

# NANOCOMPÓSITOS A BASE DE MISTURAS DE PLA/PLGA E DE ARGILA ORGANOFÍLICA<sup>1</sup>

Fernanda Abbate dos Santos<sup>2</sup>  
Maria Inês Bruno Tavares<sup>3</sup>

## Resumo

O objetivo desse trabalho foi preparar e caracterizar misturas de PLA/PLGA com argila organofílica. Os materiais foram obtidos na forma de filme por vazamento de solução em placa de petri. Foram obtidos filmes com 0%, 3% e 5% m/m de argila. Os materiais foram caracterizados por RMN, DRX e FTIR visando-se avaliar a dispersão da nanocarga na matriz e a ocorrência de interações entre os componentes da mistura. A análise por DRX resultou em curvas sem picos de difração para os sistemas PLA/PLGA com ou sem adição de nanocarga e mostrou um pico de difração em 4,6° para a argila. O resultado da análise por RMN apontou para um elevado grau de esfoliação da argila na matriz polimérica. No resultado da análise por FTIR, não foi possível ver diferença nos espectros com aumento do teor de nanopartículas, indicando a obtenção de materiais homogêneos.

**Palavras-chave:** Polímeros biodegradáveis; Argila organofílica; Nanocompósitos.

## NANOCOMPOSITES BASED ON PLA/PLGA BLENDS AND ORGANOCCLAY

### Abstract

The aim of this work was to prepare and characterize PLA/PLGA polymer blends with organoclay. The materials were obtained in the form of film by solution casting in a petri dish. Films were obtained with 0%, 3% and 5 wt.% clay concentration. The materials were characterized by NMR, XRD and FTIR in order to evaluate the nanofiller dispersion in the polymer matrix and the occurrence of interactions between components of the mixture. The X-ray diffraction patterns of PLA/PLGA films with or without nanofiller addition show that these materials exhibit no peaks, while the nanoclay sample showed a diffraction peak at 4.6°. The result of NMR analysis indicated a high degree of exfoliation of the clay in the polymeric matrix. The results of FTIR analysis, show no differences in the spectra of nanocomposites with nanoparticles increasing content, indicating that homogeneous materials were obtained.

**Key words:** Biodegradable polymers; Organoclay; Nanocomposites.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Msc., IMA, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>3</sup> Dsc. IMA, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da nanotecnologia nas últimas décadas tem conduzido a um grande interesse pela área de nanocompósitos. Esses materiais, além de apresentarem propriedades equivalentes ou superiores às dos compósitos convencionais em muitos casos, exibem também propriedades óticas, elétricas e magnéticas únicas.<sup>(1)</sup>

Assim como acontece com os compósitos convencionais, os nanocompósitos são constituídos por, pelo menos, dois componentes, onde um deles é a matriz, na qual se encontram dispersas as partículas que constituem o segundo componente que atua como fase de reforço.<sup>(2)</sup>

Uma das grandes vantagens desses materiais reside no fato de que a melhoria das suas propriedades é alcançada com pequenas quantidades de nanocarga (geralmente menores que 5% m/m).<sup>(3)</sup> Já nos compósitos convencionais é necessária a adição de 30% a 50% em massa de carga para se obter propriedades próximas às dos nanocompósitos com até 5% em massa de nanocarga.<sup>(4)</sup>

Um dos sistemas polímero/nanocarga mais promissores é o híbrido baseado em polímeros orgânicos e argilominerais inorgânicos constituídos de silicatos em camadas.<sup>(5)</sup>

Entre esses silicatos, a bentonita, uma esmectita que tem como argilomineral predominante a montmorilonita, é o mais empregado na área de nanocompósitos.<sup>(6)</sup>

As propriedades que garantem a grande utilização dessa argila são a sua abundância, seu baixo custo e sua capacidade de ser expandida e mesmo intercalada ou delaminada por moléculas orgânicas em condições apropriadas.<sup>(7)</sup>

As argilas possuem grupos hidroxila polares, o que as torna compatíveis apenas com polímeros polares. Uma forma de minimizar este problema é através da organofilização da argila. A incorporação de grupos alquila apolares à bentonita faz com que esta se torna mais apolar, promovendo sua interação e melhor dispersão em polímeros apolares.

Diversos polímeros têm sido utilizados como matrizes em nanocompósitos a base de argilas organofílicas, sendo muitos deles biodegradáveis como o PLA, o PHB e o PCL.<sup>(8-10)</sup>

A utilização de polímeros biodegradáveis como matriz em sistemas contendo nanocargas de argila deve-se a propriedades desses materiais como biodegradabilidade, biocompatibilidade, atoxicidade, baixo custo, além de serem obtidos a partir de fontes naturais renováveis.

Um dos principais polímeros com essas características é o poli(ácido lático) (PLA), além de seus copolímeros, como o poli(ácido lático-co-ácido glicólico) (PLGA).

O PLA e o PLGA são poliésteres relativamente hidrofóbicos, instáveis em condições úmidas e biodegradáveis a subprodutos atóxicos (ácido lático, ácido glicólico, dióxido de carbono e água) e produzidos a partir de recursos renováveis.<sup>(11)</sup>

O PLA é um polímero disponível comercialmente que apresenta propriedades semelhantes ao do poliestireno.<sup>(8)</sup> Produtos comerciais de PLGA com diferentes proporções entre os monômeros têm sido desenvolvidas visando diferentes aplicações.

O objetivo desse trabalho foi preparar e caracterizar misturas de PLA/PLGA com argila organofílica. A adição da PLGA como um segundo componente da mistura polimérica teve como finalidade melhorar a processabilidade da mistura, visto que filmes contendo somente PLA apresentam-se muito rígidos e relativamente quebradiços além de serem de difícil remoção nas placas de Petri por exibirem alta

aderência ao vidro, o que poderia gerar um filme deformado e, conseqüentemente ter suas propriedades alteradas. Os materiais foram obtidos na forma de filme por vazamento de solução em placa de Petri. Foram obtidos filmes com 0%, 3%, 5% m/m de argila. Os materiais foram caracterizados por RMN, DRX e FTIR visando-se avaliar a dispersão da nanocarga na matriz e a ocorrência de interações entre os componentes da mistura.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

Os materiais utilizados nesse estudo foram:

- Poli(ácido lático) (PLA) 2002D (Nature works LLC) na forma de pellets
- Poli(ácido lático-co-ácido glicólico) (PLGA) (sigma-Aldrich) na forma de pellets
- Argila bentonita organofílica viscogel S4 (VS4) (Bentec-Laviosa Chimica Mineraria) em pó.

### 2.2 Métodos

#### 2.2.1 Obtenção dos nanocompósitos

Os nanocompósitos foram obtidos na forma de filme por vazamento de solução em placa de Petri. Utilizou-se clorofórmio como solvente tanto nas soluções contendo os polímeros como naquelas contendo a argila VS4.

Primeiramente, foram preparadas 3 soluções contendo a mesma massa de PLA/PLGA e outras 2 com diferentes quantidades da argila.

Todas as soluções preparadas foram submetidas à agitação por 24 horas. Após este período, procedeu-se a mistura de solução PLA/PLGA com solução contendo argila. Obteve-se dessa forma 2 misturas com argila e 1 solução contendo apenas PLA/PLGA.

As misturas polímeros/argila e a solução de PLA/PLGA em clorofórmio permaneceram sob agitação por mais 24 horas e, então, foram vertidas em placas de Petri e deixadas em capela para secagem do solvente por 48 horas para obtenção dos filmes. As concentrações de argila nos filmes foram de 0%, 3% e 5% em massa e a massa de PLA/PLGA foi de 2,5 gramas na razão de 4:1. O PLGA constituiu 20% da massa total de polímero utilizado em cada filme. Testes preliminares mostraram que esse teor de PLGA é suficiente para permitir que as misturas possam ser moldadas e retiradas do molde sem que haja deformação e/ou quebra do filme. Além desses filmes também foi preparado um filme de PLA puro segundo esse mesmo procedimento descrito para efeito de comparação com o filme de PLA/PLGA puro e, desta forma, ser possível analisar a influência da adição desse segundo polímero sobre algumas propriedades dos materiais. Optou-se por utilizar dois teores distintos de VS4 para que se pudesse verificar o efeito da variação da concentração da argila sobre as propriedades analisadas

Foram obtidos filmes vazados com aproximadamente 15 cm de diâmetro e espessura na faixa de 0,10 mm-0,20 mm

## 2.2.2 Técnicas experimentais de caracterização

### 2.2.2.1 Difractometria de raios X

As curvas de difração de raios X foram obtidas em um difratômetro Rigaku miniflex, modelo DMAX 2200 com tubo de cobre e monocromador de grafite no feixe secundário no modo reflexão. Na caracterização dos materiais por difração de raios X, as amostras foram colocadas no porta-amostra e analisadas com a emissão de radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$  - média ponderada entre as radiações  $\text{CuK}\alpha_1$  e  $\text{CuK}\alpha_2$ ), a temperatura ambiente em 40KV e 30 mA.

Além dos filmes obtidos por vazamento, os pellets de PLA e de PLGA e a argila VS4 também foram caracterizados por essa técnica. A análise do PLA e do PLGA comerciais fornecidos na forma de Pellets teve por finalidade identificar possíveis picos de difração que caracterizassem esses polímeros comparação com o resultado da análise por DRX encontrado para os filmes poliméricos. Para analisar os pellets de PLA e os de PLGA foi necessário proceder a sua pulverização com o auxílio de um moinho de facas. A diminuição das partículas de PLA e de PLGA garante a aderência desses polímeros no porta-amostra.

As amostras dos filmes foram fixadas com fita adesiva em um porta-amostra metálico vazado. A fita adesiva fixa a amostra fora da área do porta-amostra onde ocorre a incidência de raios X, garantindo que não haja contribuição desse material nos espectros obtidos.

Já as amostras de argila VS4 na forma de pó foram colocadas sobre um porta-amostra de vidro adequado para esse tipo de material. A fixação dessas amostras em pó foi realizada por prensagem manual utilizando uma placa de vidro semelhante ao porta-amostra.

Os padrões de difração foram coletados numa taxa de varredura de  $2^\circ < 2\theta < 10^\circ$  para os sistemas PLA/PLGA/VS4 e de  $2^\circ < 2\theta < 40^\circ$  para os polímeros PLA e PLGA na forma de pellets e também para os seus respectivos filmes.

Os valores de  $2\theta$  correspondentes aos picos foram utilizados no cálculo do espaçamento interlamelar da argila, segundo a equação de Bragg (Equação 1).

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (\text{Equação 1})$$

Em que:

- $n$  – número inteiro (0, 1, 2 ...);
- $\lambda$  - comprimento de onda dos raios X que é difratado e é tabelado (fonte) (1,5418 Å);
- $d$  – distância interplanar;
- $\theta$  - é a metade do ângulo de espalhamento.

### 2.2.2.2 Ressonância magnética nuclear

A ressonância magnética nuclear no estado sólido, empregando a relaxometria, foi utilizada para a caracterização de materiais por meio da medida do tempo de relaxação spin-rede ( $T_1H$ ) usando RMN de baixo campo.<sup>(12-14)</sup>

Essa análise foi utilizada na caracterização tanto dos filmes produzidos como na dos materiais utilizados em sua obtenção.

O equipamento utilizado para a determinação dos tempos de relaxação spin-rede, com constante de tempo  $T_1H$ , foi o Maran Ultra 23 MHz, Resonance/Oxford-UK operando a 23 MHz para o núcleo de hidrogênio. A técnica de inversão-recuperação (intervalo de reciclo  $180^\circ - \tau - 90^\circ$  aquisição) foi empregada na determinação dos valores deste parâmetro. As condições usadas foram: temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , faixa de

$\tau = 0,1$  a 5.000 ms, com 5s de intervalo de reciclo, usando 40 pontos com 04 acúmulos cada.

### 2.2.2.3 Infravermelho por transformada de fourrier

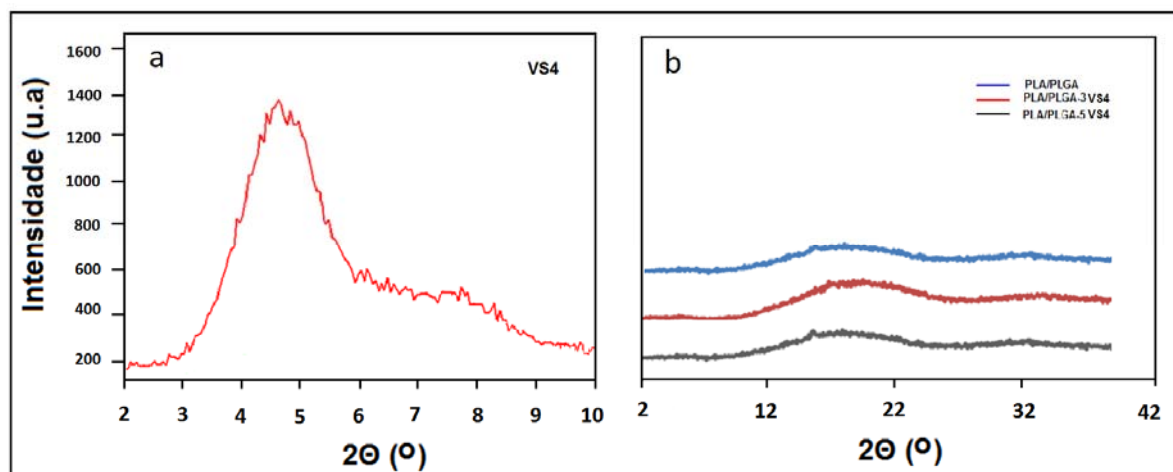
Os espectros de infravermelho foram obtidos em um FT-IR VARIAN modelo EXCALIBUR 3100, utilizando acessório HATR da PIKE Technologies, modelo Miracle, 100 varreduras, resolução  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

As amostras híbridas foram submetidas ao ensaio na forma de filmes que foram cortados e depositados sobre um suporte adequado. Já a argila foi analisada na forma de pó e a amostra foi preparada por pastilhamento em KBr.

## 3 RESULTADOS

### 3.1 Difratometria de Raios X

As curvas de difração de raios X (Figura 1a e 1b) mostram o resultado da análise dos materiais.



**Figura 1.** Espectros de difração de raios X da argila VS4 (a) e dos filmes PLA/PLGA com e sem a adição de argila (b).

O difratograma de DRX referente à argila mostra que esse material apresenta um pico de difração em  $4,6^\circ$ . Já os filmes PLA/PLGA não apresentaram picos de difração dentro da faixa de varredura de  $2^\circ < 2\theta < 40^\circ$  na qual os filmes foram avaliados. Apesar da argila utilizada apresentar pico de difração em  $4,6^\circ$ , os espectros de raios x para os nanocompósitos tiveram o intervalo de  $2\theta$  estendido até  $40^\circ$  para que se pudesse identificar uma eventual presença de argilas não expansivas, o que poderia resultar em picos de difração acima de 10 graus 2-theta.

A Figura 2 exhibe os resultados encontrados por DRX para os filmes de PLA e PLA/PLGA (Figuras 2b e 2c), bem como os encontrados na análise dos materiais antes de serem processados na forma de filme, ou seja, na forma de pellets (Figuras 2a e 2d). Exceto a análise do PLA pellet, cuja curva de DRX mostrou que esse polímero apresenta picos de difração, sendo um material semicristalino, os demais materiais analisados não apresentaram picos de difração.

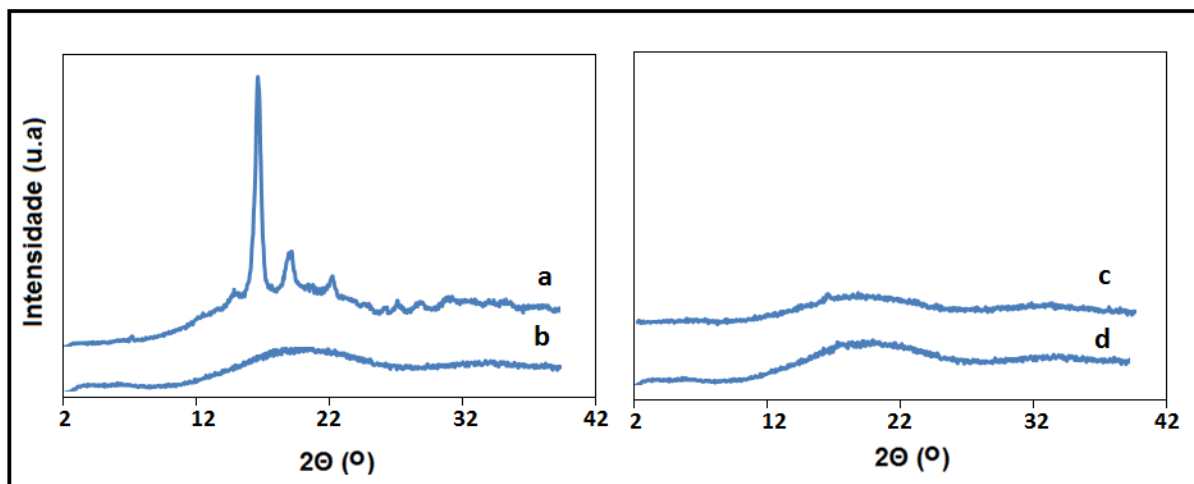


Figura 2. Espectros de difração de raios X dos pellets de PLA e de PLGA (a e d) e dos filmes de PLA e PLA/PLGA (b e c).

### 3.2 Ressonância Magnética Nuclear

A Figura 3 mostra o resultado da análise dos sistemas PLA/PLGA por RMN. Tempos menores de  $T_1H$  foram encontrados para os filmes com argila comparados ao  $T_1H$  relativo ao PLA/PLGA sem argila.

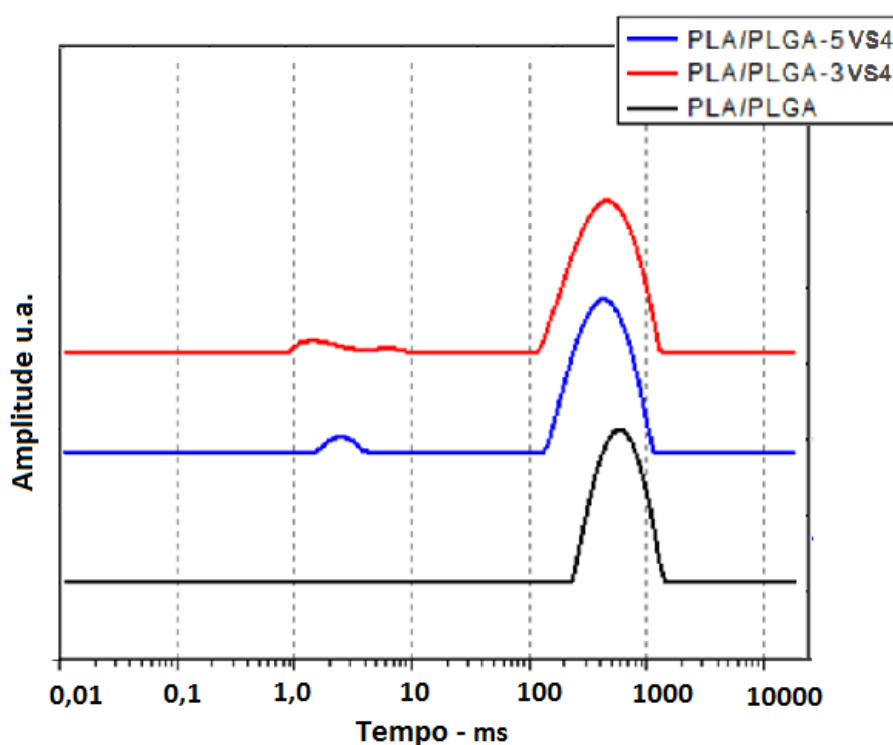


Figura 3. Curvas de distribuição de domínios de  $T_1H$  para os sistemas PLA/PLGA.

A curva de distribuição de domínios do PLA mostra um domínio de relaxação predominante e um domínio de menor intensidade, correspondente a uma pequena porção mais flexível do material (Figura 4).



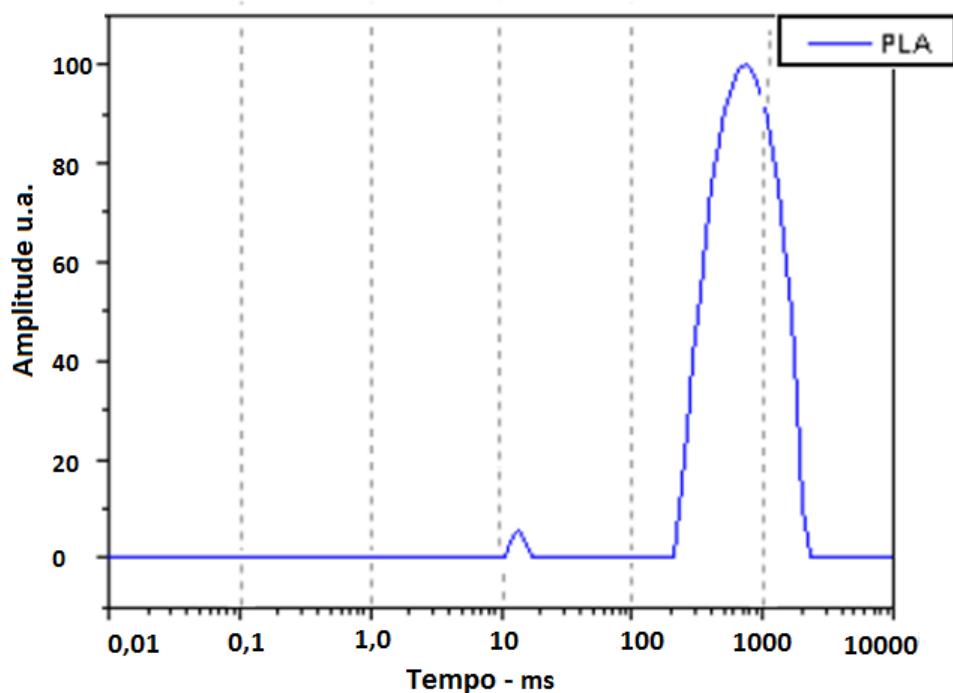


Figura 4. Curva de distribuição de domínios de  $T_1H$  para o PLA

Os tempos de relaxação dos materiais utilizados na obtenção dos nanocompósitos, bem como os encontrados para os filmes produzidos encontram-se na Tabela 1. Os resultados mostram o efeito da presença e teor de nanopartículas de argila VS4 sobre essa propriedade dos filmes. Nota-se que a presença de argila promoveu diminuição do tempo de relaxação dos sistemas PLA/PLGA/VS4 em relação ao tempo de relaxação do filme PLA/PLGA.

Tabela 1. Valores do tempo de relaxação ( $T_1H$ ) dos Materiais

MATERIAL	$T_1H$ (ms)
VS4	0,5
PLA Pellet	690
PLA filme	650
PLA/PLGA	518
PLA/PLGA-3VS4	436
PLA/PLGA-5VS4	438

### 3.3 Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de infravermelho referente à argila (Figura 5) e ao solvente e aos filmes (Figura 6) mostram que nos sistemas PLA/PLGA com argila não se encontram bandas de absorção relativas à argila e nem ao clorofórmio.

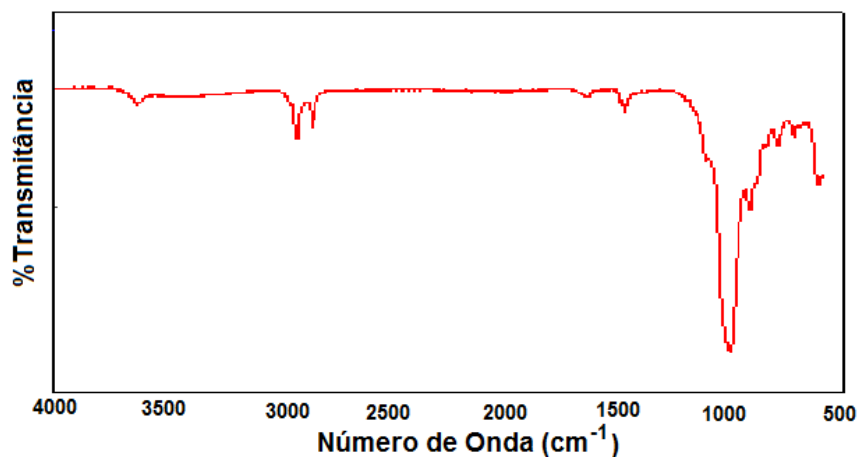


Figura 5. Espectro de infravermelho referente à argila VS4.

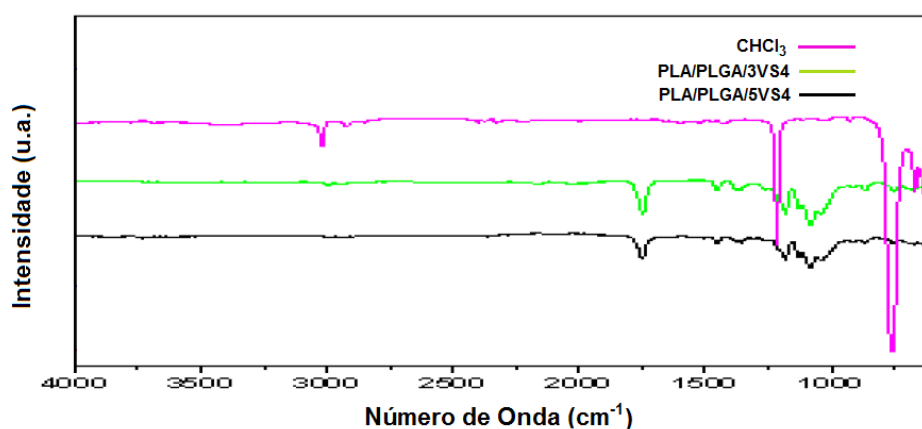


Figura 6. Espectros de infravermelho relativos ao clorofórmio e aos filmes PLA/PLGA com argila VS4.

## 4 DISCUSSÃO

### 4.1 Difractometria de Raios X

Os resultados da análise por DRX para dos filmes de PLA e PLA/PLGA sem adição de argila mostram que estes materiais apresentam natureza amorfa, visto que seus espectros de raios X não apresentaram qualquer pico de difração.

A análise do PLGA antes do processamento para produção de filme mostrou que o copolímero na forma de pellets, assim como seu correspondente filme não apresentou picos de difração de raios X. Entretanto, o resultado desta análise para o PLA na forma de pellets mostrou que, neste caso, o material é semicristalino, apresentando picos de difração em 16,9° e 19°.

A diferença encontrada no resultado da análise para o PLA na forma de pellets e o filme de PLA é, provavelmente, função do tipo de moldagem utilizada. Os filmes foram moldados por vazamento de solução que pode desfavorecer a formação de arranjo ordenado das cadeias poliméricas por dificultar sua aproximação e, conseqüentemente, inibir o surgimento de cristalinidade.

Esse comportamento do PLA quanto à perda de cristalinidade após o processamento por vazamento de solução também é reportado por Almeida.<sup>(8)</sup>

A análise da argila VS4 por DRX resultou em uma curva mostrando um pico de difração em 4,6° que corresponde a um espaçamento basal de 1,92 nm. Esse valor



encontrado para 2 theta está de acordo com o encontrado por autores de outros trabalhos com essa mesma argila.<sup>(8,15)</sup>

O espaçamento basal corresponde à distância entre duas lâminas adjacentes de argila, variando com o tipo de mineral. Quanto maior o espaçamento basal, maior a flexibilidade da argila e mais fraca a ligação entre suas lâminas.

O valor de 1,92 nm encontrado para o espaçamento basal da bentonita modificada VS4 é maior do que o encontrado para as argilas bentonitas naturais, que é em torno de 1,3 nm segundo valores encontrados na literatura.<sup>(16-18)</sup>

Esse resultado é esperado visto que a organofilização da argila aumenta o espaçamento basal pela inserção de cadeias alquílicas proveniente de sais quaternário de amônio.

A natureza organofílica da argila modificada diminui sua energia superficial e a torna mais compatível com polímeros orgânicos, além disso, o aumento no espaçamento basal facilita a intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas da argila.<sup>(19)</sup>

As curvas de difração de raios X resultantes da análise dos filmes PLA/PLGA/VS4 não apresentaram picos de difração independentemente do teor de argila empregado. A ausência de pico de difração relativo à argila nos sistemas polímeros/argila aponta para a ocorrência do colapso estrutural da fase montmorilonita, sendo um indicativo de que houve alto grau de esfoliação da argila na matriz polimérica.

#### 4.2 Ressonância Magnética Nuclear

A análise da argila VS4 por RMN resultou em um valor de  $T_{1H}$  de 0,5 ms (Tabela 1). Esse baixo valor de  $T_{1H}$  pode ser explicado pela adsorção de água pela argila. As moléculas de água aumentam a mobilidade molecular na estrutura da argila. A presença de água na argila VS4 foi confirmada no espectro de FTIR desse material.

O valor de  $T_{1H}$  por RMN de baixo campo para o PLA analisado na forma como recebido foi de 690 ms (Tabela 1), o que indica que este polímero possui interações intermoleculares fortes, mantendo elevada coesão entre suas cadeias. Já o tempo de relaxação do PLA após ser processado na forma de filme apresentou uma diminuição de 88 ms  $\mu$ s em relação ao do PLA pellet. Por esse resultado pode-se concluir que o processamento do material conduziu a um aumento da mobilidade molecular das cadeias poliméricas de PLA em função de seu afastamento pelo solvente no processo de dissolução, o qual permaneceu em parte após a secagem do solvente.

O resultado da análise espectroscopia de RMN para o filme PLA/PLGA apresentou apenas um domínio de relaxação. Para esse filme foi encontrado um valor de  $T_{1H}$  menor do que o valor  $T_{1H}$  referente ao filme de PLA puro.

A análise por RMN mostrou que houve um deslocamento dos domínios relativos aos filmes PLA/PLGA com a adição de nanopartículas de argila VS4 para tempos menores quando comparado com o resultado obtido para o sistema PLA/PLGA sem adição de argila, apontando também para um elevado grau de esfoliação da argila na matriz polimérica. Nos sistemas com adição de argila VS4 pode-se verificar a presença de um segundo domínio, possivelmente referente à argila.

A diminuição dos tempos de relaxação de sistemas polímeros/argila bentonita pode ser observada por outros autores.<sup>(8,20,21)</sup>

Segundo estudo realizado por Altoé,<sup>(20)</sup> no qual se adicionou viscogel S4 como nanocarga em matriz de EVA, a presença dessa argila causou diminuição dos tempos de relaxação  $T_{1H}$  de alguns dos domínios característicos do EVA. O autor

atribui esse resultado a uma predominância da morfologia esfoliada frente à intercalada.

Silva e Tavares<sup>(21)</sup> em seu estudo sobre nanocompósitos de poliestireno e montmorilonita encontraram uma redução do tempo de relaxação  $T_{1H}$  do PS. Dos três materiais com diferentes teores de argila, o que obteve diminuição de  $T_{1H}$  mais acentuada foi o de concentração intermediária. Segundo os autores, esse resultado indica que nesta proporção possa ter havido um maior grau de esfoliação da montmorilonita na matriz, visto que os metais presentes nas lamelas da argila (ferro, magnésio, silício, alumínio) agem como agentes de relaxação nuclear, assim, o polímero estando em torno da lamela da argila deve ter seu tempo de relaxação diminuído.

### 4.3 Espectroscopia de Infravermelho

O resultado da análise por FTIR pra a argila VS4 (Figura 5) mostra que esse material apresenta bandas na região de 3.626 a 3.400  $\text{cm}^{-1}$ , as quais são atribuídas as vibrações de estiramento do grupo hidroxila da água adsorvida no interior das lamelas.<sup>(15,22)</sup>

As bandas características da montmorilonita referentes às ligações Si-O-Si são observadas na região entre 1004 a 1045  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>(23)</sup> Já as bandas em torno de 915 e 523  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às camadas octaédricas do aluminossilicato Si-O-Al.<sup>(24)</sup>

Bandas de absorção na região de 2920 e 2988  $\text{cm}^{-1}$  também foram observadas. Essas bandas são referentes às vibrações axiais das ligações C-H de hidrocarbonetos alifáticos e evidenciam a presença do sal orgânico, confirmando que essa argila sofreu modificação química tornando-se organofílica.

Em relação à presença de resíduos de clorofórmio nos filmes, como pode ser observado na Figura 6, não há presença de bandas características desse solvente nos materiais, o que mostra que sua remoção no processo de obtenção dos filmes ocorreu de forma efetiva.

Em relação ao aumento do teor de argila, nos espectros de FTIR, não foi possível verificar diferença na presença e/ou intensidade de bandas de absorção referentes à bentonita com aumento da quantidade de nanopartículas nas amostras dos filmes. Esse resultado, provavelmente, deve-se ao fato da quantidade de VS4 utilizada ser muito pequena, não sendo, portanto, possível sua detecção pelo equipamento de infravermelho.

## 5 CONCLUSÃO

A análise dos materiais por DRX resultou em curvas que não apresentaram nenhum pico de difração para os sistemas PLA/PLGA e mostrou um pico de difração em 4,6° para a argila VS4.

A ausência de pico referente à argila nos sistemas PLA/PLGA indica um alto grau de esfoliação da argila na matriz polimérica. A análise por RMN mostrou que houve um descolamento dos domínios com a adição de nanopartículas de argila VS4 para tempos menores quando comparado com o resultado obtido para o sistema PLA/PLGA sem adição de argila, apontando também para um elevado grau de esfoliação da argila na matriz polimérica. Nos sistemas com adição de argila VS4 pode-se verificar a presença de um segundo domínio, possivelmente referente à argila VS4. Quanto à análise visual dos filmes, notou-se que houve uma pequena perda de transparência no material com adição da argila. Porém, comparando-se os

filmes PLA/PLGA mostraram-se mais transparentes e flexíveis que o filme contendo apenas PLA.

Os resultados encontrados através das técnicas de caracterização utilizadas apontaram para uma boa dispersão da nanocarga de argila VS4 na matriz de PLA/PLGA e também para a formação de nanocompósitos predominantemente com esfoliação das lamelas de argila.

## REFERÊNCIAS

- 1 MEDEIROS, V.N.; ARAÚJO, E.M.; MAIA, L.F.; PEREIRA, O.D.; ARIMATEIA, R.R.; PAZ, R.A. Desenvolvimento de Nanocompósitos de Poliamida6/Poliétileno/Argila Organofílica: O Efeito do Compatibilizante PE-g-MA no Comportamento Reológico da Mistura. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 18, n.4, p. 302-306, 2008.
- 2 SANTOS, K.S. Avaliação das propriedades finais dos nanocompósitos com diferentes argilas organofílicas. 2007. 94p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS. Orientadora: Raquel Santos Mauler.
- 3 RAY, S.S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, v. 28, n.11, p.1539-1641, nov. 2003.
- 4 ARIFFIN, A.; MANSOR, A.S.; JIKAN, S.S.; ISHAK, Z.A.M. Mechanical, morphological, and thermal properties of polypropylene/kaolin composite. Part I. The effects of surface-treated kaolin and processing enhancement. *Journal of applied Polymer Science*, v.108, n.6, p.3901-3916, jun. 2008.
- 5 WANG, D.; WILKIE, A. In-situ reactive blending to prepare polystyrene – clay and polypropylene – clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 80, p. 171-182, fev. 2003.
- 6 ARAÚJO, S.S., ARAÚJO, P.E.R., RAPOSO, C.M., CARVALHO, L.H., SILVA, S.M.L. Influência da purificação e organofiliação da argila nas propriedades de nanocompósitos PP/bentonita. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17., 2006, Foz do Iguaçu. Paraná: CBECIMat, 2006. p. 3516-3527.
- 7 OLIVEIRA, M.F.D. Estudo da modificação de bentonita para a remoção de fenol em águas produzidas na indústria do petróleo. 2009. 126p. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN. Orientadora: Dulce Maria de Araújo Melo.
- 8 ALMEIDA, A.S. Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poli(L-lactídeo) e nanopartículas de argila sódica, argilas organofílicas e óxidos de sílica. 2010. 132p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ. Orientadores: Maria Inês Bruno Tavares e Emerson Oliveira da Silva.
- 9 Silva, M.B.R. AVALIAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE PHB POR RMN DE BAIXO CAMPO. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., Foz do Iguaçu. Anais...Paraná: ABPol, 2009. 1CD.
- 10 MONTEIRO, M.S.S.B.; TAVARES, M. I. B. Evaluation of PCL/Clay nanocomposites. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES, 7., 2010, Gramado. Rio Grande do Sul: ISNAPOL, 2010. v. 1. p. 3-106.
- 11 SOARES, A.Q.; OLIVEIRA, L.F.; RABELO, D.; SOUZA, A.R. Polímeros biodegradáveis: novas perspectivas para as ciências farmacêuticas. *Revista Eletrônica de Farmácia, Suplemento*, v. 2, n.2, p.202-205, 2005. Disponível em: <<https://docs.google.com/viewer?a=v&q=cache:CeWWWprBjEgJ:www.revistas.ufg.br>> Acesso em: 9 mar. 2012.
- 12 Resende, D. K.; Dornelas, C. B.; Tavares, M. I. B.; Gomes, A. S.; Moreira, L. A. Preparação de Argila Modificada com Cloreto de Cetilpiridíneo e Avaliação da Interação desta com o PVC. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.20, n.3, p.231-235, 2010.

- 13 Passos, A. A., Tavares M. I. B., Cucinelli Neto R. P., Moreira L. A., Ferreira, A. G. Obtenção de Nanocompósito de EVA/SÍLICA e Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 21, n.2, p. 98-102, 2011.
- 14 Canevarolo, S.V., Galland, G.B., Tavares, M.I.B. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. Artliber, São Paulo, 2004.
- 15 MATTOS JUNIOR, A. Desenvolvimento e caracterização de formulações orais de liberação prolongada contendo nanocompósitos de silicatos lamelares de rivastigmina para o tratamento da doença de Alzheimer. 2010. 124p. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Faculdade de Farmácia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ. Orientador: Lúcio Mendes Cabral
- 16 LEÓN, A.B.T. Modificação estrutural de bentonita nacionais: caracterização e estudos de adsorção. 2002. 151p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola de engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS. Orientador Jorge Rubio.
- 17 LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofiliação para utilização como nanocargas. *Cerâmica*, v.54, p.302, 2008.
- 18 MENEZES, R. R.; ÁVILA JÚNIOR, M. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba. *Cerâmica*, v.54, p.152, 2008.
- 19 PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, v.54, p.213, 2008.
- 20 ALTOÉ, R. Preparação, caracterização e avaliação de sistemas nanocompósitos EVA/argila para aplicação em embalagens. 2009. 87p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ. Orientadora: Maria Inês Bruno Tavares.
- 21 SILVA, P.S.R.C.; TAVARES, M.I.B. Preparação de nanocompósitos de poliestireno intercalados em montmorilonita. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu. Anais... Paraná: CBPOL, 2009. 1CD.
- 22 LIMA, F. A.; Emprego de Nanopartículas Sólidas na Liberação de Fármacos Pouco Solúveis. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal do Paraná, 2008.
- 23 QUEIROZ, S. C. N.; MELLO, L. F. C.; JARDIM, I. C. S. F. Novos sorventes baseados em poli(metiloctilsiloxano) sobre sílica para uso em extração em fase sólida. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 637-640, jul-ago. 2006.
- 24 BAL, R.; TOPE, B. B.; DAS, T. K.; HEDGE, S. G.; SIVASANKER, S. Alkali- Loaded Sílica, a Solid Base: Investigation by FTIR Spectroscopy of Adsorbed CO<sub>2</sub> and Its Catalytic Activity. *Journal of Catalysis*, v. 204, n. 2, p. 358-363, 2001.