada (AP), bem como a montmorilonita sódica comercial (MMT) foram modificadas organicamente com os sais orgânicos alquil amônio (MA), alquil fosfônio (BP) e a mistura na proporção 1:1 de ambos os sais (MA-BP) por reação de troca iônica, segundo procedimento descrito previamente.^(14,15) Dispersões aquosas de 2% de argila foram aquecidas a aproximadamente 70 ± 5°C. A estas dispersões foram adicionadas 100% de MA, BP e MA-BP em quantidades equivalentes à capacidade total de troca catiônica da argila. As dispersões foram mantidas sob agitação mecânica por 30min a 3000 rpm. Passado este tempo, permaneceram em repouso por 24h à temperatura ambiente, sendo então filtradas, lavadas com água destilada para remover o excesso de sal, secas em estufa de secagem a 60 ± 5°C por um período de 48h e, por fim, desagregadas e passadas em peneira ABNT nº 325 (diâmetro médio de partícula de 45 µm). As bentonitas AN, AP e MMT modificadas organicamente com os sais MA, BP e MA-BP foram codificadas como ANO_x, APO_x e MMT_x onde x é MA, BP e MA:BP.

2.2 Envelhecimento Térmico

Para estudar a influência dos modificadores orgânicos na degradação oxidativa das argilas organofílicas, amostras de argila organofílica foram expostas a 260°C (temperatura de processamento dos híbridos de PET) em estufa de aquecimento por períodos de 5, 10 e 15 minutos, sendo, em seguida, analisadas por espectroscopia no infravermelho e por difratometria de raios X.

2.3 Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho das argilas foram registrados à temperatura ambiente em um espectrômetro Avatar, modelo TM 360 ESP Nicolet, com varredura de 4.000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹ e resolução máxima de 4 cm⁻¹. As amostras foram caracterizadas na forma de pastilhas feitas a partir de 0,05 mg de argila e 0,07 mg de KBr prensados a 5 toneladas por 30 segundos.

2.4 Difratometria de Raios X

As medidas de DRX foram conduzidas à temperatura ambiente em um equipamento Shimadzu XDR-6000, utilizando radiação CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. As argilas, natural e purificada foram examinadas em um intervalo de 2 θ entre 1,5° e 30,0°. As argilas organofílicas (não envelhecidas e envelhecidas termicamente) foram examinadas em um intervalo de 2 θ entre 1,5° e 10°. A velocidade de varredura foi de 2°/min.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Visando simular a degradação das bentonitas organofílicas durante o processamento dos nanocompósitos PET/argila organofílica, em um misturador interno do reômetro de torque Haake, as bentonitas modificadas com os sais MA, BP e MA-BP foram expostas em estufa com atmosfera de ar a 260°C (temperatura de processamento do polímero PET) por 5 minutos, 10 minutos e 15 minutos e então analisadas por FTIR. Os modos vibracionais obtidos dos espectros de FTIR das bentonitas organofílicas envelhecidas termicamente, na faixa de 3.100 cm⁻¹ – 2.700 cm⁻¹ estão listados na Tabela 1. Com o aumento do tempo de aquecimento, os modos de estiramento assimétrico (v_{as}) e simétrico (v_s) do grupo CH₂, para as bentonitas modificadas com os sais BP e MA-BP permaneceram praticamente inalterados quando comparados com os modos de estiramento das referidas bentonitas não envelhecidas termicamente. Consideráveis deslocamentos para maiores números de onda (na faixa de 9 cm⁻¹ a 14 cm⁻¹) foram observados para as bentonitas modificadas com o sal MA, como indicativo de uma fase desordenada dinamicamente com maior número de conformações do tipo gauche.^(16,17) Acredita-se que esta fase desordenada pode está associada à decomposição parcial das moléculas do surfactante confinadas nas galerias das bentonitas, uma vez que este sal pode se decompor em temperaturas acima de 200°C.⁽¹⁸⁾ Observação semelhante sobre envelhecimento térmico usando sais de amônio tem sido reportada na literatura.^(16,18,19) Os espectros mostram ainda que, para um tempo de aquecimento de até 15 minutos, as intensidades das bandas pertencentes ao sal orgânico (v_{as} e v_s), sofreram discreta redução em função do tempo de exposição para as bentonitas modificadas com o sal à base de alquil amônio (MA). Isto pode ser atribuído a degradação parcial do sal alquil amônio nas galerias das bentonitas. Enquanto, as bentonitas modificadas com os sais BP e MA-BP permaneceram com suas intensidades relativamente inalteradas com o tempo de aquecimento, devido à maior estabilidade termo-oxidativa apresentada por estes sais.

Tabela 1 – Bandas de absorção das argilas organofílicas não envelhecidas e envelhecidas termicamente a 260°C por 5 minutos, 10 minutos e 15 minutos

Amostras	Modos Vibracionais (cm ⁻¹)							
	v_{as} (CH ₂)				v_s (CH ₂)			
	Tempos de exposição térmica (min)							
	0	5	10	15	0	5	10	15
ANOMA	2921	2923	2924	2935	2850	2855	2859	2861
APOMA	2921	2915	2930	2928	2850	2861	2861	2846
MMTOMA	2921	2931	2919	2916	2850	2850	-----	2861
ANOBP	2927	2925	2915	2932	2854	2858	2861	2862
APOBP	2926	2916	2931	2931	2854	2861	2854	2862
MMTOBP	2928	2927	2935	2931	2853	2850	2858	2862
ANOMA:BP	2924	2921	2920	2920	2852	2853	2862	2865
APOMA:BP	2926	2929	2921	2923	2850	2850	2838	2843
MMTOMA:BP	2929	2927	2928	2930	2850	2853	2854	2851

Outra forma de avaliar a estabilidade termo-oxidativa dos surfactantes MA, BP e MA-BP incorporados nas bentonitas organofílicas, envelhecidas termicamente a 260°C por 15 minutos é através do espaçamento basal das bentonitas, analisadas por DRX, como mostrada na Figura 2. A Tabela 2 exibe os valores de d_{001} para as bentonitas organofílicas antes e depois de envelhecidas termicamente. Através destes difratogramas, observa-se que as reflexões basais (001) para todas as bentonitas organofílicas após tratamento térmico diminuíram quando comparada às das bentonitas organofílicas não tratadas termicamente. Isto pode ser atribuída à liberação parcial de moléculas orgânicas pela decomposição termo-oxidativa destes surfactantes nas galerias das bentonitas. Resultados semelhantes foram reportados na literatura.^(20,21)

Considerável redução, em torno de 35% no d_{001} , foi verificada para as bentonitas modificadas com o sal alquil amônio (MA) como resultado da baixa estabilidade térmica do surfactante. Quanto ao tipo de bentonita percebe-se que a MMT é mais susceptível a degradação do que as demais bentonitas, AN e AP, o que pode ser atribuída à presença de uma maior quantidade de sítios catalíticos nesta argila, como já investigado pelo nosso grupo de pesquisa.⁽¹⁵⁾

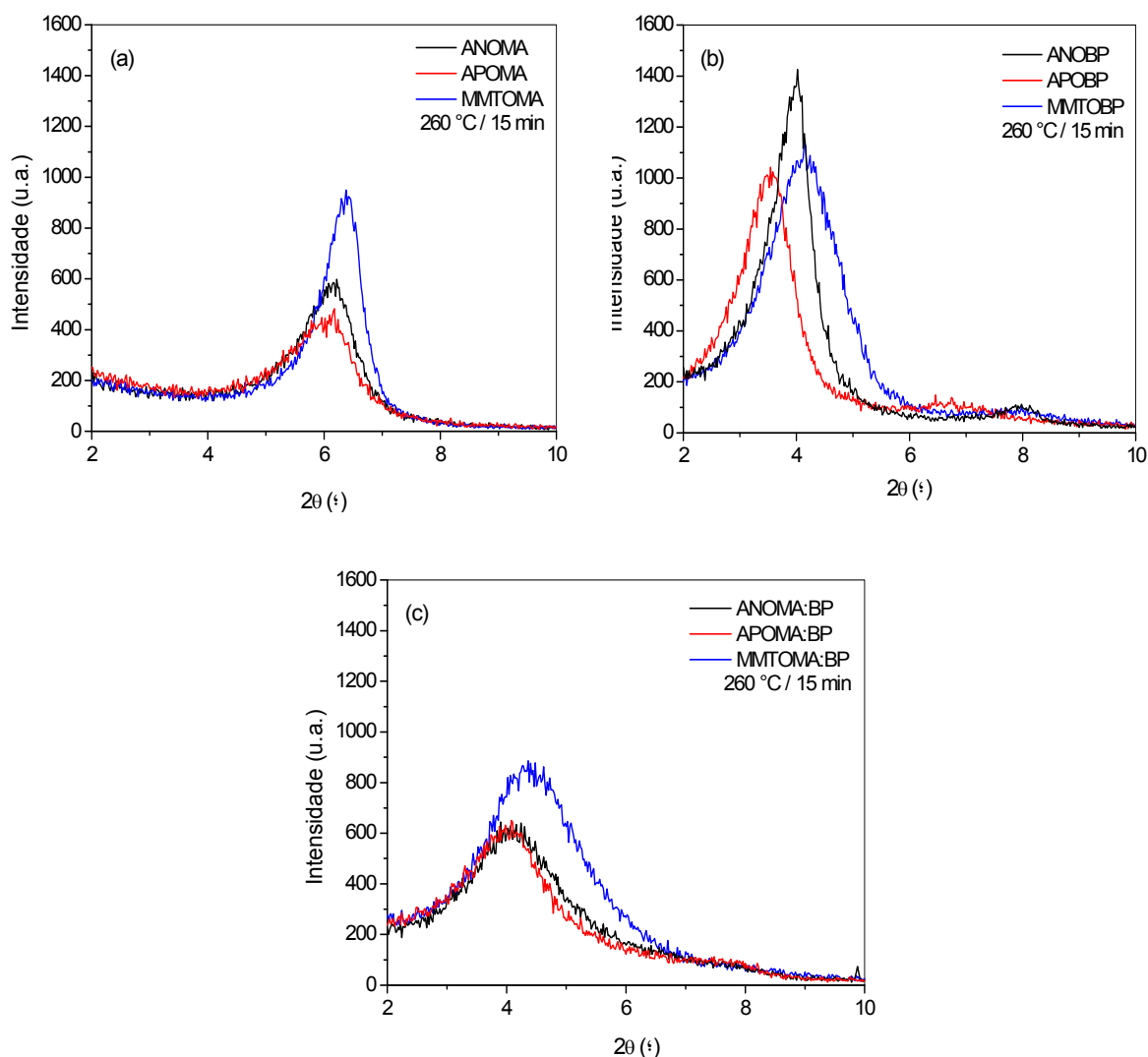


Figura 1 – Difratogramas das argilas modificadas com os sais MA (a), BP (b) e MA-BP (c), envelhecidas termicamente a 260°C por 15 minutos.

A degradação térmica dos sais de amônio geralmente se procede por eliminação de Hoffman, produzindo α -olefinas, aminas ou intermediários. De acordo com o mecanismo de degradação Hoffman, a decomposição do sal de amônio deixa prótons ácidos na superfície da argila causada pela cisão do carbono- β como mostrada na Figura 2.⁽¹⁵⁾ Estes sítios ácidos provavelmente têm efeito catalítico durante o estágio inicial de decomposição do material orgânico dentro da argila organofílica.^(22,23) Estes prótons podem atuar como sítios ácidos de Bronsted e, assim promover a degradação do polímero.^(24,25) Com base nestes resultados, confirmam-se mais uma vez que as bentonitas modificadas com os sais BP e MA-BP são estáveis termo-oxidativamente.

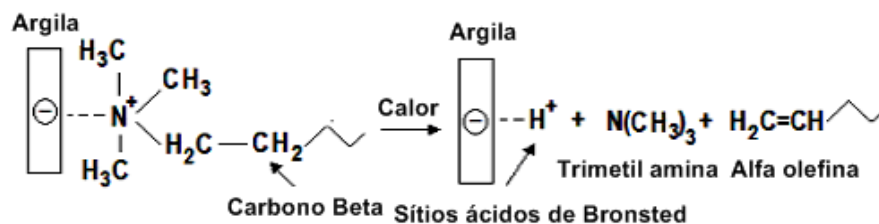


Figura 2 – Esquema da reação via eliminação Hoffman de argilas organofílicas baseada no mecanismo geral proposto por Fornes, Yoon e Paul.⁽²⁵⁾

Tabela 2 – Espaçamentos basais (d_{001}) das bentonitas organofílicas não envelhecidas e envelhecidas termicamente a 260°C por 15 minutos

Amostras	d_{001} (nm)		% Redução
	Não Envelhecidas a 260°C	Envelhecidas a 260°C	
ANOMA	1,92	1,42	35
APOMA	1,92	1,43	34
MMTOMA	1,90	1,38	37
ANOBP	2,29	2,20	4
APOBP	2,47	2,33	6
MMTOBP	2,29	2,13	7
ANOMA:BP	2,27	2,17	4
APOMA:BP	2,32	2,16	7
MMTOMA:BP	2,10	2,02	4

A estabilidade termo-oxidativo das bentonitas organofílicas pode ser avaliada também com base no aspecto visual. A Figura 3 apresenta as bentonitas organofílicas não envelhecidas e envelhecidas termicamente a 260°C por 15min. Nota-se que a coloração das bentonitas modificadas com os sais MA, BP e MA-BP, não envelhecidas termicamente, tende a um marrom claro, sendo a MMT independente dos surfactantes usados na modificação orgânica a de coloração mais clara. Por outro lado, após envelhecimento térmico, a MMT com diferentes surfactantes apresenta coloração mais escura (preta) do que as demais bentonitas organofílicas (marrom). A coloração mais escura da bentonita organofílica MMTOMA pode está associada à maior decomposição do sal orgânico devido à presença de



uma maior quantidade de sítios catalíticos ativos na argila MMT.⁽¹⁵⁾ Isto sugere que a degradação do surfactante durante a preparação dos nanocompósitos, pelo processo de intercalação por fusão, está associada não só a baixa estabilidade do surfactante acima de 200°C, mas também ao tipo de argila empregada na modificação orgânica. Neste caso o tipo de bentonita, baseada na composição química, foi responsável pela degradação do surfactante e, conseqüentemente, pela menor estabilidade termo-oxidativa.

Baseado no estudo de envelhecimento térmico das bentonitas modificadas com os sais MA, BP e MA-BP, pode-se concluir que embora as três argilas possam ser usadas na preparação de nanocompósitos de PET, pelo processo de intercalação por fusão, a bentonita purificada modificada com os sais BP e MA-BP parece mais indicada para esta aplicação, devido sua maior estabilidade térmica e menor quantidade de sítios catalíticos.

Amostras não envelhecidas termicamente



Amostras envelhecidas a 260°C / 15min



ANOMA

APOMA

MMTOMA

Amostras não envelhecidas termicamente



Amostras envelhecidas a 260°C / 15min



ANOBP

APOBP

MMTOBP

Amostras não envelhecidas termicamente



Amostras envelhecidas a 260°C / 15min

ANOMA:BP
APOMA:BP
MMTOMA:BP

Figura 3 – Imagens das bentonitas AN, AP e MMT modificadas com os sais MA, BP e MA-BP, não envelhecidas e envelhecidas termicamente a 260°C por 15 minutos.

4 CONCLUSÕES

A influência dos tipos de sais orgânicos usados na modificação orgânica de diferentes tipos de argilas foi investigada através de envelhecimento térmico e, então analisada por FTIR e DRX. Através destas análises pode-se concluir que o sal alquil fosfônio é mais estável termicamente do que o sal alquil amônio, porém, ao se empregar a mistura de ambos os sais na modificação orgânica das argilas observou-se, após envelhecimento térmico, uma considerável estabilidade térmica e uma coloração mais clara, implicando em menor degradação, observada especialmente, quando a argila purificada foi empregada. Sendo assim, acredita-se que a argila purificada modificada com a mistura dos sais orgânicos (alquil amônio e alquil fosfônio) seja mais promissora para ser usada como carga na preparação de nanocompósitos de poliméricos, especialmente do polímero PET pelo método de intercalação por fusão, sem causar efeito negativos no produto final.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Bentonit União do Nordeste – BUN pela doação da bentonita Argel 35. A RENAMI/INAMI e ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 XIE, W.; GAO, Z.; LIU, K.; PAN, W.; VAIA, R.; HUNTER, D.; SINGH, A. Thermal characterization of organically modified montmorillonite. *Thermochimica Acta*, v. 367-368, p. 339-340, 2001.
- 2 PANDEY, J. K.; REDDY, K. R.; KUMAR A. P.; SINGH, R. P. An overview on the degradability of polymer nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, v. 88, p. 234-250, 2005.
- 3 XIE, W.; XIE, R.; PAN, W.; HUNTER, D.; KOENE, B.; TAN, L., VAIA, R. Thermal stability of quaternary phosphonium modified montmorillonites, *Chemistry of Materials*, v. 14, p. 4837-4845, 2002.
- 4 GILMAN, J. W.; AWAD, W. H.; DAVIS, R. D.; SHIELDS, J.; HARRIS Jr., R. H. H.; DAVIS, C.; MORGAN, A. M.; SUTTO, T. E.; CALLAHAN, J.; TRULOVE, P. C.; DELONG, H. C. Polymer/layered silicate nanocomposites from thermally stable trialkylimidazolium-treated montmorillonite, *Chemistry of Materials*, v. 14, p. 3776-3785, 2002.
- 5 AWAD, W. H.; GILMAN, J. W.; NYDEN, M.; HARRIS, R. H.; SUTTO, T. E.; CALLAHAN, J.; TRULOVE, P. C.; DELONG, H. C.; FOX, D. M. Thermal degradation studies of alkyl-



- imidazolium salts and their application in nanocomposites, *Thermochimica Acta*, v. 409, p. 3-11, 2004.
- 6 HEDLEY, C. B.; YUAN, G.; THENG, B. K. G. Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants, *Applied Clay Science*, v. 35, p. 180-188, 2007.
 - 7 PATEL, H. A.; SOMANI, R. S.; BAJAJ, H. C.; JASRA, R. V. Preparation and characterization of phosphonium montmorillonite with enhanced thermal stability, *Applied Clay Science*, v. 35, p. 194-200, 2007.
 - 8 AVALOS, F.; ORTIZ, J. C.; ZITZUMBO, R.; LÓPEZ-MANCHADO, M. A.; VERDEJO, R.; ARROYO, M. Phosphonium salt intercalated montmorillonites, *Applied Clay Science*, v. 43(1), p. 27-32, 2009.
 - 9 GUAN, G.; LI, C.; ZHANG, D.; JIN, Y. The effects of metallic derivatives released from montmorillonite on the thermal stability of poly(ethylene terephthalate)/montmorillonite nanocomposites, *Applied Polymer Science*, v. 101, p. 1692-1699, 2006.
 - 10 ZHU, J. ; UHL, F. M. ; MORGAN, A. B. ; WILKIE, C. A. Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability, *Chemistry of Materials*, v. 13, p. 4649-4654, 2001.
 - 11 CHEN, T. J.; SANTOS, P. S.; FERREIRA, H. C.; ZANDONADI, A. R.; CALIL, S. F.; CAMPOS, L. V. Determinação da Capacidade de Troca de Cátions e da Área Específica de Algumas Argilas e Caulins Cerâmicos Brasileiros Pelo Azul de Metileno e Sua Correlação com Algumas Propriedades Tecnológicas, *Cerâmica*, v. 20, n. 79, 305-327, 1974.
 - 12 CAMARGO, A. O.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos, Instituto Agrônomo, p. 44-47, 1986.
 - 13 CLOISITE Na⁺. Southern Clay Products/Product Bulletin/Cloisite® <www.scprod.com> Acesso em: 15 abr. 2008.
 - 14 SILVA, S.; ARAÚJO, P. E.; FERREIRA, K. M.; CANEDO, E.; CARVALHO, L.; RAPOSO, C. M. Effect of Clay/water ratio during bentonite Clay organophilization on the characteristics of the organobentonites and its polypropylene nanocomposites, *Polymer Engineering and Science*, v. 49, p. 1696-1702, 2009.
 - 15 LEITE, I. F.; SOARES, A. P. S.; CARVALHO, L. H.; RAPOSO, C. M. O.; MALTA, O. M. L.; SILVA, S. M. L. Characterization of pristine and purified organobentonites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.100 (2), p. 563-569, 2010.
 - 16 HE, H.; FROST, R. L.; XI, Y.; ZHU, J. Raman spectroscopic study of organo-montmorillonites, *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 35, p. 316-323, 2004.
 - 17 XUE, W.; HE, H.; ZHU, J.; YUAN, P. FTIR investigation of CTAB-Al-montmorillonites complexes, *Spectrochimica Acta Part A*, v. 67, p. 1030-1036, 2007.
 - 18 GUAN, G.; Li, C.; ZHANG, D. Spinning and properties of poly(ethylene terephthalate)/organomontmorillonite nanocomposite fibers, *Applied Polymer Science*, v. 95, p. 1443-1447, 2005.
 - 19 LEE, J. W.; LIM, Y. T.; PARK, O. O. Thermal characteristics of organoclay and their effects upon the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites, *Polymer Bulletin*, v. 45, p. 191-198, 2000.
 - 20 OSMAN, M. A.; PLOETZE, M.; SKRABAL, P. Structure and properties of alkylammonium monolayers self-assembled on montmorillonite platelets, *Journal of Physics and Chemical B*, v. 108, p. 2580-2588, 2004.
 - 21 MENÉNDEZ, A.; BÀRCENA, M.; JAIMEZ, E.; GARCÍA, J. R.; RODRÍGUEZ, J. Intercalation of n-alkylamines by γ-titanium phosphate. Synthesis of new materials by thermal treatment of the intercalation compounds, *Chemistry of Materials*, v. 5, 1078-1084, 1993.
 - 22 BORA, M.; GANGULI, J. N.; DUTTA, D. K. Thermal and spectroscopic studies on the decomposition of [Ni{di(2-aminoethyl)amine}₂]- and [Ni(2,2':6',2''-terpyridine)₂]-Montmorillonite intercalated composites, *Thermochimica Acta*, v. 346, p. 169-175, 2000.



- 23 RAMOS FILHO, F. G.; MELO, T. J. A.; RABELLO, M. S.; SILVA, S. M. L. Thermal stability of nanocomposites base don polypropylene and bentonite, *Polymer Degradation and Stability*, v. 89, p. 383-392, 2005.
- 24 XU, X.; DING, Y.; QIAN, Z.; WANG, F.; WEN, B.; ZHOU, H.; ZHANG, S.; YANG, M. Degradation of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites during melt extrusion: Effect of clay catalysis and chain extension, *Polymer Degradation and Stability*, v. 94, p. 113-123, 2009.
- 25 FORNES, T. D.; YOON, P. J.; PAUL, D. R. Polymer matriz degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites, *Polymer*, v. 44(24), p. 7545-7556, 2003.