

Artigo Científico

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE MISTURAS NO PROCESSO DE OTIMIZAÇÃO PARA A FORMAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS

Evaluation of the influence of mixtures in the optimization process for the formation of
nanocomposites

Luana Caliandra Freitas de Carvalho^{1*}; Nayane Oliveira Chaves²; José Carlos dos Santos Junior³; Iara de Fátima Gimenez⁴

¹Doutoranda em Ciências e Engenharia dos Materiais (P²CEM)- Universidade Federal de Sergipe (UFS) *campus* São Cristóvão. Avenida Marechal Rondon Jardim s/n - Rosa Elze, São Cristóvão - SE, 49100-000.

²Doutoranda em Ciências e Engenharia dos Materiais (P²CEM)- Universidade Federal de Sergipe (UFS) *campus* São Cristóvão. Avenida Marechal Rondon Jardim s/n - Rosa Elze, São Cristóvão - SE, 49100-000.

³Doutorando em Programa de Pós-graduação em Química (PPGQ)- Universidade Federal de Sergipe (UFS) *campus* São Cristóvão. Avenida Marechal Rondon Jardim s/n - Rosa Elze, São Cristóvão - SE, 49100-000.

⁴Docente do Programa de Pós graduação em Ciências e Engenharia dos Materiais (P²CEM)- Universidade Federal de Sergipe (UFS) *campus* São Cristóvão. Avenida Marechal Rondon Jardim s/n - Rosa Elze, São Cristóvão - SE, 49100-000.

Submetido em: 31.03.2022; Aceito em: 02.09.2022; Publicado em: 16.09.2022.

***Autor para correspondência:** calicarvalho@hotmail.com

Resumo: O Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) é intercalado entre suas lamelas pelo material polimérico PVP K10 e PVP360 na presença de água para a formação dos nanocompósitos. Em razão das forças que mantêm as lamelas “empilhadas” e com a elevada capacidade de modificação da sua composição, gera diversas possibilidades de combinações químicas nas camadas lamelares quanto ao ânion intercalado e a quantidade de água na estrutura do composto. O polímero, então, permeia no espaço interlamelar e as lâminas se reorganizam estando agora alteradas pela presença de polímero para formar, na melhor das hipóteses, uma estrutura multilamelar ordenada. O objetivo

deste estudo foi avaliar qual o melhor método em solução utilizado para a formação dos nanocompósitos e compreender a morfologia dos nanocompósitos, ou seja, o grau de dispersão dos polímeros na matriz da argila aniônica (HDL), conseqüentemente, correlacioná-la com as propriedades finais obtidas. Para o processo de dispersão das cargas, foram utilizados três métodos de dispersão: agitador mecânico, turrax e o banho ultrassom, onde as amostras ficaram por um período 30 min; 5 min e 1h, sob agitação magnética, turrax e banho ultrassom respectivamente. A morfologia dos nanocompósitos foi avaliada por Difração de Raios-X (DRX). As análises sugerem a formação dos nanocompósitos em até 1 hora de reação no banho ultrassom, resultado atribuído à estrutura amídica da PVP, capaz de estabilizar as lamelas negativamente carregadas da argila.

Palavras-chave: Hidróxido Duplo Lamelar, PVP, Nanocompósitos

Abstract: The Double Lamellar Hydroxide (HDL) is intercalated between its lamellae by the polymeric material PVP K10 and PVP360 in the presence of water for the formation of nanocomposites. Due to the forces that keep the lamellae “stacked” and the high capacity of modifying its composition, it generates several possibilities of chemical combinations in the lamellar layers regarding the intercalated anion and the amount of water in the structure of the compound. The polymer then permeates into the interlamellar space and the laminae rearrange themselves and are now altered by the presence of polymer to form, at best, an ordered multilamellar structure. The objective of this study was to evaluate the best solution method used for the formation of nanocomposites and to understand the morphology of the nanocomposites, that is, the degree of dispersion of the polymers in the anionic clay matrix (HDL), consequently, to correlate it with the final properties obtained. For the process of dispersion of the loads, three methods of dispersion were used: mechanical agitator, turrax and the ultrasound bath, where the samples were left for a period of 30 min; 5 min and 1 h, under magnetic stirring, turrax and ultrasound bath respectively. The morphology of the nanocomposites was evaluated by X-Ray Diffraction (XRD). The analyzes suggest the formation of nanocomposites within 1 hour of reaction in the ultrasound bath, a result attributed to the amide structure of PVP, capable of stabilizing the negatively charged lamellae of the clay.

Keywords: Lamellar Double Hydroxide, PVP, Nanocomposite

INTRODUÇÃO

As argilas aniônicas, como também são conhecidos os HDLs, são minerais descritos pelos mineralogistas desde o início do século XX. Devido as suas camadas de hidróxidos duplos com ânions interlamelares, o HDL dispõe de uma grande versatilidade estrutural, química, eletrônica, iônica, óptica e magnética, podendo ser utilizado como pó, forma granular, disperso em meio sólido ou em meio líquido.

Com a elevada capacidade de modificação da sua composição, gerando diversas possibilidades de combinações químicas nas camadas lamelares quanto ao ânion intercalado e a quantidade de água na estrutura do composto, tem sido bastante utilizado e é apresentado na literatura com diversos nomes, de acordo com o tipo do mineral e com a sua composição, como por exemplo: hidrotalcita (hidroxicarbonato de magnésio e alumínio), piroaurita (hidroxicarbonato de magnésio e ferro), dentre outros.(DUQUE *et al.*, 2017)

Nos polímeros a utilização de cargas orgânicas ou inorgânicas se tornou comum. Estes compósitos são utilizados em larga escala, combinando propriedades dos polímeros com cargas como, por exemplo, argilas em dimensões microscópicas alterando suas características, propriedades mecânicas, densidade e custo tornando os compósitos materiais que podem ter composições modificadas para atender diferentes necessidades de uso. (LEE *et al.*, 2005)

Para se obter nanocompósitos com propriedades otimizadas, as lamelas de argila devem ser dispersas preferencialmente na matriz polimérica. E de acordo com a natureza dos materiais empregados (tipo da argila, o íon orgânico introduzido e o polímero) e também o método de obtenção pode contribuir para o melhoramento das propriedades dos nanocompósitos. O excelente desempenho da argila como reforço na matriz é determinado pela elevada área superficial das partículas da argila. O revestimento com agente tensoativo tais como, sais quaternários de amônio, ajuda a melhorar a compatibilidade e, portanto, proporcionar uma forte interação interfacial entre as cadeias de argila e polímero, favorecendo a dispersão da argila na matriz (VASSILIOU *et al.*, 2010; BHOWMICK *et al.*, 2011; MARTINO *et al.*, 2017). Outro efeito dos agentes tensoativos é evitar possíveis aglomerações de partículas de argilas, e assim produzir nanocompósitos poliméricos mais estruturados (PATEL *et al.*, 2010).

Nos últimos 20 anos muitas pesquisas têm sido desenvolvidas sobre os nanocompósitos, devido as melhorias nas propriedades dos polímeros com a adição de pequena quantidade de argila, menos do que 10%. Mazur e colaboradores (2012) reiteram que os nanocompósitos se distinguem dos compósitos convencionais não apenas pelo fato de as partículas apresentarem dimensões nanométricas, mas pelo fato das suas propriedades serem determinadas por essas dimensões nanométricas. Segundo Paiva e colaboradores (2006), três principais tipos de estruturas podem ser obtidas quando um material cerâmico é disperso em uma matriz polimérica: estrutura de fase separada, quando as cadeias poliméricas não intercalam as camadas do material cerâmico levando a obtenção de uma estrutura com propriedades similares a um compósito convencional; estrutura intercalada quando as cadeias poliméricas são intercaladas entre a camada no material cerâmico (Figura 1), formando uma estrutura multicamada bem ordenada, que apresenta propriedades superiores a um compósito convencional; e estrutura esfoliada, onde o material cerâmico é completamente e uniformemente disperso em uma matriz polimérica, maximizando as interações entre as fases e elevando significativamente as propriedades físicas e mecânicas.

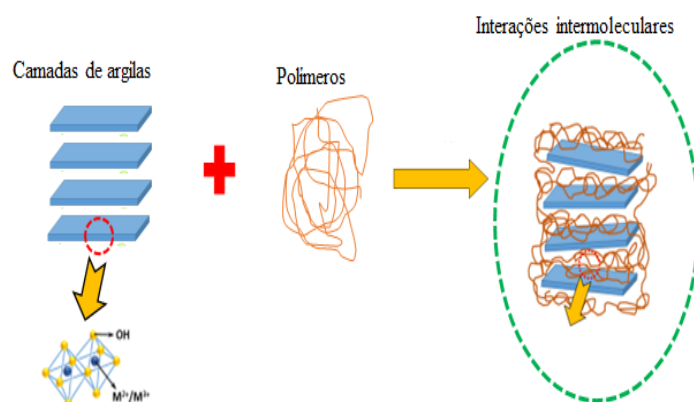


Figura 1. Formação dos Nanocompósitos (Fonte: Próprio autor)

Os principais benefícios que os nanocompósitos trazem sobre os polímeros são:

- Retardantes de chama, melhoria da resistência a chama pela verificação por calorimetria de cone, redução da fumaça e aumento da carbonização;
- Aumento da reciclabilidade;
- Aumento do módulo de tensão, com até 5% de carga pode ser aumentado o módulo dos termoplásticos, em incorporação com 20 a 50% das cargas tradicionais;
- Melhoria das propriedades de barreira a gases, devido à esfoliação e distribuição aleatória as moléculas de gás precisam percorrer um caminho tortuoso dentro do polímero, melhorando esta propriedade;
- Aumento da estabilidade dimensional, devido às interfaces criadas entre o polímero e as folhas de argila;
- Permite transparência devido à pequena carga em porcentagem de massa requerida e a esfoliação;

O nanocompósito em estudo envolve as seguintes matérias-primas: matriz Hidróxido Duplo Lamelar (HDL), Polivinilpirrolidona (PVPP), Polivilpirrolidona (PVP): PVPK10 e PVPK360 utilizando métodos de agitação diferentes que tem sido bem estabelecida através de técnicas como a difração de raios X de baixo ângulo (DRX). Devido a maior facilidade de análise e disponibilidade de equipamento a difração de raio X é a técnica mais utilizada para avaliar a estrutura dos nanocompósitos.

A Tabela 1 apresenta a relação de reagentes utilizados para a formação dos nanocompósitos.

Tabela 1. Relação dos reagentes utilizados para nanocompósitos

REAGENTES	AMOSTRAS	FÓRMULA MOLECULAR	PROCEDÊNCIA
HDL	0,4 HDL	$\text{CH}_{16}\text{Al}_2\text{Mg}_6\text{O}_{19}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Aldrich Chemistry
Polivinilpirrolidona	0,4HDL+2,0PVP360	(C ₆ H ₉ NO) _n	Sigma Life Science
Polivinilpirrolidona	0,4HDL+2,0PVP10	(C ₆ H ₉ NO) _n	Sigma Life Science
	4,0HDL+1,0PVP360		
	4,0HDL+3,0PVP360		
	0,4HDL+2,0PVP360		
	2,0HDL+3,0PVP10		
	4,0HDL+3,0PVP10		
	0,4HDL+2,0PVP360		

MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais usados na preparação dos nanocompósitos foram HDL($\text{CH}_{16}\text{Al}_2\text{Mg}_6\text{O}_{19}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, MW: 603,98g/mol, d:2,0g/mL at 25°C(lit); PVP K10; PVPK360.

Preparação dos nanocompósitos

Os nanocompósitos de HDL foram preparados pelo método de dispersão em suspensão (Figura 2), em água destilada. Para a formação dos nanocompósitos foram utilizados três métodos de homogeneização: agitador mecânico, turrax e banho ultrassom. As composições das amostras podem ser visualizadas na Tabela 1.

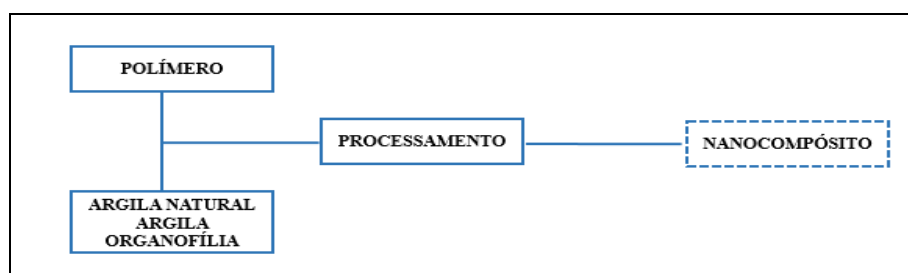


Figura 2. Preparação de nanocompósito por dispersão (Fonte: Próprio autor)

As amostras foram preparadas em duas etapas. Primeiramente, foi pesado os materiais, misturando os componentes (HDL+PVPK10+ÁGUA; HDL+PVPK360+ÁGUA) para promover, através do inchamento da argila, um aumento das distâncias interlamelares.

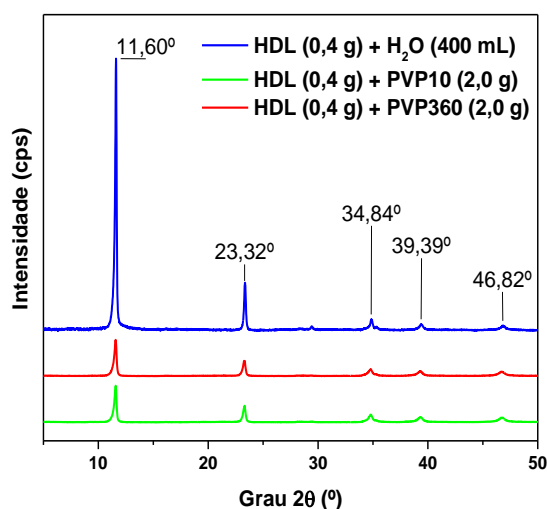
Com o intuito de tornar ainda mais eficiente o processo de dispersão das cargas, foram utilizados agitador mecânico, turrax e o banho ultrassom, onde as amostras ficaram por um período 30 min; 5 min e 1h, sob agitação magnética, turrax e banho ultrassom respectivamente. Na segunda etapa de preparação, as amostras foram retiradas dos processos de homogeneização e em seguida foram filtradas, secas a temperatura ambiente e analisadas no DRX.

Caracterização-Difração de Raios X (DRX)

As amostras foram analisadas em Difratorômetro de Raios X (Shimadzu Lab X XRD-600) operação a 20-60Kv. O ângulo de difração 2θ foi registrado de 2 a 20° em temperatura ambiente e a radiação $\text{CuK}\alpha$ foi utilizada como fonte dos raios X. Para obtenção do valor de espaçamento interlamelar foi realizado tratamento matemático e aplicação da Equação de Bragg.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros de difração de raios X para os nanocompósitos são mostrados na Figura 3. Pode-se observar que o espectro da argila pura (a) utilizando o agitador mecânico, apresenta picos de difração mais intensos na região de $11,60^\circ$ (2θ) que é referente ao plano de difração basal 003 da estrutura do HDL que corresponde à distância de 0,76nm de HDL, característica da estrutura do HDL. A figura 2(b) mostra que com a presença do polímero, ocorre uma diminuição significativa da intensidade relativa do pico em $11,6^\circ$ em relação aos demais picos.



- Argila Pura – Agitador mecânico
- Nanocompósito de HDL/PVP10- Turrax
- Nanocompósitos de HDL/PVP360 - Ultrassom

Figura 3. Difratogramas de argila pura (a) e dos nanocompósitos: (b) HDL/PVP10 e (c) HDL/PVP360.

Para os nanocompósitos: HDL/PVP10 E HDL/PVP360 agitados por ultrassom e turrax respectivamente, verifica-se que não ocorreu deslocamento do pico com relação ao da argila pura. Os picos observados sugerem ainda a presença de estruturas ordenadas, do tipo tactóides em ambos os nanocompósitos, indicando que não houve esfoliação total mesmo com o processo de preparação com os diferentes tipos de polímeros e tipo de agitação.

Os nanocompósitos com PVP 10 e PVP360 apresentaram menor intensidade quando comparados ao HDL de argila pura. Esse decréscimo da intensidade dos picos pode ser atribuído à quebra dos aglomerados ocasionando maior dispersão das lamelas da argila ao longo da matriz. (SANTOS *et al.*, 2008).

No presente trabalho foi encontrado um valor de espaçamento lamelar de 0,76nm para o HDL puro, resultado similar ao de Domingui e colaboradores (2015).

As tabelas 2, 3 e 4 mostram as razões de intensidade do pico para os diferentes tipos de agitadores. É possível observar que o efeito principal é a presença do polímero, pois nota-se que a agitação da argila em água pura não afetou a elevada cristalinidade em relação a maior razão de intensidade e menor largura a meia altura.

Tabela 2. Parâmetros dos picos no difratograma da amostra HDL (0,4g 400mL H₂O – Agitador Mecânico)

FWHM*	POSIÇÃO	INTENSIDADE
0,16	11,60	3673,27
0,18	23,35	6493,67
0,12	34,83	1546,65
0,15	34,87	1528,10
0,48	39,38	901,65

*FWHM é full width at Half maximum ou largura a meia altura

Tabela 3. Parâmetros dos picos no difratograma da amostra HDL (0,4g); PVP360 (2g) - Ultrassom

FWHM*	POSIÇÃO	INTENSIDADE
0,25	11,58	4936
0,26	23,32	2242
0,42	34,78	1028
0,55	39,28	714
0,29	46,64	604
0,10	46,78	618
0,25	46,84	600

*FWHM é full width at Half maximum ou largura a meia altura

Tabela 4. Parâmetros dos picos no difratograma da amostra HDL(0,4 g) PVP 360 (2 g) –Ultrassom

FWHM*	POSIÇÃO	INTENSIDADE
0,25	11,58	4882
0,29	23,26	2060
0,18	34,60	628
0,16	34,74	882
0,17	34,82	940
0,28	39,24	630
0,27	39,34	660

*FWHM é full width at Half maximum ou largura a meia altura

A avaliação dos nanocompósitos por difração de Raios X é um indicativo da presença de estruturas intercaladas/esfoliadas. Na figura 4 são mostrados os difratogramas dos nanocompósitos com diferentes composições de HDL e PVP 10 homogeneizados pelo método de ultrassom. As curvas de DRX desses materiais demonstram a perda gradual do pico característico do hidróxido duplo lamelar com a redução do teor de argila. Esse resultado pode ser atribuído tanto à desarticulação do empilhamento das camadas da argila (esfoliação), quando à presença dominante do polímero (PVP10).

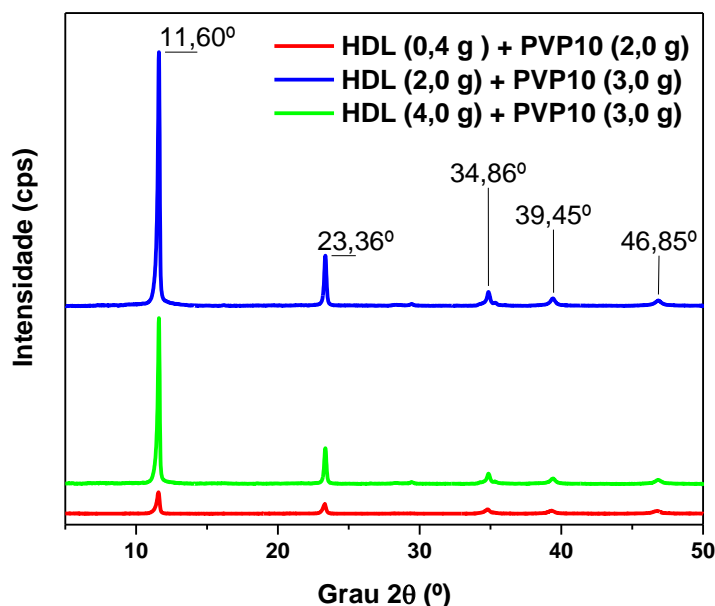


Figura 4. Difratomogramas de nanocompósitos: HDL/PVP10

Para a amostra com 0,4g de argila, cuja curva ainda apresentou o pico correspondente ao espaçamento d003 da argila, verificou-se a mesma da posição do pico em relação à argila pura na Figura 3. Para as amostras com 2,0 g e 4,0g de HDL com presença de 3,0g de PVP 10 pode ser observado picos de difração poucos definidos que pode ser um indício que parte da argila tenha sofrido esfoliação. Conseqüentemente, a sua intercalação promove espaçamentos interlamelares, na estrutura dos HDL's maiores e menores ângulos para o pico característico no difratograma da Figura 4.

Os valores de razão de intensidade do pico estão apresentados nas tabelas 5, 6 e 7. É possível observar que o efeito da diminuição na quantidade de argila levou ao maior efeito de redução na quantidade de lamelas empilhadas e possível aumento no grau de hidratação entre as lamelas.

Tabela 5. Parâmetros dos picos no difratograma da amostra HDL(0,4 g) PVP 10 (2 g)

FWHM*	POSICÃO	INTENSIDADE
0,24	11,58	4936
0,26	23,32	2242
0,27	34,40	324
0,41	34,78	1028
0,55	39,28	714
0,29	46,64	604
0,10	46,78	618
0,25	46,84	600

*FWHM é full width at Half maximum ou largura a meia altura

Tabela 6. Parâmetros dos picos no difratograma da amostra HDL(2g) PVP 10 (3 g)

FWHM*	POSIÇÃO	INTENSIDADE
0,16	11,60	58742,79
0,19	23,35	11998,01
0,32	34,86	3665,85
0,66	35,36	1198,39
0,57	39,40	2172,04
0,84	46,84	1733,18

*FWHM é full width at Half maximum ou largura a meia altura

Tabela 7. Parâmetros dos picos no difratograma da amostra HDL(4g) PVP 10 (3 g)

FWHM*	POSIÇÃO	INTENSIDADE
0,16	11,60	38555,61
0,19	23,35	8675,43
0,34	34,86	2836,35
1,5	35,29	1007,76
0,69	39,42	1705,72
0,47	46,82	1374,29
0,48	46,86	1375,29

*FWHM é full width at Half maximum ou largura a meia altura

As curvas de DRX dos nanocompósitos apresentados na Figura 5, demonstram a perda gradual do pico característico do Hidróxido Duplo Lamelar com a redução do teor de argila. Esse resultado pode ser atribuído tanto à desarticulação do empilhamento das camadas da argila (esfoliação), quando à presença dominante do polímero (PVP360) comportamento bem similar quando utilizado o PVP10.

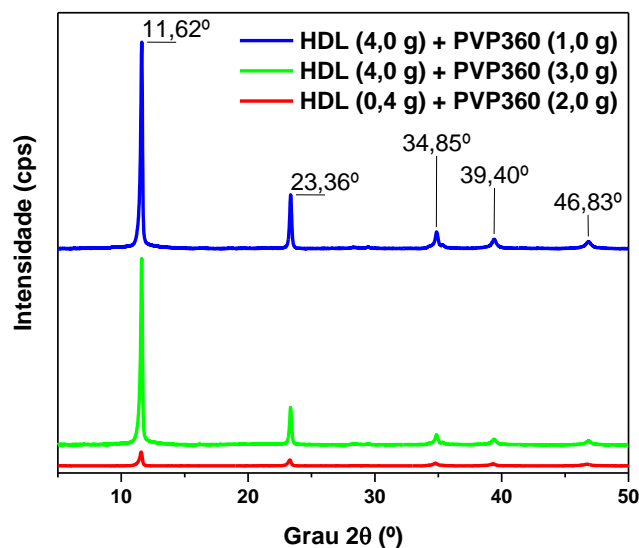


Figura 5. Difratogramas de nanocompósitos: HDL/PVP360.

Os valores de espaçamento interlamelar correspondentes podem ser acompanhados pela tabela 8, 9 e 10. Como previsto, devido ao grande volume de massa ocupado pelo polímero para a formação do nanocompósito, foi notado um aumento significativo do espaço interlamelar em comparação com o Hidróxido Duplo Lamelar na presença de água, evidenciando a formação do nanocompósito. Nota-se que a amostra com menor teor de argila (0,4g) levou a redução no número de lamelas empilhadas e também ao aumento na quantidade de água entre as lamelas.

Tabela 8. Parâmetros dos picos no difratograma da amostra HDL (4g) PVP360 (1g)

FWHM*	POSIÇÃO	INTENSIDADE
0,16	11,61	73063,42
0,18	23,35	19179,91
0,29	34,86	6060,95
0,45	39,41	3490,47
0,26	46,81	2600,32
0,04	46,85	2635,15
0,09	46,90	2565,87
0,24	47,00	2068,78

*FWHM é full width at Half maximum ou largura a meia altura

Tabela 9. Parâmetros dos picos no difratograma da amostra HDL (4g) PVP360 (3g)

FWHM*	POSIÇÃO	INTENSIDADE
0,16	11,61	65902,99
0,19	23,34	13334,90
0,29	34,86	3714,13
0,23	39,38	2035,08
0,22	39,42	2035,74
0,52	46,83	1541,53

*FWHM é full width at Half maximum ou largura a meia altura

Tabela 10. Parâmetros dos picos no difratograma da amostra HDL(0,4 g) PVP 360 (2 g)

FWHM*	POSIÇÃO	INTENSIDADE
0,25	11,58	4882
0,29	23,26	2060
0,18	34,60	628
0,16	34,74	882
0,17	34,82	940
0,28	39,24	630
0,27	39,34	660
0,69	46,76	594

*FWHM é full width at Half maximum ou largura a meia altura

O padrão do DRX de conjuntos dos nanocompósitos formados HDL/PVP10 e HDL/PVP360 detecta um conjunto de picos que correspondem à estrutura lamelar com valor de distância interlamelar $d(n/m)$ de 0,76 a 0,19. O aumento do valor do espaçamento indica que as cadeias de PVP 10 e PVP360 penetram em camadas de HDL formando uma estrutura lamelar intercalada como mostra as Figuras 4 e 5.

A incorporação de PVP 10 e PVP360 também resulta na estrutura lamelar intercalada com valores de distância interlamelar muito próximos, uma vez que esses polímeros (PVP10 e PVP360) tem amplo uso técnico e é solúvel em água bem como em uma ampla gama de solventes orgânicos.

CONCLUSÃO

Por meio deste estudo conclui-se que foi possível elucidar a formação dos nanocompósitos HDL/PVP10 e HDL/PVP360 e determinar que o seu melhor processo reacional foi avaliado pelo método de mistura ultrassom, o qual se dá em tempo reduzido (em até 1 hora de reação) provavelmente devido a estrutura do polímero em questão.

O efeito da sonificação promovida pelo ultrassom, na obtenção dos nanocompósitos, promoveram o aumento da distância interlamelar de ambos nanocompósitos. Esse processo permitiu que as cadeias poliméricas conseguissem penetrar entre as lamelas levando a esfoliação, como mostram os difratogramas. Não houve nenhuma influência significativa sobre as propriedades dos nanocompósitos com PVP 10 e PVP360 ambos tiveram a mesma estabilidade proporcionada pela presença HDL. Espera-se que a intercalação desses polímeros desempenhe papéis importantes no controle da resposta para o desenvolvimento de nanocompósitos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Professora orientadora Dra. Iara Gimenez por todo apoio e incentivo durante a execução do projeto e a CAPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- BHOWMICK, AK; BHATTACHARYA, M; MITRA, S; KUMAR, KD; MAJI, PK; CHOUDHURY, A; GEORGE, JJ; BASAK, GC. Morphology – Property Relationship in Rubber Based Nanocomposites. **Some Recent Developments. Advances Polymer Science** **83**, 239, 2011.
- DOMINGUINI, L; ROSA, RG. da; MARTINELLO, K; PIZZOLO, JP. **Comportamento térmico de compósitos PS-HDL (Mg-Al) modificados com DBS e SDS.** *Polímeros* **25**, spe, 2015.
- DUQUE JA, DUARTE MA, CANALI LC, ZANCAN RF, VIVAN RR, BERNARDES RA, BRAMANTE CM. Comparative Effectiveness of New Mechanical Irrigant Agitating Devices for Debris Removal from the Canal and Isthmus of Mesial Roots of Mandibular Molars. **J Endod.** **43**(2), 326-331, 2017.
- LEE, LJ. *et. al.* **Polymer nanocomposite foams.** *Composites Science and Technology*, **65**, 2344-2363, 2005.
- MARTINO, L; GUIGO, N; BERKEL, JGV; SBIRRAZZUOLI, N. **Influence of organically modified montmorillonite and sepiolite clays on the physical properties of bio-based poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate).** *Composites Engineering* **110**, 96-105, 2017.
- MAZUR, LP; SOUZA, SG; NETO, RPC; TAVARES, MIB; SCHNEIDER, ALS; PEZZIN, APT. **Estudo de diferentes processos de preparação de nanocompósitos de PLLA com montmorilonita.** *In: XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Búzios*, 2012.
- PAIVA, LB; MORALES, AR; GUIMARÃES, TR. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia** **1**, 136 –140, 2006.
- PATEL, HA; JOSHI, GV; PAWAR, RR; BAJAJ, HC, JASRA, RV Mechanical and thermal properties of polypropylene nanocomposites using organically modified Indian bentonite. **Polymer Composites** **31**, 399-404, 2010.
- SANTOS, KS; LIBERMAN, SA; OVIEDO, MAS; MAULER, RS. **J. Polym. Sci.: Part B: Poly. Phys.** **46**, 2519, 2008.
- VASSILIOU, AA; CHRISAFIS, K; BIKIARIS, DN. In situ prepared PET nanocomposites: Effect of organically modified montmorillonite and fumed silica nanoparticles on PET physical properties and thermal degradation kinetics. **Thermochim Acta** **500**, 21-29, 2010.

