



Polímeros: Ciência e Tecnologia

ISSN: 0104-1428

abpol@abpol.org.br

Associação Brasileira de Polímeros
Brasil

Bertholdi, Jonas; Opelt, Carlos Vinicius; Giubilei Milan, Júlio César; Ferreira Coelho, Luiz Antonio;
Lepienski, Carlos Maurício

Propriedades Mecânicas, Tribológicas e Térmicas de Nanocompósitos de PLLA com Nanotubos de
Carbono de Paredes Múltiplas

Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 24, núm. 4, julio-agosto, 2014, pp. 514-520

Associação Brasileira de Polímeros
São Paulo, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47032470016>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal

Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Propriedades Mecânicas, Tribológicas e Térmicas de Nanocompósitos de PLLA com Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas

Jonas Bertholdi, Carlos Vinicius Opelt, Júlio César Giubilei Milan, Luiz Antonio Ferreira Coelho
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC

Carlos Maurício Lepienski
Laboratório de Propriedades Nanomecânicas, Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná – UFPR

Resumo: Neste trabalho são estudados os efeitos da adição de nanotubos de carbono de parede múltipla (NCPM) em uma matriz de Poli(L-ácido láctico) (PLLA). Foras avaliadas duas rotas distintas de dispersão dos NCPM, uma utilizando agitação mecânica em solvente e a outra utilizando sonificação de alta energia em solvente. As propriedades mecânicas destes nanocompósitos foram avaliadas utilizando nanoindentação e microdureza vickers. Através da calorimetria exploratória diferencial foram determinadas as propriedades térmicas dos nanocompósitos (T_g , T_c , T_m e cristalinidade) obtidas. Por último, as propriedades tribológicas foram determinadas através de ensaios de deslizamento do tipo pino sobre disco, onde foram utilizadas diferentes cargas normais. As propriedades mecânicas e térmicas não foram significativamente afetadas pela adição do nanotubos, o que não se repetiu nas propriedades tribológicas, onde tanto o método de dispersão quanto a concentração de NCPM afetaram as propriedades. A micrografia das trilhas de desgaste sugere ainda que o mecanismo atuante foi modificado com a incorporação dos nanotubos, o mesmo pode ter acontecido nas amostras sonificadas.

Palavras-chave: Nanotubos de carbono de paredes múltiplas, PLLA, propriedades mecânicas, propriedades tribológicas.

Mechanical, Tribological and Thermal Properties of PLLA/MWCNT Nanocomposites

Abstract: This work studied the effects of the addition of Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNT) to a PLLA matrix. Two distinct methods of preparation were employed: a combination of a solvent/ mechanical stirring and a combination of a solvent/high energy sonication. The mechanical properties of the nanocomposites were determined by nanoindentation and by the Vickers hardness test. Thermal properties of the nanocomposites (T_g , T_c , T_m and crystallinity degree) were determined by DSC. The tribological properties of the nanocomposites were determined by using a pin-on-disc apparatus. Mechanical and thermal properties did not present significant alterations, although tribological properties presented significant changes caused by the method of preparation and different loads. SEM images indicated that the wear mechanism was changed by the addition of MWCNT.

Keywords: Multiwalled carbon nanotubes, PLLA, mechanical properties, tribological properties.

Introdução

A partir do trabalho de Iijima^[1] os nanotubos de carbono (NC) têm atraído a atenção da comunidade acadêmica devido as suas propriedades peculiares^[2]. Após o primeiro nanocompósito de NC e epóxi^[3], os nanotubos já foram incorporado em mais de 30 matrizes diferentes^[4] e o artigo de Iijima foi citado mais de 25 mil vezes^[5]. Os NC podem ter uma única parede (NCPS) ou ter paredes múltiplas (NCPM) e essa diferença interfere diretamente nas suas propriedades e nas propriedades obtidas dos nanocompósitos^[2].

Além do tipo de NC, outros fatores têm influência nas propriedades finais do nanocompósito. Entre esses fatores pode-se citar o diâmetro, o comprimento e a pureza dos nanotubos de carbono^[6]. Além disso, um estado ótimo de dispersão dos NC e sua adesão na

matriz são necessários para que o nanocompósito atinja todo seu potencial^[2,7]. Um aspecto importante é que dificilmente os NC são encontrados individualmente^[8]. Os aglomerados de NC possuem propriedades mecânicas que variam com o tamanho dos mesmos, sendo que, quanto maior o tamanho do aglomerado, mais reduzida fica essa propriedade^[9].

Além da sua utilização em nanocompósitos estruturais, os nanotubos também foram cotados para melhorar propriedades tribológicas dos nanocompósitos. Mesmo com o foco das pesquisas no campo da tribologia, durante muito tempo, ser nos nanocompósitos metálicos e cerâmicos, os de matriz polimérica têm ganhado espaço e sido cada vez mais estudados^[10]. Alguns dos resultados obtidos podem ser encontrados na literatura^[11].

Neste trabalho dispersou-se NCPM em uma matriz de Poli(L-ácido láctico) (PLLA) utilizando duas rotas de dispersão distintas, uma com sonificação e outra sem. São apresentados os resultados obtidos para as propriedades térmicas, mecânicas e tribológicas dos nanocompósitos produzidos.

Materiais e Métodos

A matriz utilizada neste trabalho é o PLLA (Nature Works®) com massa molar numérica média (M_n) de 105.300 (g/mol) e massa molar ponderal média (M_w) de 195.000 g/mol, com índice de polidispersão de 1,85^[12]. O solvente utilizado na preparação dos nanocompósitos foi o clorofórmio P.A. (Cinética).

Foram utilizados NCPM com diâmetros variando entre 5-20 nm e com comprimento entre 1 e 10 μ m com 95% de pureza. Os NCPM utilizados foram fornecidos pela BAYER® (BAYTUBES® C 150 P).

Tendo em vista obter compósitos com níveis de dispersão diferentes, optou-se por dois métodos de dispersão. No primeiro método o PLLA, com ou sem os NCPM, foi dissolvido no solvente na proporção de 1/10 (polímero/solvente) durante três horas sob agitação magnética. Em seguida a solução foi moldada e deixada em um dessecador por 24 horas para a evaporação do solvente.

Na segunda rota, primeiramente os NCPM e o clorofórmio foram sonificados, utilizando um sonificador de imersão (Sonics VCX 750), com uma energia de sonificação (ES) de 15 kJ, totalizando 20 minutos. Em seguida, com a adição do polímero, a solução foi colocada sob agitação magnética por três horas e então recebia mais 5 kJ de energia através da sonificação. A Figura 1 mostra de forma esquemática as rotas, sendo que as caixas à direita representam as variáveis nos processos. De forma a eliminar o clorofórmio residual, os filmes foram deixados por 48 horas à 50 °C. Através destes procedimentos, obtiveram-se filmes com espessura controlada (0,50 \pm 0,05 mm).

A caracterização tribológica dos nanocompósitos foi realizada através de um ensaio de deslizamento do tipo pino sobre disco conforme a norma ASTM G99 (2010)^[13]. O equipamento utilizado foi um tribômetro desenvolvido e construído localmente. Nos ensaios, a distância percorrida foi de 1000 metros com uma velocidade de

deslizamento de 0,1 m/s. O raio da pista foi fixado em 6 mm, a temperatura ambiente em 27°C \pm 3°C e a umidade foi mantida em 28% \pm 5%. Os contra corpos utilizados foram esferas de aço AISI 52100 de 6 mm de diâmetro. A força normal (FN) foi um dos parâmetros de estudo, sendo utilizadas duas condições distintas: 5 e 10 N. Foram realizados, no mínimo, 5 ensaios em cada condição.

Os resíduos de desgaste na superfície das amostras foram removidos com o auxílio de um pincel macio. O cálculo da perda de massa foi feito utilizando uma balança SHIMADZU AY 220 com leitura mínima de 1,0 mg e incremento digital de 0,1 mg. A transformação de perda de massa em volume removido foi feita conforme a norma ASTM G99 (2010). Os ensaios tribológicos, na maioria das vezes, apresentam uma grande dispersão^[14]. Por esta razão utilizou-se a média aparada, aonde os extremos dos resultados obtidos são desconsiderados, tendo em vista que estes dados somados contribuem para o aumento do desvio padrão sem alterar significativamente a média.

A visualização das trilhas de desgaste foi feita através de microscopia eletrônica de varredura. O equipamento utilizado foi um ZEISS DSM 940 a 10 kV. As amostras receberam um recobrimento de ouro de aproximadamente 10 nm no metalizador Bal-Tec SCD 050 e as micrografias obtidas apenas perpendicularmente às pistas de desgaste.

Os ensaios de nanoindentação foram realizados de acordo com o método de Oliver-Pharr^[15], onde as amostras foram submetidas a 12 ciclos de carregamento e descarregamento num equipamento Nanoindenter XP. Os carregamentos foram executados com uma velocidade de 10 nm/s por 5 segundos. As amostras então permaneciam sob carregamento por 30 segundos para que os efeitos que sofrem influência do tempo fossem minimizados. As amostras então eram descarregadas até restar 30% da carga aplicada e então próximo ciclo se iniciava. Em cada amostra foram considerados os resultados de pelo menos 5 indentações.

As microdurezas dos nanocompósitos foram medidas utilizando um equipamento SHIMADZU HMV-2T. Em cada amostra foram realizadas cinco indentações com uma carga de 490,3 mN aplicada durante 10 segundos.

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram feitas em um equipamento NETZSCH DSC 200 F3. As amostras com massa variando de 5 a 15 mg foram submetidos a um aquecimento de 30 °C até 250 °C à uma taxa de 10 °C/min. Então foram mantidas nessa temperatura por 3 minutos. Em seguida eram resfriadas à 10 °C/min até atingirem 30 °C e então foram mantidas por 3 minutos antes de serem novamente aquecidas até 250 °C com a mesma taxa. Todo esse processo foi realizado em uma atmosfera inerte.

O primeiro aquecimento foi utilizado para calcular a cristalinidade dos nanocompósitos produzidos e o segundo aquecimento para se calcular a temperatura de transição vítrea (T_g) do material. A cristalinidade foi então comparada com a entalpia de cristalização do PLLA 100% cristalino calculado por extrapolação ($\Delta H_m=93,7$ J/g)^[16].

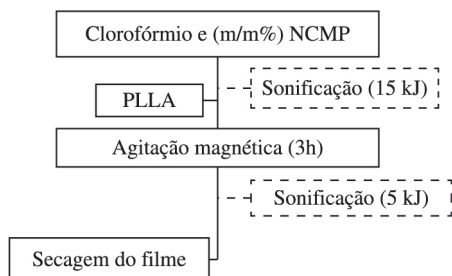


Figura 1. Métodos de obtenção dos nanocompósitos obtidos neste trabalho. As linhas tracejadas mostram as variações na rota.

Resultados e Discussões

Os resultados do ensaio de microdureza podem ser visualizados na Figura 2a. Nota-se que o processo de produção foi indiferente no resultado obtido e também que há uma tendência de aumento da microdureza com a incorporação dos NCPM. Dong e colaboradores^[17] verificaram que a microdureza do epóxi aumenta até a incorporação de 1,5% (m/m) de NCPM, a partir desse valor houve uma redução na mesma. Os autores atribuíram à aglomeração dos nanotubos de carbono o posterior decréscimo nesta propriedade. Santos^[18], por sua vez, obteve um comportamento de saturação nas suas amostras no ensaio de microdureza. O módulo de elasticidade medido dos nanocompósitos, através da nanoindentação, é mostrado na Figura 2b;

As propriedades térmicas do PLLA também não foram significativamente alteradas pela incorporação dos NCPM, como mostrado na Tabela 1. Observando-se os resultados obtidos para a Tg pode-se inferir que o PLLA não tem sua mobilidade alterada pela incorporação dos NCPM^[8]. Isso se refletiu no módulo de elasticidade que não sofreu alterações significativas.

A literatura mostra que os NCPM atuam como agente de nucleação para os polímeros^[19], o que não foi observado neste trabalho. Há relatos na literatura que, mesmo que o polímero utilize os nanotubos como núcleo de cristalização, a adesão na interface nanotubo/polímero

é da mesma ordem dos cristais normais e/ou da região amorfa. Portanto, mesmo com a tendência de aumento da área interfacial, a adesão entre a matriz e os nanotubos rege a capacidade de reforço nos nanocompósito produzidos^[20,21].

Chrissafis et al.^[22] obtiveram maiores variações nas propriedades térmicas de nanocompósitos de PLLA com a utilização de nanopartículas de sílica coloidal (SiO₂) e montmorilonita (MMT) obtidos através da evaporação de solvente e secados posteriormente a 110 °C por 24 horas. Os autores mostram que o aumento da cristalinidade (de 54,4 % para 59,4 %) e o aumento da temperatura de fusão (171 °C para 175 °C) estão ligados intimamente. Eles discutem que esse aumento pode ser proveniente do aumento de perfeição dos cristais e do efeito de nucleação provocado pelas nanopartículas. No entanto, faz-se uma ressalva que nesse trabalho os nanocompósitos foram mantidos acima da temperatura de cristalização, proporcionando assim, condições termodinâmicas ideais para a cristalização do PLLA em torno das nanopartículas^[22]. Nas amostras avaliadas, a Tg não sofreu variação, assim como no trabalho de Chrissafis et al.^[22].

Mesmo sem grandes variações nas propriedades mecânicas e térmicas pode-se notar variações nas propriedades tribológicas. A Figura 3 apresenta a comparação entre os volumes desgastados de cada uma

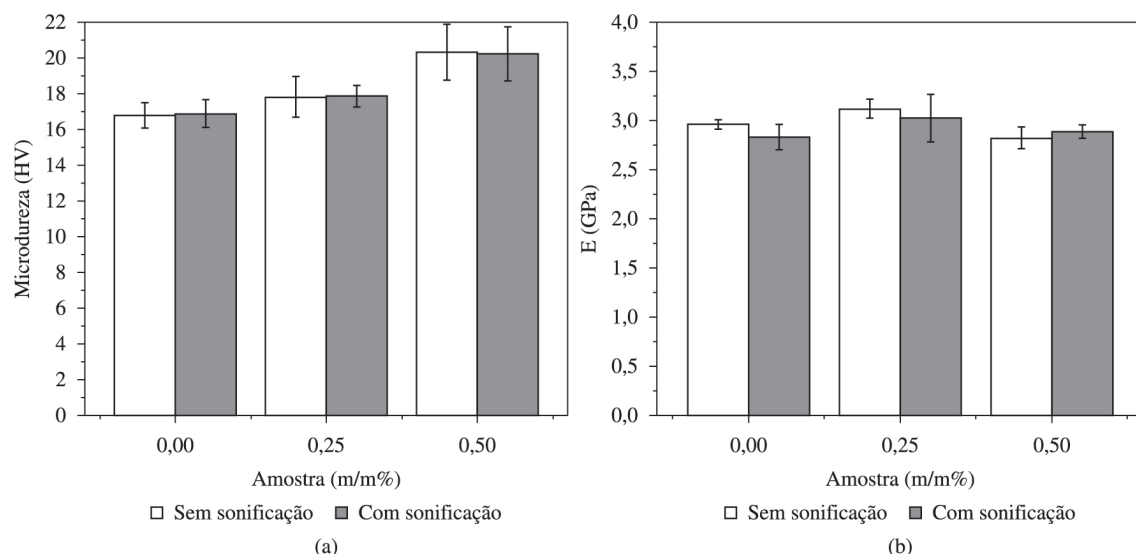


Figura 2. (a) Resultados da Microdureza Vickers; (b) Módulo de elasticidade dos nanocompósitos produzidos.

Tabela 1. Propriedades térmicas dos nanocompósitos obtidos por DSC.

Amostras	T _g (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	÷ _c (%)	
Sem Sonificação	0,00 %	58	99	150	-26,2	28,0
	0,25 %	58	99	151	-26,5	28,4
	0,50 %	58	97	148	-28,3	30,3
Com Sonificação	0,00 %	58	96	149	-26,7	28,5
	0,25 %	58	98	150	-26,9	28,8
	0,50 %	58	99	151	-28,1	30,2

das amostras produzidas. Devido a grande variabilidade nos resultados, fazem-se observações sobre as tendências apresentadas pelas médias. Uma delas é que a incorporação de 0,25% NCPM apresenta geralmente uma menor média em relação às amostras puras independente da carga. No entanto, com o aumento da microdureza das amostras com 0,50% NCPM em relação às com 0,25%, não foram obtidas melhorias adicionais na resistência à abrasão. Esse comportamento induz a conclusão que provavelmente houve mudança nos mecanismos de desgaste envolvidos, possivelmente por causa dos aglomerados de nanotubos^[10]. Na Figura 4a observa-se que a amostra pura mostra alguns sinais de adesão e predominância de abrasão, enquanto a Figura 4b mostra apenas sinais de abrasão. Diferentemente das Figuras 4a e 4b, a Figura 4c mostra eventos maiores de adesão, como o indicado pela seta, mas ainda mantendo sinais de desgaste abrasivo.

Outra observação que pode ser feita é que, apesar de mostrar maior volume de material removido com a aplicação da carga de 10 N, a maioria das amostras apresentou menores taxas de desgaste (volume removido dividido pelo produto da carga e distância percorrida), como se pode ver na Figura 5. Isto pode ter sido originado pela presença de uma camada fluidodinâmica no contato devido à carga mais elevada^[23]. Também nota-se que as amostras sonificadas apresentam uma taxa de desgaste maior que aquelas sem sonificação. Isto evidencia que a sonificação alterou os mecanismos de desgaste envolvidos, resultando em um aumento da taxa de desgaste para essas amostras.

Para o PLLA puro com a carga de 5 N (Figura 6a) notam-se sinais de adesão (indicados por setas) e abrasão, sendo que o PLLA sonificado (Figura 6b) apresenta menos sinais de adesão comparando-se com o PLLA que não passou pela sonificação, o que pode explicar o aumento da perda de massa. Ainda nesta carga pode-se notar que a inclusão de 0,25% (Figura 7a) e 0,50% de NCPM (Figura 7b) faz com que a abrasão seja, aparentemente, reduzida o que explicaria a menor perda de massa^[10,24].

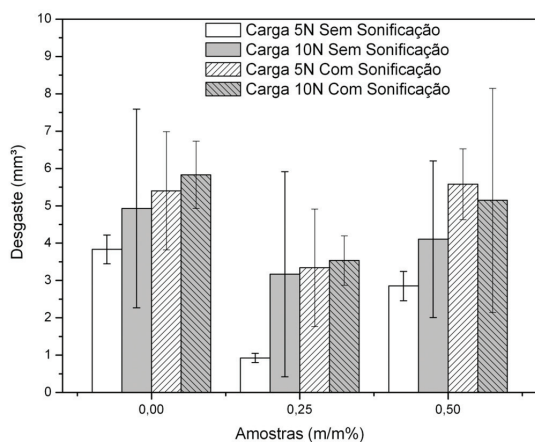


Figura 3. Resultados da perda de volume do ensaio pino sobre disco dos nanocompósitos produzidos.

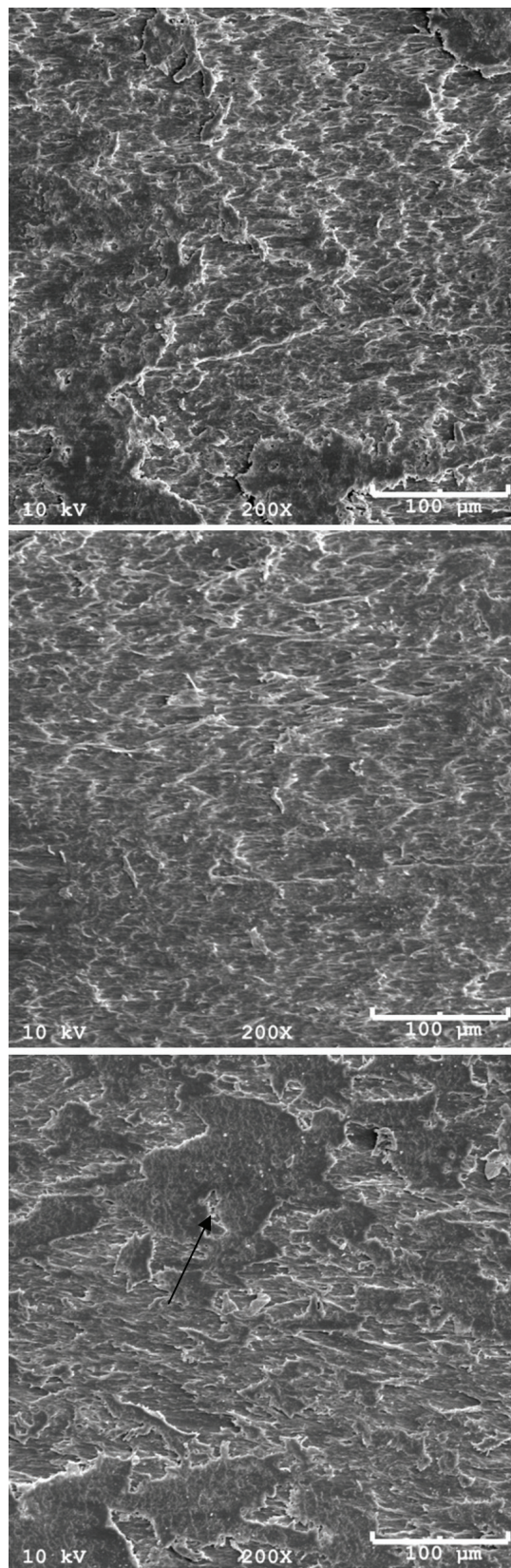


Figura 4. MEV das trilhas de desgaste com aumento de 200 vezes com a carga normal de 5 N, sem sonificação. (a) puro (b) 0,25% NCPM e (c) 0,50% NCPM.

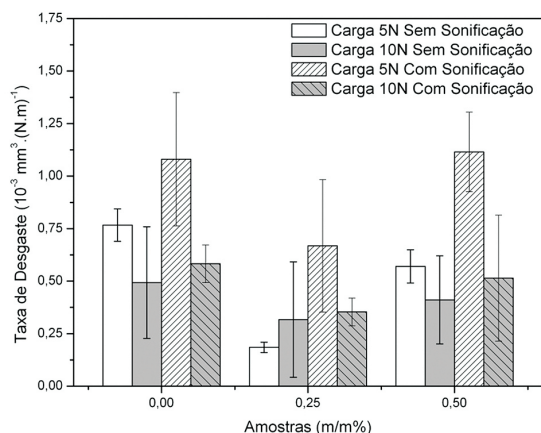


Figura 5. Taxa de desgaste dos nanocompósitos produzidos.

Nas amostras que foram ensaiadas com uma carga normal de 10 N (Figura 8) nota-se uma presença mais significativa da adesão para amostras com nanotubos. Há indícios que os fragmentos de desgaste destas amostras agiram como terceiro corpo devido aos sinais de abrasão serem mais brandos do que os apresentados nas amostras do polímero puro. Além disso, observou-se a ocorrência de vibrações nas amostras com sonificação que não eram perceptíveis nas amostras sem sonificação. Isso sugere que pode ter ocorrido o desgaste triboquímico nas amostras com sonificação. A causa mais provável para origem deste tipo de desgaste é a cisão das cadeias, que pode ter sido causada pelo processo de sonificação. No caso específico do PLLA ele seria facilitado pela a existência de um oxigênio na cadeia principal do polímero^[10,25,26].

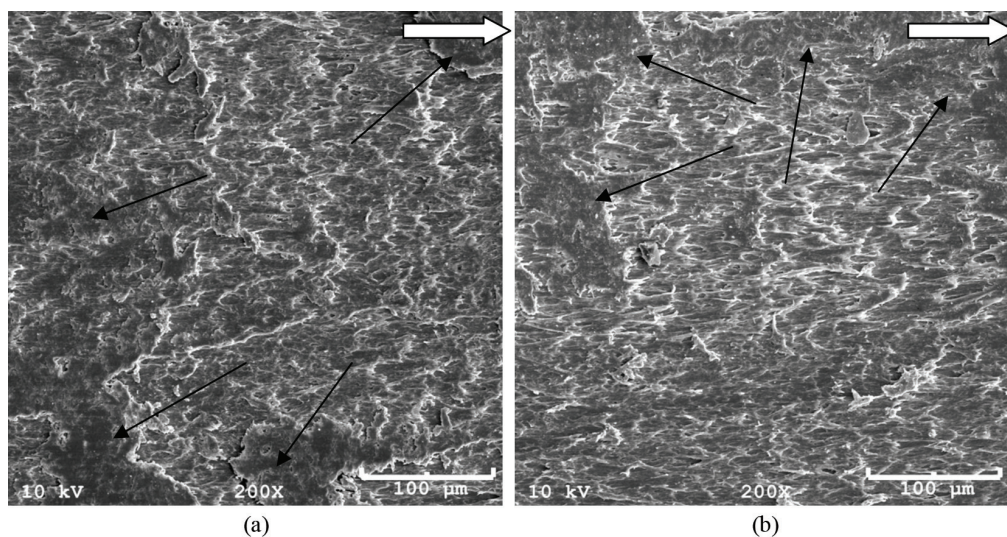


Figura 6. Morfologia das superfícies de desgaste das amostras com carga de 5 N de PLLA (a) sem sonificação (b) com sonificação. A seta branca indica o sentido do deslizamento e as setas pretas indicam sinais de adesão.

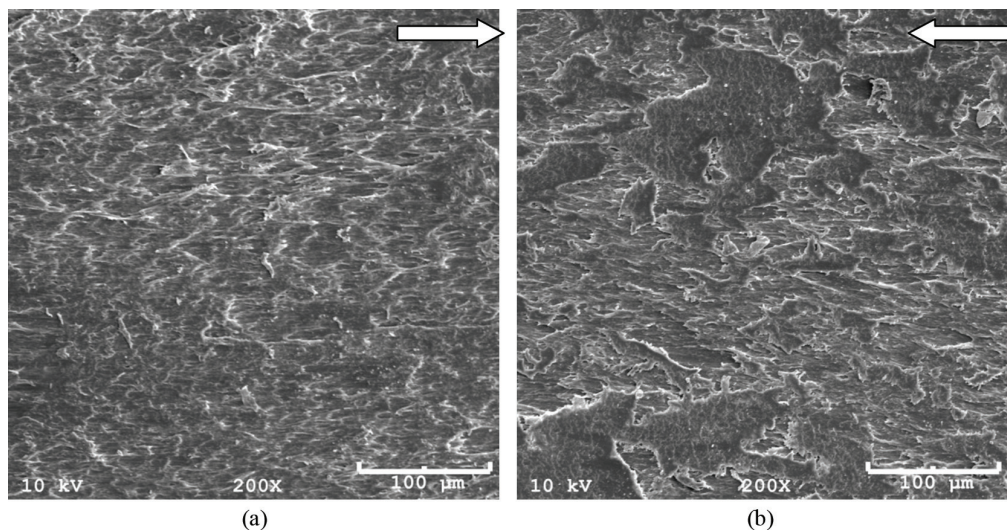


Figura 7. Morfologia das superfícies de desgaste das amostras com carga de 5 N de PLLA sem sonificação com (a) 0,25% de NCPM (b) 0,50% NCPM. A seta branca indica o sentido do deslizamento.

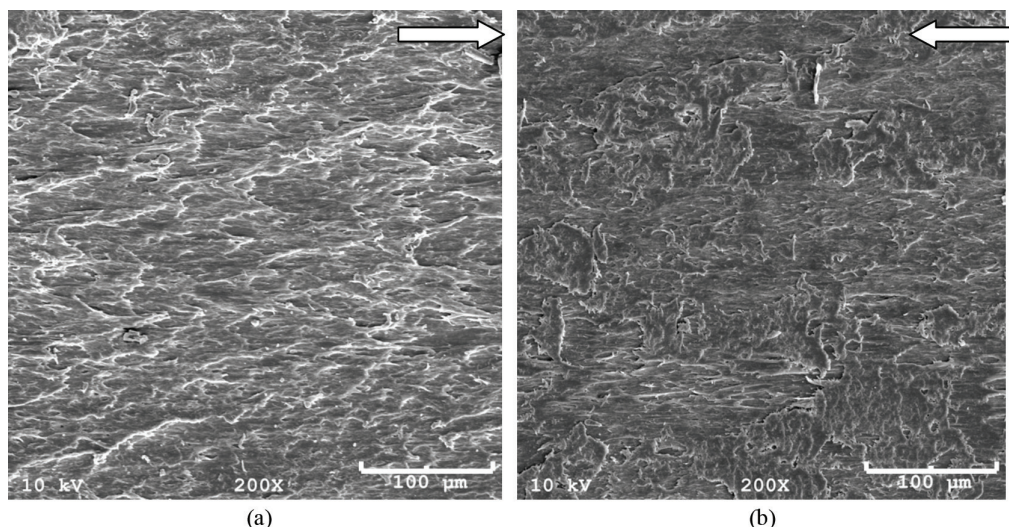


Figura 8. Morfologia das superfícies de desgaste das amostras com carga de 10 N de PLLA sem sonificação com (a) puro (b) 0,25% NCPM. A seta branca indica o sentido do deslizamento.

Conclusões

As duas rotas de produção utilizadas neste trabalho não obtiveram alterações significativas nas propriedades térmicas dos nanocompósitos produzidos. A microdureza, mesmo não variando com a forma de dispersão, apresentou uma tendência ao crescimento com a inclusão dos NCPM. Esta tendência de crescimento não pode ser vista no módulo de elasticidade, que não apresentou variação significativa com a incorporação dos nanotubos.

Ainda que as propriedades térmicas e mecânicas não tenham apresentado grandes variações, as propriedades tribológicas responderam tanto ao método de dispersão quanto à quantidade de NCPM. A incorporação de NCPM gera um decréscimo na perda de massa e com o aumento do percentual de NCPM há um aumento do desgaste em relação a perda de massa anterior. Notou-se que todas as amostras sonificadas tendem a apresentar piores resultados.

Os mecanismos mais proeminentes nestes compósitos foram a adesão e a abrasão, no entanto, também houveram indícios de desgaste triboquímico nas amostras que passaram pelo processo de sonificação, como por exemplo o aumento da vibração e aderência de polímero no contra-corpo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e CAPES pelo apoio na realização do trabalho.

Referências Bibliográficas

1. Iijima, S. - *Nature*, **354**, p.56-58 (1991). <http://dx.doi.org/10.1038/354056a0>
2. Xie, X.; Mai, Y. & Zhou, X. - *Mater Sci Eng R Rep.*, **49**, p.89 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2005.04.002>
3. Ajayan, P.; Stephan, O.; Colliex, C. & Trauth, D. - *Science*, **265**, p.1212 (1994). PMID:17787587. <http://dx.doi.org/10.1126/science.265.5176.1212>
4. Spitalsky, Z.; Tasis, D.; Papagelis, K. & Galiotis, C. - *Prog Polym Sci.*, **35**, p.357 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.09.003>
5. Google Acadêmico. Disponível em: <<http://scholar.google.com.br/scholar?q=iijima+1991&hl=pt-BR&btnG=Pesquisar&lr=>>>. Acesso em: 10 jan. 2012.
6. Bai, J. & Allaoui, A. - *Compos Part A Appl Sci Manuf.*, **34**, p.689 (2003). [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X\(03\)00140-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X(03)00140-4)
7. Coleman, J. N.; Khan, U.; Blau, W. J. & Gunko, Y. K. - *Carbon*, **44**, p.1624 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2006.02.038>
8. Ajayan, P.; Schadler, L.; Braun, P. & Picu, C. - "Nanocomposite science and technology," Wiley-VCH, Deutschland (2003). <http://dx.doi.org/10.1002/3527602127>
9. Salvétat, J.; Briggs, G.; Bonard, J.; Bacsá, R.; Kulik, A.; Stockli, T.; Burnham, N. & Forro, L. - *Phys. Rev. Lett.*, **82**, p.944 (1999). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.944>
10. Dasari, A.; Yu, Z. Z. & Mai, Y. W. - *Mater Sci Eng R Rep.*, **63**, p.31 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2008.10.001>
11. Bertholdi, J. - "Nanocompósitos de PLLA com nanotubos de carbono: propriedades mecânicas, tribológicas e térmicas", Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado de Santa Catarina, Brasil (2012).
12. Pezzin, A. P. T. - "Relatório de estágio de pos-doc", Université Pierre et Marie Curie, Paris (2009).
13. American Society for Testing and Materials - ASTM. - "Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus", ASTM (2010). (ASTM G99).
14. Guicciardi, S.; Melandri, C. & Lucchini, F. - *Wear*, **252**, p.1001 (2002). [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648\(02\)00066-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648(02)00066-2)
15. Oliver, W. C. & Pharr, G. M. - *J. Mater. Res.*, **7**, p.1564 (1992). <http://dx.doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>
16. Garlotta, D. - *J. Polym. Environ.*, **9**, p.63 (2001). <http://dx.doi.org/10.1023/A:1020200822435>

17. Dong, B.; Yang, Z.; Huang, Y. & Li, H. L. - Tribol. Lett., **20**, p.251 (2005). <http://dx.doi.org/10.1007/s11249-005-8637-8>
18. Santos, M. N. dos. - “*Compósitos de nanotubos de carbono em uma matriz epóxiacrilato fotocurável: propriedades mecânicas, térmicas e tribológicas*”, Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado de Santa Catarina, Brasil (2010).
19. Xu, J. Z.; Chen, T.; Yang, C.; Li, Z.; Mao, Y.; Zeng, B. Q. & Hsiao, B. S. - Macromolecules, **43**, p.5000 (2010). <http://dx.doi.org/10.1021/ma100304n>
20. Probst, O.; Moore, E. M.; Resasco, D. E. & Grady, B. P. - Polymer, **45**, p.4437 (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2004.04.031>
21. Cadek, M.; Coleman, J. N.; Barron, V.; Hedicke, K. & Blau, W. J. - Appl. Phys. Lett., **81**, p.5123 (2002). <http://dx.doi.org/10.1063/1.1533118>
22. Chrissafis, K.; Pavlidou, E.; Paraskevopoulos, K. M.; Beslikas, T.; Nianias, N. & Bikiaris, D. - J. Therm. Anal. Calorim., **105**, p.313 (2010). <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-010-1168-z>
23. Zhang, M. Q.; Lu, Z. P. & Friedrich, K. - Tribol. Int., **30**, p.87 (1997). [http://dx.doi.org/10.1016/0301-679X\(96\)00027-8](http://dx.doi.org/10.1016/0301-679X(96)00027-8)
24. Yang, Z.; Dong, B.; Huang, Y.; Liu, L.; Yan, F. Y. & Li, H. L. - Mater. Chem. Phys., **94**, p.109 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.04.029>
25. Jintang, G. - Wear, **245**, p.100 (2000). [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648\(00\)00470-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00470-1)
26. Caruso, M. M.; Davis, D. A.; Shen, Q.; Odom, S. A.; Sottos, N. R.; White, S. R. & Moore, J. S. - Chem. Rev., **109**, p.5755 (2009). PMID:19827748. <http://dx.doi.org/10.1021/cr9001353>

Enviado: Jan. 8, 2013

Reenviado: Mar. 18, 2014

Aceito: Abr. 6, 2014