



Tema: Materiais cerâmicos, compósitos e poliméricos

USO DE ARGILA ORGANOFÍLICA COMO ADITIVO NUCLEANTE PARA POLIPROPILENO*

Albaniza Alves Tavares¹

Diêgo Fabrício Alcântara Silva²

Daniela de Lourdes Anjos Coutinho Simões Andrade³

Claudia Maria de Oliveira Raposo⁴

Eduardo Luís Canedo⁵

Suédina Maria de Lima Silva⁶

Resumo

Neste estudo, a influência do tipo de argila como nucleante heterogêneo para o PP foi avaliada. As argilas organofílicas MPH e MPTH, provenientes do Laboratório de físico-química da UAMG/UFCG, e C20A da Southern Clay Products, em teor de 1% em massa, foram misturadas com o polipropileno (PP) compatibilizado com 15% em massa de polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA), em misturador interno do reômetro de torque Haake visando a obtenção de concentrados que posteriormente foram diluídos com o PP em extrusora. As amostras preparadas foram caracterizadas por medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difratometria de raios-X (DRX). Os resultados obtidos mostraram que embora as três argilas tenham atuado como agente nucleante para o PP a MPH foi a mais eficiente.

Palavras-chave: PP; Argila organofílica; Agente nucleante.

USE OF ORGANOCCLAY AS NUCLEATING ADDITIVE FOR POLYPROPYLENE

Abstract

In this study, the influence of the type of clay as a heterogeneous nucleant for PP was evaluated. The organoclays MPH and MPTH, from the Laboratory of Physical and Chemical UAMG / UFCG and C20A from Southern Clay Products in content of 1 mass%, were mixed with polypropylene (PP) compatibilized with 15 wt% of polypropylene grafted with maleic anhydride (PP-g-MA) in the torque rheometer Haake internal mixer in order to obtain concentrates were subsequently diluted with PP extruder. The prepared samples were characterized by differential (DSC) scanning calorimetry and X-ray diffractometry (XRD). The results showed that although the three clays have acted as nucleating agent for PP MPH was the most efficient.

Keywords: PP; Organoclay; Nucleating agent.

¹ Pós-Graduanda, Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande, PB, Brasil.

² Graduando, Departamento de Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande, PB, Brasil

³ Eng^a de Materiais, Doutora, Professora Departamento de Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande, PB, Brasil.

⁴ Eng^a Química, Doutora, Professora Departamento de Mineração e Geologia, UFCG, Campina Grande, PB, Brasil

⁵ Eng^o Químico, Doutor, Pesquisador do Instituto de Tecnologia de Pernambuco (ITEP), Recife, PE, Brasil.

⁶ Eng^a de Materiais, Doutora, Professora Departamento de Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande, PB, Brasil.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A combinação atrativa de baixo custo, fácil processabilidade e bom balanço de propriedades faz do polipropileno um dos termoplásticos de maior consumo mundial. A grande versatilidade deste polímero, seja na forma pura ou reforçada, permite ampla gama de aplicação em fibras, filmes e artefatos moldados [1]. Entretanto, apresentam desvantagens tais como baixa propriedade de barreira ao oxigênio, baixa estabilidade térmica e dimensional que podem limitar seu uso em certas aplicações [2].

Uma estratégia para melhorar as propriedades do PP é através do desenvolvimento de nanocompósitos polímeros/silicato em camadas. Esta abordagem tem atraído grande interesse acadêmico e industrial devido à possibilidade de melhorar propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e de barreira a baixos níveis de carregamento (1 a 5% em massa de argila organofílica) sem comprometimento da processabilidade e da densidade do material, fatores essenciais para a indústria de embalagens [3]. Além disso, alguns estudos têm demonstrado que uma pequena quantidade de argila organofílica quando bem dispersa pode atuar como agente nucleante eficaz para acelerar a cristalização do polipropileno (PP) e neste caso promover o melhoramento das propriedades mecânicas devido à formação de cristais mais perfeitos e ao aumento no número de moléculas atadoras [4-8].

Nanocompósitos polímero/silicato em camadas podem ser preparados por três rotas: intercalação por solução, polimerização in situ e intercalação por fusão, sendo esta última a preferida por dispensar o uso de solventes (reduzindo o número de etapas, riscos ambientais e custo) bem como possibilitar o uso de equipamentos de processamento convencionais como extrusoras e injetoras [9]. Embora estudos sobre nanocompósitos PP/argila organofílica tenham sido realizados, as propriedades dos nanocompósitos obtidos são fortemente dependentes das características da argila.

Entre os fatores que governam o melhoramento das propriedades podemos citar o grau de esfoliação da argila em presença do polímero e a afinidade entre ambos [10]; a escolha correta da argila modificada [11]; e o seu grau de pureza, visto que a presença de contaminantes, como a matéria orgânica presente na bentonita, pode intervir na conversão da argila natural em organofílica e conseqüentemente reduzir as interações polímero/argila e assim a extensão de intercalação ou esfoliação no nanocompósito final. Além disso, as argilas organofílicas empregadas no desenvolvimento dos nanocompósitos PP/argila reportados na literatura são do tipo comerciais, frequentemente provenientes da National Lead Industries, Sud-Chemie e Southern Clay Products, e, portanto de custo muito elevado o que pode inviabilizar a aplicação comercial destes nanocompósitos poliméricos em indústrias brasileiras [12]. Neste estudo a proposta foi utilizar duas argilas bentonitas preparadas com tecnologia nacional no laboratório de Físico-química da Unidade Acadêmica de Mineração e Geologia da UFCG (MPH e MPTH) e uma comercial (C20A) na preparação de nanocompósitos de polipropileno (PP) e avaliar o uso destas como aditivo nucleante heterogêneo para o PP.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

As argilas organofílicas empregadas neste estudo foram: a montmorilonita organofílica Cloisite 20A (C20A), fornecida pela Southern Clay Products, Texas/EUA, com capacidade de troca de cátions (CTC) de 0,95 meq/g de argila [13] e as bentonitas organofílicas (MPH e MPTH), fornecidas pelo Laboratório de Físico-química da Unidade Acadêmica de Mineração e Geologia da UFCG/Campina Grande/PB, com CTC de 0,92 meq/g de argila. O polipropileno (PP) HP525M (índice de fluidez de 8 g/10min a 230°C/2,16 Kg - ASTM D 1238), produzido pela Quattor e fornecido pela Felinto Indústria e Comércio LTDA, na forma de pellets, foi empregado como matriz polimérica na preparação dos filmes dos nanocompósitos [14]. Polipropileno modificado com anidrido maléico (PGA), de nome comercial Polybond®3150 (índice de fluidez de 50g/10 min a 230°C/2,16 Kg, temperatura de fusão de 157°C, nível de 0,5% em massa de anidrido maléico), fornecido pela Chemtura Indústria Química do Brasil [15] foi utilizado como compatibilizante na preparação dos nanocompósitos PP/argila organofílica.

2.2 Métodos

Inicialmente concentrados (masterbatches) de PGA e argila organofílica (C20A, MPH e MPTH) foram preparados na proporção 3:1, em um misturador interno (Reomix 600) do reômetro de torque Haake-Büchler System 90, operando com rotores do tipo *roller*, a uma temperatura de 170°C e velocidade de 60 rpm durante 12 minutos. Em seguida os concentrados foram triturados, secos (80°C/24h) e posteriormente diluídos no PP em extrusora dupla rosca contra rotativa do reômetro de torque Haake, em quantidade que resultou em híbridos com 1% em massa de argila e 15% em massa de PGA. As amostras extrusadas foram trituradas, secas (80°C/24h) e alimentadas em extrusora Chill-Roll 16 de filme plano da AX Plásticos, operando com zonas de aquecimento estabelecidas num gradiente de 196 a 206°C, visando obter filmes planos. Os filmes de PP puro e da matriz polimérica foram codificados de PP e PP/PGA, respectivamente e os concentrados e os híbridos na forma extrusada e de filmes estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Codificação dos concentrados e dos híbridos

Amostra (Concentrado)	Código	Amostra (Extrusado)	Código	Amostra (Filme)	Código
PGA/C20A	CC20A	PP/PGA/C20A	HEC20A	PP/PGA/C20A	HFC20A
PGA/MPH	CMPH	PP/PGA/MPH	HEMPH	PP/PGA/MPH	HFMPH
PGA/MPTH	CMPTH	PP/PGA/MPTH	HEMPTH	PP/PGA/MPTH	HFMPH

2.2.1 Caracterização

As medidas de DRX foram realizadas em equipamento Shimadzu XDR 7000 a 40kV e 30mA, com comprimento de onda $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$, em um intervalo de 2θ entre 2,0 e 12,0° e velocidade de varredura de 2°/min. As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em um calorímetro, modelo Q20, da TA Instruments, utilizando cadinho de alumínio fechado sob atmosfera de nitrogênio

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

50 ml/min com massa aproximada das amostras de 10 mg sob aquecimento de 30°C até 280°C a 10°C/min e resfriadas até 30°C a mesma razão de aquecimento.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com os difratogramas correspondentes aos híbridos com a argila comercial C20A (Figura 1a) observa-se a formação de nanocompósitos, conforme indicado pelo aumento da distância interplanar basal (001) da argila dispersa no polímero tanto para o híbrido extrusado quanto para o híbrido na forma de filme plano (HEC20A e HFC20A). Os nanocompósitos obtidos sugerem uma morfologia intercalada desordenada caracterizada pelo perfil do plano difratado (001) da argila, de baixa intensidade cuja abertura corresponde a 3,8 nm (HEC20A) e 4,0 nm (HFC20A). Por outro lado, para os híbridos preparados com as bentonitas organofilizadas no laboratório da UFCG, HFMPH (Figura 1b) e HFMPH (Figura 1c), não se observa a formação de picos na faixa de 2θ analisada. É possível que para estes sistemas a distância interplanar basal da argila (001) tenha sido superior a 4,0 nm, sugerindo a formação de nanocompósitos com estrutura intercalada desordenada tendendo a esfoliada, devido a maior penetração das cadeias poliméricas entre as camadas da argila. No híbrido HFMPH é possível que o efeito cisalhante e a maior temperatura empregada durante o processamento (máxima de 206°C para os híbridos HFC20A, HFMPH e 211°C para o híbrido HFMPH) tenham promovido a destruição dos aglomerados de argila permitindo a entrada das cadeias poliméricas entre as camadas da argila, auxiliando no processo de intercalação/esfoliação. Os resultados estão de acordo com os reportados na literatura para estudos semelhantes [16-19].

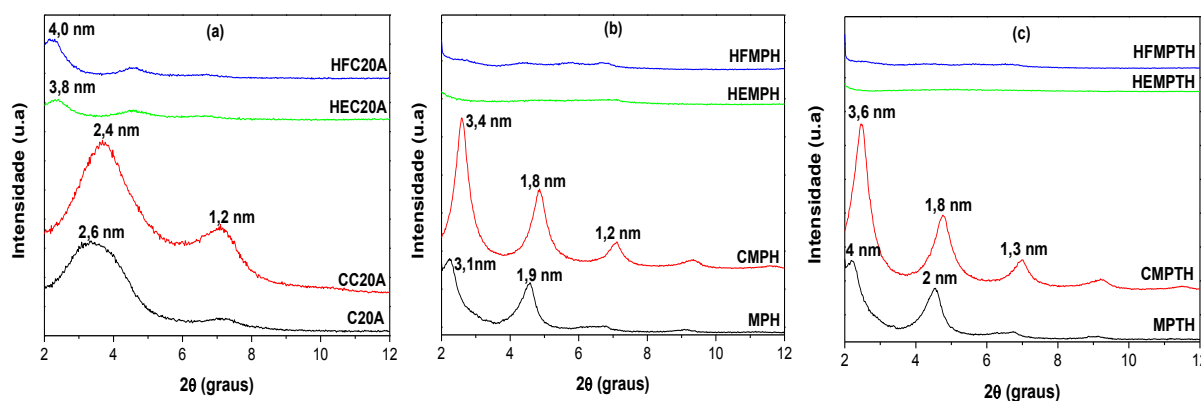


Figura 1. Difratogramas das argilas, dos concentrados e dos híbridos na forma extrusada e de filmes.

Visando avaliar o efeito do tipo de argila no processo de cristalização da matriz polimérica (PP/PGA), medidas de DSC foram conduzidas. A Figura 2 apresenta as curvas de cristalização, sob resfriamento a partir da fusão, a 10°C/min, do PP puro, da matriz polimérica (PP/PGA) e dos híbridos extrusados na forma de filmes planos de PP/PGA contendo 1% em massa de argila organofílica (HFC20A, HFMPH e HFMPH). A temperatura de cristalização (T_c) dos nanocompósitos aumentou em relação a matriz polimérica pura (PP/PGA), devido, possivelmente, ao efeito da nucleação heterogênea das partículas de argila no processo de cristalização do polímero. No estado fundido, os seguimentos das moléculas de PP podem interagir com a superfície da argila, originando núcleos de cristalização [20]. Outra possível razão para o aumento na T_c do PP/PGA com a incorporação de argilas organofílicas

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

é que a carga inorgânica pode favorecer ao empilhamento ou ao ordenamento das cadeias de PP para o crescimento dos cristalitas [21].

De acordo com a Figura 2 e Tabela 2, os valores de T_c para os nanocompósitos praticamente não variaram em função do tipo de argila. Além disso, a incorporação destas argilas a matriz polimérica PP/PGA resultou em um aumento de apenas 3 °C. Os dados de DRX apresentados na Figura 1 sugerem que a área superficial das partículas de argila disponível para interações no PP/PGA/argila deve ter sido a mesma para os três nanocompósitos resultando em um efeito nucleante similar.

É sabido que se a argila estiver dispersa dentro da matriz polimérica em escala nanométrica, onde os tamanhos das partículas de argila se encontram próximos aos das cadeias poliméricas, o molhamento das partículas de argila pelas cadeias poliméricas pode ser pouco favorecido e neste caso a argila atuará como fraco agente de nucleação heterogêneo para o polímero.

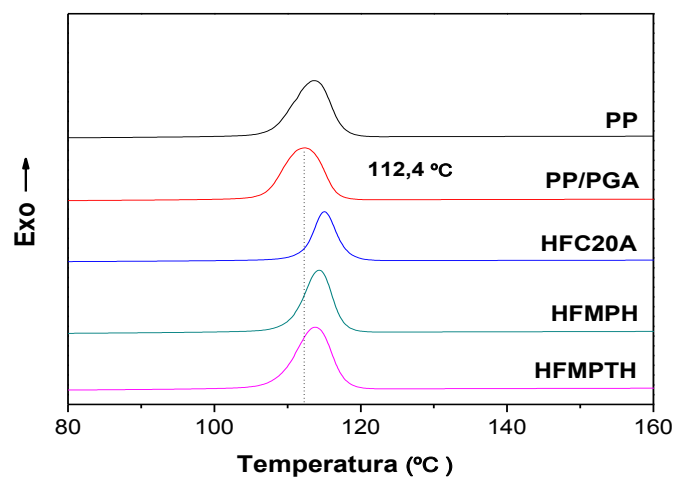


Figura 2. Curvas de DSC a uma taxa de resfriamento de 10 °C/min.

Tabela 2. Dados obtidos das curvas de DSC

Parâmetro	Unidade	PP	PP/PGA	HFC20A	HFMPH	HFMPTH
Temperatura do pico de cristalização	(°C)	113,7	112,4	115,6	115,1	113,8
Cristalinidade	(%)	55,3	43,6	40,0	48,8	42,5
Taxa máxima de cristalização	(min ⁻¹)	1,513	1,614	1,842	1,751	1,514
Tempo para cristalizar 50% do total	(min)	0,92	1,02	0,88	0,87	0,91

A partir dos dados de cristalização não isotérmica obtidos por DSC, a cristalinidade relativa, como uma função da temperatura, do PP puro, da matriz PP/PGA e dos nanocompósitos PP/PGA/argila organofílica, foi determinada usando a Equação 1.

$$X_t = \int_{T_0}^T (dH_c / dT) / \int_{T_0}^{T_c} (dH_c / dT) dT \quad (1)$$

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Onde T_0 e T_∞ são as temperaturas de cristalização inicial e final, respectivamente e dH_c/dT é o fluxo de calor.

A Figura 3 mostra que nos intervalos entre 10 e 90% de cristalinidade relativa, os nanocompósitos (HFC20A, HFMPH e HFMPTH) alcançaram estes percentuais em temperaturas mais altas do que a matriz polimérica pura (PP/PGA) submetida às mesmas condições de processamento. Isto confirmando a atuação das argilas (C20A, MPH e MPTH) como nucleantes heterogêneos para o PP/PGA.

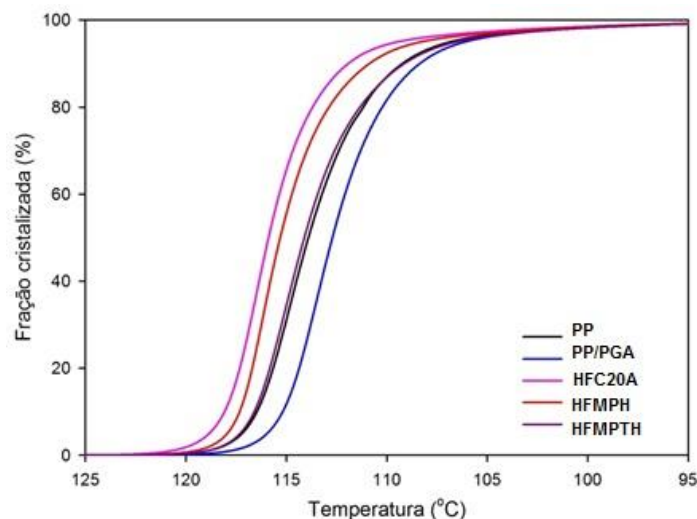


Figura 3. Grau relativo de cristalinidade (fração cristalizada) com a temperatura sob taxa de resfriamento de 10 °C/min.

A Figura 4 mostra as curvas da taxa de cristalização em função da temperatura para o PP puro, PP/PGA e para os nanocompósitos (HFC20A, HFMPH e HFMPTH). Embora as duas argilas (MPH e MPTH), organofilizadas no laboratório de físico-química da Unidade Acadêmica de Mineração e Geologia da UFCG, possam ser usadas como nucleantes heterogêneos para o PP, a argila MPH é a mais indicada para tal finalidade, pois apresentaram um melhor efeito na nucleação do PP/PGA (Tabela 2). Com a adição de apenas 1% em massa de MPH ao PP/PGA, a temperatura de cristalização do mesmo aumento de 112°C para 115°C; próxima à apresentada pelo nanocompósito preparado com a argila organofílica comercial (C20A), proveniente da Southern Clay Products/EUA, que foi de 116°C.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

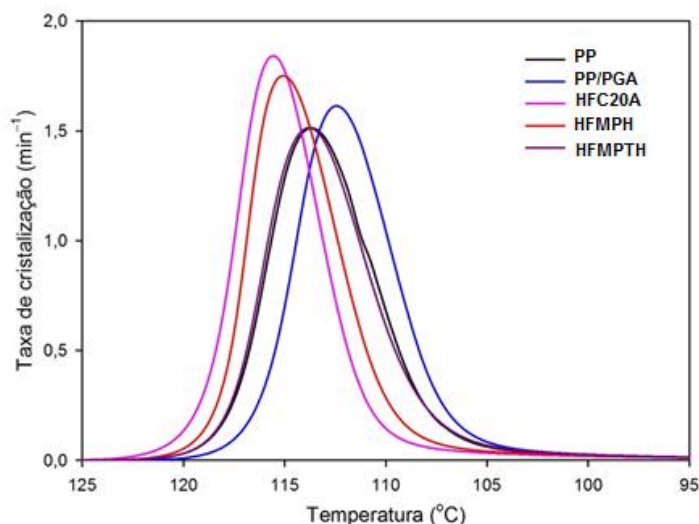


Figura 4. Taxa de cristalização com a temperatura sob taxa de resfriamento de 10°C/min.

Este é um resultado relevante do ponto de vista industrial, pois o PP é um polímero cristalizável, mas com velocidade de cristalização relativamente baixa. O aumento na velocidade de cristalização do PP garante uma solidificação mais rápida do polímero fundido quando resfriado. Isto leva a uma redução do tempo de ciclo durante a moldagem por injeção e, propriedades tais como resistência a tração, temperatura de distorção térmica e dureza são aumentadas pela ação do agente nucleante. Por causa da diminuição no tamanho dos esferulitos, as propriedades óticas, como transparência e brilho do polímero nucleado são também melhoradas [22]. Além destas vantagens, como a argila proveniente de empresa local (Bentonit União Nordeste/Campina Grande/Paraíba), organofílica com tecnologia local (MPH) apresentou comportamento semelhante ao da argila organofílica comercial (C20A), fornecida pela Southern Clay Products/ EUA, o uso destas (MPH) pode ser uma alternativa atraente para aplicações do PP moldado por injeção onde o custo é um fator primordial.

4 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos fica evidenciado que o tipo de argila organofílica empregada na preparação dos híbridos afetou a morfologia e a cristalização do PP. Os dados de difratometria de raios X evidenciam a formação de nanocompósitos com morfologia intercalada desordenada para o híbrido HFC20A e morfologia intercalada desordenada tendendo a esfoliada para os híbridos HFMPH e HFMPH. As argilas organofílicas C20A, MPH e MPTH quando misturadas ao PP atuaram como agentes nucleantes heterogêneos para o PP, aumentando sua temperatura de cristalização. Os resultados obtidos mostraram que embora as duas argilas preparadas com tecnologia nacional (MPH e MPTH) tenham atuado como agente nucleante para o PP a MPH foi a mais eficiente, apresentando valores próximos aos obtidos com a argila comercial.

* Contribuição técnica ao 69^o Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14^o ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Capes e ao CNPq pelo apoio financeiro a Bentonit União Nordeste S/A pela doação da bentonita *in natura*, à Felinto Indústria e Comércio pela doação do polipropileno, à Chemtura Indústria Química do Brasil pelo fornecimento do compatibilizante e ao prof. Dr. Marcus Vinícius Lia Fook por disponibilizar os equipamento do Certibio para caracterização das amostras.

REFERÊNCIAS

- 1 Twede D, Goddard R. Materiais para embalagens. São Paulo: Editora Blucher; 2010.
- 2 Modesti M, Lorenzetti A, Bon D, Besco S. Thermal behavior of compatibilised polypropylene nanocomposite: Effect of processing conditions. *Polymer Degradation and Stability*. 2006; 91: 672-680.
- 3 Ray SS, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*. 2003; 28: 1539-1641.
- 4 Lei SG. Formulation and mechanical properties of polypropylene nanocomposites. M.Asc thesis, Concordia University, Department of Mechanical and Industrial Engineering; 2003.
- 5 Dong Yu, Bhattacharyya Debes. Effects of clay type, clay/compatibiliser content and matrix viscosity on the mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites. *Composites: Part A*. 2008; 39: 1177-1191.
- 6 Liu X, He A, Du K, Han Charles C. Isothermal crystallization behavior of exfoliated-PP/IMMT nanocomposites via in situ polymerization. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*. 2009; 47:2215-2225.
- 7 Maiti P, Nam PH, Okamoto M, Kotaka T, Hasegawa N, Usuki A. The effect of crystallization on the structure and morphology of polypropylene/clay nanocomposites. *Polym Eng Sci*. 2002; 42: 1864-1871.
- 8 Dai Xin, Zhang Zishou, Wang Chunguang, Ding Qian, Jiang Juan, Mai Kancheng. A novel montmorillonite with b-nucleating surface for enhancing b-crystallization of isotactic polypropylene *Composites: Part A*. 2013; 9:1-8.
- 9 Davis CH, Mathias LJ, Gilman JW, Schiraldi DA, Shields JR, Trulove P, Sutto TE, Delong HC. Effects of melt-processing conditions on the quality of Poly(ethylene terephthalate) montmorillonite clay nanocomposites. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 2002; 40: 2661-2666.
- 10 García-López D, Picazo O, Merino JC, Pastor JM. Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. *European Polymer Journal*. 2003; 39(5): 945-950.
- 11 Tidjani A, Wald O, Pohl M, Hentschel MP, Schartel B. Polypropylene-graft-maleic anhydride-nanocomposites: I- Characterization and thermal stability of nanocomposites produced under nitrogen and in air. *Polymer Degradation and Stability*. 2003; 82: 133-140.
- 12 Coelho ACV, Souza Santos P. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – Uma revisão. *Química Nova*. 2007; 30: 1282-1294.
- 13 Ficha Técnica do Produto Southern Clay Products. Disponível em: <http://www.scprod.com/product_bulletins.asp>.
- 14 Ficha Técnica do produto Quattor. Disponível em: <<http://www.quattor.com.br/quattorweb/pt/index.aspx>>.
- 15 Ficha Técnica do Produto Chemtura Indústria Química do Brasil. Disponível em: <<http://www.specialchem4polymers.com/tds/polybond3150/chemtura/9374/index.aspx?lr=google&gclid=CONr5dSj7>>.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

- 16 Morelli FC, Ruvolo Filho A. Nanocompósitos de Polipropileno e Argila Organofílica: Difração de Raios X, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Permeação ao Vapor D'água. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2011; 20 (2): 121-125.
- 17 Lertwilmolnun W, Vergnes B., Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. *Polymer*. 2005; 46: 3462.
- 18 de Paiva LB, Morales AR, Guimarães TR. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. *Polímeros Ciência e Tecnologia*. 2006;16(2):136.
- 19 Fermino DM. Estudo das propriedades mecânicas, reológicas e térmicas de nanocompósito de HMSPP (polipropileno com alta resistência do fundido) com uma bentonita Brasileira: Universidade de São Paulo. São Paulo; 2011.
- 20 Leite IF, Malta OL, Raposo CM, Canedo LE, Carvalho LHd, Silva SMdL. Effect of different types of clays and organic modifiers on the morphology and thermal properties of PET nanocomposites. *Polímeros*. 2011;21(3):195-203.
- 21 Calcagno CIW, Mariani CM, Teixeira SR, Mauler RS. The effect of organic modifier of the clay on morphology and crystallization properties of PET nanocomposites. *Polymer*. 2007; 48: 966-974.
- 22 Wang Y, Gao J, Ma Y, Agarwal US. Study on mechanical properties, thermal stability and crystallization behavior of PET/MMT nanocomposites *Composites: Part B*. 2006; 37:399-407.

* *Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.*