



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Faculdade de Farmácia

Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas

**Preparação e Caracterização de Biomateriais de Silicatos
Lamelares e Polímeros através do Processo de Esfoliação**

Jaqueline Correia Villaça Menezes

Rio de Janeiro
2013

JAQUELINE CORREIA VILLAÇA MENEZES

**Preparação e Caracterização de Biomateriais de Silicatos
Lamelares e Polímeros através do Processo de Esfoliação**

**Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-graduação em Ciências
Farmacêuticas, Faculdade de Farmácia,
Universidade Federal do Rio de Janeiro,
como parte dos requisitos necessários à
obtenção do título de Mestre em Ciências
Farmacêuticas.**

Orientador: Prof. Dr. Lucio Mendes Cabral

Prof^a. Dr^a. Maria Inês Bruno Tavares

Rio de Janeiro
2013

Menezes, Jaqueline Correia Villaça.

Preparação e caracterização de biomateriais de silicatos lamelares e polímeros através do processo de esfoliação / Jaqueline Correia Villaça Menezes – Rio de Janeiro: UFRJ / Faculdade de Farmácia, 2013.

162 f. : il. ; 31 cm

Orientadores: Lucio Mendes Cabral e Maria Inês Bruno Tavares.

Dissertação (mestrado) -- UFRJ, Faculdade de Farmácia, Programa de Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas, 2013.

Referências bibliográficas: f. 144-161.

1. Nanotecnologia. 2. Nanocompostos - química. 3. Materiais biocompatíveis - química. 4. Silicatos - química. 5. Polímeros - química. 6. Membranas artificiais. 7. Propriedades de superfície. 8. Resistência à tração. 9. Sistemas de liberação de medicamentos. 10. Fármacos e Medicamentos - Tese. I. Cabral, Lucio Mendes. II. Tavares, Maria Inês Bruno. III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Faculdade de Farmácia, Programa de Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas. IV. Título.

JAQUELINE CORREIA VILLAÇA MENEZES

**Preparação e Caracterização de Biomateriais de Silicatos
Lamelares e Polímeros através do Processo de Esfoliação**

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Programa de Pós-graduação em
Ciências Farmacêuticas, Faculdade de
Farmácia, Universidade Federal do Rio
de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título de
Mestre em Ciências Farmacêuticas.

Orientadores:

Prof. Dr. Lucio Mendes Cabral
Faculdade de Farmácia - FF/UFRJ

Prof^a. Dr^a. Maria Inês Bruno Tavares
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA/UFRJ

Banca Examinadora:

Prof^a Dr^a Valeria Pereira de Sousa
Faculdade de Farmácia - FF/UFRJ

Prof. Dr. Ailton de Souza Gomes
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA/UFRJ

Prof^a Dr^a Priscilla Vanessa Finotelli
Departamento de Produtos Naturais e Alimentos - DPNA/UFRJ

“Mas os que esperam no Senhor renovarão as suas forças, subirão com asas como águias; correrão e não se cansarão; caminharão e não se fatigarão.”

(Isaías 40:31)

A Deus e ao meu filho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente e acima de tudo a Deus, que permitiu que tudo se encaminhasse na mais perfeita ordem, aprovando meus planos e contribuindo para o sucesso de todos eles.

Agradeço aos meus pais, Reginaldo e Alice, que abdicaram de inúmeros sonhos para que um dia viessem realizar meu grande sonho. Vocês foram indubitavelmente a razão e motivação maior para reposição de minhas forças e vontade de vencer.

Agradeço ao meu filho Lucas, meu herói e grande motivador de todos os meus sonhos. Muito obrigada por compreender minha ausência e torcer por mim sob qualquer circunstância, mesmo sabendo que minha felicidade poderia lhe trazer um pouquinho de tristeza. Tudo por você, e tudo pra você!

Agradeço ao meu querido irmão William Villaça por todo auxílio, estímulo e torcida, principalmente na minha formação.

Agradeço aos tios queridos, Mary e João Beleza, por torcerem por mim e estarem presentes nos momentos em que mais precisei. Palavras de carinho, confiança e estímulo que me confortaram e me prepararam para os momentos de fraqueza.

Agradeço a minha família, principalmente ao meu tio Renato e vovó Osiel, que sempre confiaram no meu sucesso.

Agradeço ao grande amigo Valerio Todaro. Obrigada por cuidar de mim com tanto carinho e zelo. Você chegou para iluminar e alegrar os meus dias.

Agradeço ao meu orientador Lucio, pelas sábias palavras, confiança, apoio e pela oportunidade única de crescer profissionalmente ao lado de um Professor brilhante, “amigo” e paciente.

Agradeço a minha orientadora Maria Inês por todo auxílio, paciência e comprometimento. Você é simplesmente maravilhosa!

Agradeço ao meu estagiário Pedro Franco, por todo comprometimento e responsabilidade com o projeto. Você participou de tudo isso, lado a lado, me auxiliando e me amparando sempre que possível.

Agradeço a Carolina Pupe, pelos ensinamentos e motivação. Amiga para todas as horas, e grande estímulo para o meu crescimento profissional.

Agradeço a minha amiga Michelle. Sei que de uma forma muito especial você está sempre presente. Saudades estrelinha!

Agradeço às Professoras da banca de acompanhamento Valéria Pereira de Sousa, e Gisela Maria Dellamora Ortiz, que contribuíram para o desenvolvimento e crescimento da dissertação.

Agradeço aos Professores da banca de avaliação, que aceitaram participar da defesa desta dissertação.

Agradeço ao Laboratório de Tecnologia Industrial Farmacêutica, em especial aos Professores Flávia, Luiz Cláudio e Aline, e aos amigos Cide, Arídio, Luísa, Letícia, Luís, Paloma, e a todos que torceram por mim.

Agradeço ao CNPq pelo suporte financeiro imprescindível.

RESUMO

MENEZES, Jaqueline Correia Villaça. **Preparação e Caracterização de Biomateriais de Silicatos Lamelares e Polímeros através do Processo de Esfoliação**. Rio de Janeiro, 2013. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

A nanotecnologia tem contribuído para o desenvolvimento de novos produtos e tecnologias, principalmente no que tange à aplicação como nanoexcipientes farmacêuticos e biomateriais. Dentre as inúmeras abordagens tecnológicas utilizadas para a preparação de nanomateriais a base de silicatos lamelares e polímeros, a técnica de esfoliação tem demonstrado ser um método simples e industrialmente aplicável, quando comparado ao processo de polimerização *in situ*. O objetivo do presente trabalho consistiu na preparação e caracterização de novos nanocompósitos de silicatos lamelares visando explorar, preferencialmente, o processo de esfoliação destinado à aplicação farmacêutica. Foram avaliados três diferentes polímeros atualmente utilizados como excipientes em tecnologia farmacêutica, Polivinilpirrolidona (PVP-K30), Etilcelulose (EC) e Polyquart H[®] (PQH), visando à otimização de suas propriedades e funcionalidade. O processo de pré-tratamento das argilas (Montmorilonita sódica e Viscogel S4[®]) foi realizado através da aplicação de energia ultrasônica, no intuito de favorecer a esfoliação do silicato. Os nanocompósitos poliméricos foram preparados a partir da técnica de solução, através da incorporação de altas e baixas concentrações de nanocarga. Todas as amostras foram analisadas através da análise de difração de raios-X (DRX), a fim de verificar a presença de indícios de esfoliação. As melhores condições experimentais foram caracterizadas mediante as análises de infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF), termogravimétrica (ATG), ressonância magnética nuclear (RMN) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As propriedades mecânicas, de superfície e barreira da melhor condição experimental foram avaliadas através de estudos adicionais de resistência à tração, perfilometria e absorção dinâmica. Os resultados obtidos revelaram que os dois métodos adotados para a formação de nanocompósitos esfoliados mostraram-se apropriados. O nanocompósito esfoliado de EC:VS4 (3%; 1 h) exibiu um incremento significativo das propriedades mecânica, térmica, de barreira e superfície.

Palavras chave: biomateriais; nanocompósitos; nanoexcipientes farmacêuticos; nanotecnologia;

ABSTRACT

MENEZES, Jaqueline Correia Villaça. **Preparação e Caracterização de Biomateriais de Silicatos Lamelares e Polímeros através do Processo de Esfoliação**. Rio de Janeiro, 2013. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

Nanotechnology has contributed to the development of new products and technologies, mainly related to application as pharmaceutical nanoexcipients and biomaterials. Among the various technological approaches used for nanomaterials preparation using layered silicates and polymers, exfoliation technique has proven to be a simple and industrially applicable method when compared to *in situ* polymerization approach. The purpose of this work was to prepare and characterize new nanocomposites based on a lamellar silicate preferentially exploiting the exfoliation process for pharmaceuticals purposes. Were tested three different polymers currently used as excipient in pharmaceutical technology, Polyvinylpyrrolidone (PVP-K30), Ethylcellulose (EC) and Polyquart H[®] (PQH), in order to optimize their properties and functionality. Clays pretreatment process (Sodium Montmorillonite, Viscogel S4[™]) was conducted with ultrasonic energy input in order to increase clay exfoliation. Polymeric nanocomposites were prepared by solution technique, through incorporation of high and low nanocharge concentrations. All samples were analyzed by X-ray powder diffraction (XRPD), in order to verify the presence of signs of exfoliation. The best experimental conditions were evaluated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), nuclear magnetic resonance (NMR) and scanning electron microscopy (SEM). Mechanical, surface and barrier properties of the most appropriate experimental condition were evaluated by additional studies of tensile strength, perfilometry and dynamic absorption. The results revealed that the two experimental processes used for exfoliated nanocomposites formation was successfully achieved. The exfoliated EC:VS4 (3%; 1 h) nanocomposites exhibited significant improvement in mechanical, thermal, barrier and surface properties.

Keywords: biomaterials; nanocomposites; pharmaceutical nanoexcipients; nanotechnology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01	Representação esquemática de diversos sistemas nanoestruturados de liberação de fármacos	24
Figura 02	Estrutura química da Montmorilonita e sua representação tridimensional lamelar $(OH)_4Al_4Si_8O_{20} \times H_2O$	28
Figura 03	Estrutura básica de um silicato lamelar 2:1	29
Figura 04	Desenho esquemático do processo de obtenção de argilas organofílicas	30
Figura 05	Estrutura química do Poliquart H [®] (R = alquila; n = 10-20; m = 2-6; x = 2-4)	32
Figura 06	Representação da estrutura química da etilcelulose	33
Figura 07	Estrutura química da PVP (C ₆ H ₉ NO)	35
Figura 08	Representação esquemática das possíveis estruturas de compósitos poliméricos de silicatos lamelares e nanocompósitos: (a) compósito convencional; (b) nanocompósito intercalado; (c) nanocompósito parcialmente intercalado e esfoliado; (d) nanocompósito esfoliado	38
Figura 09	Representação esquemática do processo de obtenção de nanocompósitos via solução polimérica	40
Figura 10	Representação esquemática do processo de obtenção de nanocompósitos poliméricos de silicatos lamelares via fusão	41
Figura 11	Representação esquemática do processo de obtenção de nanocompósitos poliméricos de silicatos lamelares via polimerização <i>in situ</i>	42
Figura 12	Equipamento universal para ensaios de propriedades mecânicas (EMIC Uniplast [®]) e desenho esquemático da análise	56
Figura 13	Padrões de DRX da triplicata do sistema pré-tratado VS4:Tolueno (100%; 15 min)	61
Figura 14	Padrões de DRX dos sistemas MMTNa:H ₂ O após pré-tratamento sob diferentes amplitudes de energia ultrasônica e tempos reacionais	62

Figura 15	Padrões de DRX da triplicata do sistema pré-tratado MMTNa:H ₂ O (20%; 30 min)	64
Figura 16	Padrões de DRX da mistura física (MF) e dos nanocompósitos poliméricos esfoliados PQH:MMTNa em diferentes proporções e tempos reacionais	67
Figura 17	Padrões de DRX da triplicata do nanocompósito polimérico esfoliado PQH:MMTNa (2:1; 24 h)	70
Figura 18	Padrões de IV-TF do PQH, MMTNa, mistura física (2:1) e do nanocompósito polimérico esfoliado PQH:MMTNa (2:1; 24 h)	71
Figura 19	Curvas de ATG das substâncias isoladas, da mistura física (2:1) e do nanocompósito polimérico esfoliado PQH:MMTNa (2:1; 24 h)	74
Figura 20	Curvas de distribuição de domínios obtidas por RMN de baixo campo do nanocompósito polimérico esfoliado PQH:MMTNa (2:1; 24 h), mistura física (2:1) e substâncias isoladas	76
Figura 21	Padrões de DRX da mistura física (MF) e dos nanocompósitos poliméricos esfoliados PVP:MMTNa em diferentes proporções e tempos reacionais	79
Figura 22	Padrões de DRX da triplicata do nanocompósito polimérico esfoliado PVP:MMTNa (1:2; 18 h)	81
Figura 23	Representação esquemática da possível distribuição da PVP entre as lamelas da esmectita sódica	82
Figura 24	Padrões de IV-TF da PVP, MMTNa, mistura física (1:2) e do nanocompósito polimérico esfoliado PVP:MMTNa (1:2; 18 h)	83
Figura 25	Curvas de ATG das substâncias isoladas, da mistura física (1:2) e do nanocompósito polimérico esfoliado PVP:MMTNa (1:2; 18 h)	85
Figura 26	Curvas de distribuição de domínios obtidas por RMN de baixo campo do nanocompósito polimérico esfoliado PVP:MMTNa (1:2; 18 h), mistura física (1:2) e substâncias isoladas	87
Figura 27	Padrões de DRX da mistura física (MF) e dos nanocompósitos poliméricos esfoliados EC:VS4 em diferentes proporções e tempos reacionais	89
Figura 28	Padrões de IV-TF da EC, VS4, mistura física (1:1) e do nanocompósito polimérico esfoliado EC:VS4 (1:1; 18 h)	90

Figura 29	Curvas de ATG das substâncias isoladas, da mistura física (1:1) e do nanocompósito polimérico esfoliado EC:VS4 (1:1; 18 h)	92
Figura 30	Curvas de distribuição de domínios obtidas por RMN de baixo campo do nanocompósito polimérico esfoliado EC:VS4 (1:1; 18 h), mistura física (1:1) e substâncias isoladas	94
Figura 31	Padrões de DRX da mistura física (MF) e dos nanocompósitos poliméricos PQH:VS4, nas proporções 1:1 e 1:2 e em diferentes tempos reacionais	96
Figura 32	Padrões de DRX da mistura física (MF) e das membranas poliméricas PVP:MMTNa, em diferentes percentuais e tempos reacionais	101
Figura 33	Padrões de IV-TF da PVP, MMTNa, mistura física (MF) e da membrana polimérica PVP:MMTNa (7%; 24 h)	103
Figura 34	Curvas de ATG da (A) MMTNa, (B) PVP, (C) mistura física (MF) e (D) membrana polimérica PVP:MMTNa (7%; 24 h)	105
Figura 35	Curvas de distribuição de domínios obtidas por RMN de baixo campo da membrana polimérica PVP:MMTNa (7%; 24 h), mistura física (MF) e substâncias isoladas	108
Figura 36	Fotomicrografias das superfícies superiores das membranas obtidas pela análise de MEV: (A) membrana de PVP pura (X500); (B) membrana polimérica PVP:MMTNa (7%; 24 h) (X500); (C) membrana de PVP pura (X1000) e (D) membrana polimérica PVP:MMTNa (7%; 24 h) (X1000)	110
Figura 37	Padrões de DRX da mistura física (MF) e das membranas poliméricas PVP:VS4, em diferentes percentuais e tempos reacionais	112
Figura 38	Padrões de IV-TF da PVP, VS4, mistura física (MF) e da membrana polimérica PVP:VS4 (3%; 1 h)	114
Figura 39	Curvas de ATG das substâncias isoladas, da mistura física (MF) e da membrana polimérica PVP:VS4 (3%; 1 h)	116
Figura 40	Curvas de distribuição de domínios obtidas por RMN de baixo campo da membrana polimérica PVP:VS4 (3%; 1 h), mistura física (MF) e substâncias isoladas	118
Figura 41	Fotomicrografias das superfícies superiores das membranas obtidas pela análise de MEV: (A) membrana de PVP pura (X500); (B) membrana polimérica PVP:VS4 (3%; 1 h) (X500); (C)	120

membrana de PVP pura (X1000) e (D) membrana polimérica PVP:VS4 (3%; 1 h) (X1000)

- Figura 42** Padrões de DRX da mistura física (MF) e das membranas poliméricas EC:VS4, em diferentes percentuais e tempos reacionais 121
- Figura 43** Padrões de IV-TF da EC, VS4, mistura física (MF) e da membrana polimérica EC:VS4 (3%; 1 h) 123
- Figura 44** Curvas de ATG das substâncias isoladas, da mistura física (MF) e da membrana polimérica EC:VS4 (3%; 1 h) 124
- Figura 45** Curvas de distribuição de domínios obtidas por RMN de baixo campo da membrana polimérica EC:VS4 (3%; 1 h), mistura física (MF) e substâncias isoladas 126
- Figura 46** Fotomicrografias das superfícies superiores das membranas obtidas pela análise de MEV: (A) membrana de EC pura (X500); (B) membrana polimérica EC:VS4 (3%; 1 h) (X500); (C) membrana de EC pura (X1000) e (D) membrana polimérica EC:VS4 (3%; 1 h) (X1000) 128
- Figura 47** Imagem da membrana polimérica do nanocompósito EC:VS4 (3%; 1 h) 132
- Figura 48** Representação tridimensional da rugosidade superficial da membrana de EC pura da área (A) superior e (B) lateral 138
- Figura 49** Representação tridimensional da rugosidade superficial da membrana da mistura física EC:VS4 da área (A) superior e (B) lateral 138
- Figura 50** Representação tridimensional da rugosidade superficial da membrana polimérica EC:VS4 (3%; 1 h) da área (A) superior e (B) lateral 138
- Figura 51** Imagem do estudo de absorção dinâmica realizado com a membrana polimérica do nanocompósito EC:VS4 (3%; 1 h) 140

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Quadro 01	Capacidade de troca catiônica (CTC) de aluminossilicatos	27
Quadro 02	Argilas organofílicas e modificadores orgânicos	30
Tabela 01	Adição combinada de polímero e silicato lamelar em diferentes percentuais de nanocarga e os respectivos solventes utilizados no preparo das membranas poliméricas	51
Tabela 02	Valores de espaçamento basal da triplicata do sistema VS4:Tolueno, nas melhores condições experimentais obtidas (100%; 15 min), com desvio padrão (DP) e desvio padrão relativo (DPR)	61
Tabela 03	Valores de espaçamento basal da MMTNa pura e dos sistemas MMTNa:H ₂ O após o processo de pré-tratamento	63
Tabela 04	Valores de espaçamento basal da triplicata do sistema MMTNa:H ₂ O, nas melhores condições experimentais obtidas (20%; 30 min), desvio padrão (DP) e desvio padrão relativo (DPR)	64
Tabela 05	Valores de espaçamento basal da MMTNa, mistura física (MF) e dos nanocompósitos poliméricos esfoliados PQH:MMTNa (20%; 30 min) em diferentes proporções e tempos reacionais	68
Tabela 06	Atribuições prováveis dos grupos funcionais do polímero PQH dos modos vibracionais IV correspondentes	71
Tabela 07	Atribuições prováveis dos grupos funcionais do silicato MMTNa dos modos vibracionais IV correspondentes	72
Tabela 08	Valores de T ₁ H obtidos por RMN H ¹ de baixo campo para o nanocompósito PQH:MMTNa, PQH, MMTNa e sua respectiva mistura física	77
Tabela 09	Valores de espaçamento basal da MMTNa, mistura física (MF) e dos nanocompósitos poliméricos esfoliados PVP:MMTNa (20%; 30 min) em diferentes proporções e tempos reacionais	80
Tabela 10	Atribuições prováveis dos grupos funcionais do polímero PVP dos modos vibracionais IV correspondentes	84
Tabela 11	Valores de T ₁ H obtidos por RMN H ¹ de baixo campo para o nanocompósito PVP:MMTNa, PVP, MMTNa e sua respectiva	87

mistura física

Tabela 12	Atribuições prováveis dos grupos funcionais do polímero EC dos modos vibracionais IV correspondentes	91
Tabela 13	Atribuições prováveis dos grupos funcionais do silicato VS4 dos modos vibracionais IV correspondentes	91
Tabela 14	Valores de T_1H obtidos por RMN H^1 de baixo campo para o nanocompósito EC:VS4, EC, VS4 e sua respectiva mistura física	95
Tabela 15	Valores de espaçamento basal da VS4, mistura física (MF) e dos nanocompósitos poliméricos esfoliados PQH:VS4 (100%; 15 min) nas proporções 1:1 e 1:2 e em diferentes tempos reacionais	97
Tabela 16	Condições experimentais e resultados obtidos a partir dos estudos de esfoliação mediante a submissão de energia ultrasônica e posterior incorporação polimérica através de proporções	98
Tabela 17	Valores de T_1H obtidos por RMN H^1 de baixo campo para a membrana polimérica PVP:MMTNa, PVP, MMTNa e sua respectiva mistura física	108
Tabela 18	Valores de T_1H obtidos por RMN H^1 de baixo campo para a membrana polimérica PVP:VS4, PVP, VS4 e sua respectiva mistura física	118
Tabela 19	Valores de T_1H obtidos por RMN H^1 de baixo campo para a membrana polimérica EC:VS4, EC, VS4 e sua respectiva mistura física	126
Tabela 20	Condições experimentais e resultados obtidos a partir dos estudos de esfoliação mediante a incorporação de nanocarga e submissão de energia ultrasônica	130
Tabela 21	Valores de forças de tração máxima e resistência à tração obtidos a partir do método de ensaio tração fio retangular das membranas de EC pura, mistura física e membrana polimérica EC:VS4	134
Tabela 22	Valores de rugosidade superficial linear (R_a) da triplicata das membranas de EC, mistura física e EC:VS4 (3%; 1 h) obtidos através da análise superficial por perfilometria, com desvio padrão (DP) e desvio padrão relativo (DPR)	136
Tabela 23	Valores de rugosidade superficial tridimensional (S_a) da triplicata das membranas de EC, mistura física e EC:VS4 (3%; 1 h) obtidos através da análise superficial por perfilometria, com desvio padrão (DP) e desvio padrão relativo (DPR)	137

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ATG	Análise termogravimétrica
CTC	Capacidade de troca catiônica
DRX	Difração de raios-X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial (do inglês <i>Differential scanning calorimetry</i>)
EC	Etilcelulose
IV-TF	Infravermelho com transformada de Fourier
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MMT	Montmorilonita
MMTNa	Montmorilonita sódica
PBS	Tampão fosfato salino (do inglês <i>Phosphate- buffered Saline</i>)
PQH	Polyquart H [®]
PVP	Polivinilpirrolidona
Ra	Rugosidade superficial linear
RMN	Ressonância magnética nuclear
Sa	Rugosidade superficial tridimensional
TIF	Tecnologia industrial farmacêutica
VB8	Viscogel B8 [®]
VS4	Viscogel S4 [®]
VS7	Viscogel S7 [®]

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
1.1 NANOTECNOLOGIA FARMACÊUTICA	22
1.2 NANOCARGAS LAMELARES	25
1.3 POLÍMEROS	31
1.3.1 POLIQUATERNIUM H	31
1.3.2 ETILCELULOSE	32
1.3.3 POLIVINILPIRROLIDONA	34
1.4 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE SILICATOS LAMELARES	36
1.5 SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE SILICATOS LAMELARES	40
1.6 NOVAS TECNOLOGIAS DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE SILICATOS LAMELARES	42
2 OBJETIVOS	45
2.1 OBJETIVO GERAL	45
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	45
3 MATERIAL E MÉTODOS	46
3.1 MATERIAL	46
3.1.1 INSUMOS E REAGENTES	46
3.1.2 EQUIPAMENTOS	46
3.1.3 MATERIAIS ACESSÓRIOS	47
3.2 MÉTODOS	47
3.2.1 PRÉ-TRATAMENTO DOS SILICATOS LAMELARES	47
3.2.1.1 PRÉ-TRATAMENTO PARA FORMAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	48
3.2.1.2 PRÉ-TRATAMENTO PARA FORMAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS	49
3.2.2 PREPARO DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS ESFOLIADOS	49

3.2.3	PREPARO DAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS	50
3.2.4	CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS POLIMÉRICOS	52
3.2.4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	52
3.2.4.2	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	53
3.2.4.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	53
3.2.4.4	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	53
3.2.4.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	54
3.3	ESTUDO DA FUNCIONALIDADE DAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS	54
3.3.1	PROPRIEDADES MECÂNICAS	54
3.3.2	ESTUDOS DE ABSORÇÃO DINÂMICA	56
3.3.3	PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE	57
3.3.4	ANÁLISE ESTATÍSTICA	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1	PRÉ-TRATAMENTO DE SILICATOS LAMELARES	59
4.1.1	VISCOGEL S4	59
4.1.2	MONTMORILONITA	62
4.2	NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS ESFOLIADOS DE SILICATOS LAMELARES	65
4.2.1	ESTUDOS DE PROPORÇÃO POLÍMERO:ARGILA	67
4.2.1.1	NANOCOMPÓSITOS ESFOLIADOS PQH:MMTNa	67
4.2.1.1.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	67
4.2.1.1.2	INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	70
4.2.1.1.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	73
4.2.1.1.4	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	76
4.2.1.2	NANOCOMPÓSITOS ESFOLIADOS PVP:MMTNa	78
4.2.1.2.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	78
4.2.1.2.2	INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	83
4.2.1.2.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	85

4.2.1.2.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	86
4.2.1.3 NANOCOMPÓSITOS ESFOLIADOS EC:VS4	89
4.2.1.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	89
4.2.1.3.2 INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	90
4.2.1.3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	92
4.2.1.3.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	94
4.2.1.4 NANOCOMPÓSITOS ESFOLIADOS PQH:VS4	96
4.2.1.5 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS SELECIONADAS A PARTIR DOS ESTUDOS DE PROPORÇÃO POLÍMERO:ARGILA	98
4.2.2 ESTUDOS DE INCORPORAÇÃO DE BAIXAS CONCENTRAÇÕES DE NANOCARGA	100
4.2.2.1 MEMBRANAS POLIMÉRICAS PQH:MMTNa	100
4.2.2.2 MEMBRANAS POLIMÉRICAS PVP:MMTNa	100
4.2.2.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	100
4.2.2.2.2 INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	103
4.2.2.2.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	105
4.2.2.2.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	107
4.2.2.2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	109
4.2.2.3 MEMBRANAS POLIMÉRICAS PQH:VS4	111
4.2.2.4 MEMBRANAS POLIMÉRICAS PVP:VS4	111
4.2.2.4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	111
4.2.2.4.2 INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	113
4.2.2.4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	115
4.2.2.4.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	117
4.2.2.4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	119
4.2.2.5 MEMBRANAS POLIMÉRICAS EC:VS4	121
4.2.2.5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	121
4.2.2.5.2 INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	122
4.2.2.5.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	124

4.2.2.5.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	126
4.2.2.5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	127
4.2.2.6 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS SELECIONADAS A PARTIR DOS ESTUDOS DE INCORPORAÇÃO DE BAIXAS CONCENTRAÇÕES DE NANOCARGA	129
4.2.3 ESTUDO DA FUNCIONALIDADE DAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS (EC:VS4)	133
4.2.3.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS	133
4.2.3.2 PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE	136
4.2.3.3 ESTUDOS DE ABSORÇÃO DINÂMICA	139
5 CONCLUSÃO	142
6 PERSPECTIVAS	143
7 REFERÊNCIAS	144

1 INTRODUÇÃO

1.1 NANOTECNOLOGIA FARMACÊUTICA

Nos últimos séculos, a ciência farmacêutica tem demonstrado suma importância no desenvolvimento de novos fármacos e dispositivos terapêuticos, principalmente no âmbito tecnológico. Dentre as alternativas atuais, a nanotecnologia surge como uma das abordagens mais promissoras para a obtenção de novas tecnologias e nanomateriais, especialmente no que tange às aplicações biomédicas e farmacêuticas (PUTTIPIPATKHACHORN, PONGJANYAKUL & PRIPREM, 2005; CHAN, 2006; LINAZASORO, 2008; BRAMBILLA *et al.*, 2011).

A nanotecnologia é um campo multidisciplinar que envolve a combinação de diversas áreas de conhecimento. Dessa forma, pode ser conceituada como a ciência que compreende a síntese, processamento, caracterização e aplicação de materiais funcionais, dispositivos e sistemas, através do controle da matéria em dimensões em torno de 100 nm, e da exploração de propriedades físicas, químicas e biológicas nesta escala de comprimento (KOO, RUBINSTEIN & ONYUKSEL, 2005; SCHEU *et al.*, 2006; SAHOO, PARVEEN & PANDA, 2007). Em outras palavras, nanotecnologia é a nanociência aplicada.

O comportamento das partículas em escala nanométrica difere substancialmente do comportamento da matéria em macroescala. Nesse sentido, o desenvolvimento de novos materiais com funcionalidade e propriedades mecânicas, térmicas e de barreira superiores às observadas para sistemas em escala macrométrica, têm alavancado o estudo na área de nanociência aplicada à tecnologia (KUMAR *et al.*, 2009).

O novo ramo científico se encontra em potencial expansão na área de aplicações farmacêuticas, principalmente no delineamento de nanomateriais capazes de promover a otimização da atividade farmacológica de diferentes moléculas (EMERICH, 2005; PUTTIPIPATKHACHORN, PONGJANYAKUL & PRIPREM, 2005; CHAN, 2006). O desenvolvimento de produtos nanotecnológicos representa uma importante ferramenta para a inserção de uma gama de sistemas

terapêuticos no atual cenário das indústrias farmacêuticas e biotecnológicas (SAHOO & LABHASETWAR, 2003; FAROKHZAD & LANGER, 2009).

A disponibilidade de uma variedade de nanoestruturas com propriedades novas e únicas, altamente controladas, tem despertado o interesse para aplicações biotecnológicas, incluindo as áreas de terapia gênica, engenharia de tecidos, diagnósticos, sistemas de liberação de fármacos e técnicas de descoberta de novos fármacos (SAHOO & LABHASETWAR, 2003). Nos últimos anos, inúmeros estudos sobre nanobiomateriais relataram vantagens da aplicação destes sistemas quando comparado à utilização de polímeros isolados ou excipientes farmacêuticos consagrados comercialmente (ZHANG & WEBSTER, 2009; YANG, ZHANG & WEBSTER, 2011; DORNELAS *et al.*, 2011; IVANOVA *et al.*, 2012). A aplicação da nanobiociência em novas tecnologias possibilita: (1) diminuição do impacto ambiental; (2) redução dos efeitos colaterais de fármacos; (3) melhora da liberação de fármacos pouco solúveis em água; (4) vetorização de fármacos para liberação direcionada às células ou tecidos alvo; (5) transcitose de fármacos através de barreiras endoteliais e epiteliais; (6) entrega de fármacos macromoleculares para sítios de ação intracelulares e (7) modalidade terapêutica para terapia combinada de dois ou mais fármacos (FORTUNATO, 2005; FAROKHZAD & LANGER, 2009).

A nanotecnologia farmacêutica voltada para o delineamento de sistemas de liberação de fármacos baseia-se na liberação direcionada de nanopartículas contendo moléculas de insumo farmacêutico ativo em órgãos alvo (SCHEU *et al.*, 2006). A liberação a partir de dispositivos nanotecnológicos consiste na encapsulação, dispersão, adsorção ou conjugação de moléculas ativas a uma série de sistemas nanoestruturados, dentre os quais se destacam as nanopartículas poliméricas (nanoesferas e nanocápsulas), nanopartículas lipídicas sólidas, nanoemulsões, nanocristais, nanotubos de carbono, lipossomas, micelas poliméricas, ciclodextrinas, dendrímeros e silicatos lamelares (argilas) (KOO, RUBINSTEIN & ONYUKSEL, 2005; SCHMIDT & LAMPRETECH, 2009). O grande diferencial destes sistemas é o incremento de propriedades físicas e químicas em comparação às substâncias isoladas (PAUL & ROBENSON, 2008).

Para a indústria farmacêutica, as novas tecnologias de liberação representam uma ferramenta estratégica para contornar determinados problemas associados aos medicamentos que se encontram disponíveis comercialmente, tais como, toxicidade, estabilidade, dosagem, eficácia, segurança e adesão do paciente ao tratamento (SAHOO & LABHASETWAR, 2003; SCHMIDT & LAMPRETTCH, 2009). Na Figura 1 estão ilustrados alguns sistemas nanoestruturados de liberação de fármacos consagrados na literatura. Nanopartículas são pequenas partículas coloidais poliméricas nas quais o agente terapêutico se encontra disperso na matriz polimérica (nanoesfera) ou encapsulado no polímero (nanocápsula). Os sistemas micelares poliméricos são copolímeros em blocos, que em solução aquosa se organizam para formação de uma cavidade interior hidrofóbica e uma camada externa hidrofílica. O núcleo micelar pode ser carregado com um agente terapêutico insolúvel em água. Lipossomas são estruturas lipídicas que podem ser processadas por PEGilação e conjugadas a anticorpos, visando à vetorização de fármacos. Dendrímeros são macromoléculas simétricas, monodispersas em torno de uma pequena molécula, que apresentam a cavidade interna cercada por um grande número de grupos terminais reativos (SAHOO & LABHASETWAR, 2003).

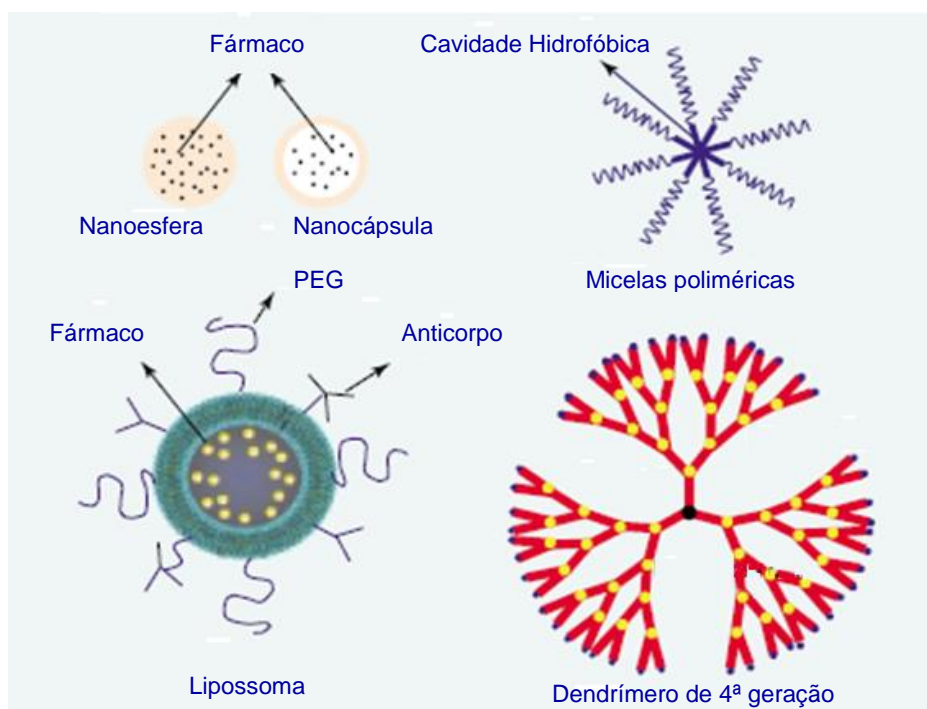


Figura 1. Representação esquemática de diversos sistemas nanoestruturados de liberação de fármacos (Adaptado de SAHOO & LABHASETWAR, 2003).

Dentre os sistemas nanotecnológicos direcionados à liberação modificada de fármacos, os nanocompósitos poliméricos de silicatos lamelares constituem um exemplo característico, sendo amplamente empregados no desenvolvimento de nanobiomateriais (PAUL & ROBENSON, 2008; DORNELAS *et al.*, 2011). No âmbito farmacêutico, os compósitos nanoestruturados podem favorecer a potencialização de propriedades mecânicas e reológicas, a redução da permeabilidade de fármacos e da absorção de água, e as características de liberação controlada. No intuito de explorar essas propriedades, os nanocompósitos poliméricos de silicatos vêm sendo aplicados no delineamento de formas farmacêuticas de liberação, com propriedades biofarmacêuticas e tecnológicas específicas, dentre elas, formação de filmes poliméricos, bioadesão, captação celular, propriedades de barreira e inchamento dinâmico (MESSERSMITH & GIANELLIS, 2003; PAUL & ROBENSON, 2008; VISERAS *et al.*, 2008a).

1.2 NANOCARGAS LAMELARES

A busca por novos materiais que atendam aos requisitos de escalonamento industrial é uma constante no campo de pesquisa e desenvolvimento farmacotécnico (VISERAS & LOPES-GALINDO, 1999). Diversas cargas inorgânicas e orgânicas têm sido utilizadas na preparação de sistemas nanoestruturados poliméricos visando ao incremento de propriedades físicas, químicas e biológicas, proveniente do sinergismo entre a carga e a matriz polimérica. Esse comportamento é observado quando um material que apresenta pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica se encontra uniformemente disperso nas cadeias poliméricas. A adição de cargas na ordem de nanômetros impacta diretamente nas propriedades macroscópicas de polímeros, mesmo quando incorporadas em baixas concentrações. Isto se deve à força e à área de interação interfacial entre a nanocarga e o polímero (FISCHER, 2003; PEETERBROECK *et al.*, 2004; MENEGHETTI & QUTUBUDDI, 2006).

As nanocargas ou nanopartículas são compostos orgânicos ou inorgânicos que se caracterizam por apresentarem uma ou mais dimensões em escala nanométrica. Dentre as nanocargas de maior interesse para a área de ciência de

materiais destacam-se as argilas (lamelares), nanotubos de carbono, sílica, carbonato de cálcio, alumina, e óxido de zinco (BEAUXVALET, 2010).

As nanocargas lamelares são substâncias inorgânicas promissoras para o desenvolvimento de novos sistemas matriciais poliméricos com características funcionais e ganho de propriedades. Isto se explica pelo fato de que sua estrutura lamelar possibilita o incremento de propriedades de troca iônica, barreira, mecânica, térmica, óptica, magnética, elétrica, características de compactação e intumescimento, capacidade de adsorção e área de superfície interna, além de sua excelente biocompatibilidade (CAMPBELL, CRAIG & McNALLY, 2008; XIAOYING, YUMIN & JIWEN, 2008; CAMARGO, SATYANARAYANA & WYPYCH, 2009; BARICK & TRIPATHY, 2011). Devido à elevada área de superfície, as nanocargas conferem à matriz polimérica propriedades de desempenho únicas, que se justificam pelo grau de dispersão, orientação nas cadeias do polímero, adesão interfacial e morfologia controlada (MENEGETTI & QUTUBUDDI, 2006; WU & WU, 2006).

Por estas razões, as argilas minerais naturais, um exemplo de nanocargas lamelares, têm sido investigadas para a obtenção de sistemas de liberação modificada e nanocarreadores com propriedades otimizadas, tanto no que tange à aplicação farmacêutica quanto medicinal (McBAIN *et al.*, 2007; CAMPBELL, CRAIG & McNALLY, 2008; KEVADIYA, JOSHI & BAJAJ, 2010). Somado a isso, o interesse na aplicação de argilas no âmbito industrial farmacêutico se justifica pelo baixo custo de aquisição (CARMO, 2009) e potencial diversidade de utilização, que se deve à facilidade com que estes materiais são modificados quimicamente (COELHO *et al.*, 2008).

Nas últimas décadas, um grupo de argilas denominado filossilicato tem sido amplamente utilizado como nanocarga para sistemas poliméricos, devido à possibilidade de intercalação/esfoliação das lamelas do silicato nas cadeias poliméricas. Em geral, a dimensão lateral da camada lamelar de um filossilicato se encontra dentro de uma faixa que varia de dezenas de nanômetros a poucos micrômetros, sendo que este grupo de argilominerais apresenta uma lamela estrutural de aproximadamente 1 nm de espessura, que quando esfoliada é capaz

de gerar um nanomaterial com elevado número de partículas finamente dispersas (PEETERBROECK *et al.*, 2004; IVANOVA *et al.*, 2012).

Os filossilicatos lamelares de maior interesse para a obtenção de nanoexcipientes farmacêuticos e biomateriais são a montmorilonita sódica (MMTNa) e seus derivados organofílicos, obtidos a partir de reações de organofilização (CHOY *et al.*, 2007; PAIVA, MORALES & DÍAZ, 2008). Dentre as diferentes alternativas, o silicato lamelar de uso farmacêutico mais relevante é a bentonita, devido à alta capacidade de troca catiônica (CTC) que varia entre 80 e 200 mEq/100 g de argila (AGUIAR, NOVAES & GUARINO, 2002; RATNAYAKE & HAWORTH, 2006; MENEZES *et al.*, 2008). A CTC é avaliada de acordo com o número total de cátions trocáveis que o silicato é capaz de reter (MENEZES *et al.*, 2008). A hidratação destes cátions inorgânicos presentes no espaço interlamelar da bentonita, faz com que a superfície das lamelas apresente caráter hidrofílico, o que restringe sua dispersão em solventes orgânicos (ZIDELKHEIR & ABDELGOAD, 2008). No Quadro 1 estão dispostas as CTC de inúmeros aluminossilicatos.

Quadro 1. Capacidade de troca catiônica (CTC) de aluminossilicatos (Adaptado de AGUIAR, NOVAES & GUARINO, 2002)

Aluminossilicatos	CTC (mEq/100 g de argila)
Caulinita 2H ₂ O	3-15
Halosita 4H ₂ O	5-10
Halosita	10-40
Ilita	10-40
Clorita	10-40
Sepiolita-ataulgita	20-35
Esmectita	80-150
Montmorilonita	80-200
Vermiculita	100-150

A bentonita é constituída por cerca de 60% de montmorilonita (MMT) e diferentes cátions, sendo que as características funcionais deste silicato derivam de seu constituinte majoritário (AGUIAR, NOVAES & GUARINO, 2002; MENEZES *et al.*, 2008). A MMT (Figura 2) é uma argila esmectita natural, classificada como um filossilicato do tipo 2:1, formada por duas camadas tetraédricas de sílica e uma camada central octaédrica de alumínio e magnésio, que se interagem através de átomos de oxigênio presentes na estrutura destas monocamadas (RATNAYAKE & HAWORTH, 2006; ROCHA, 2008; ZIDELKHEIR & ABDELGOAD, 2008; MENG *et al.*, 2009).

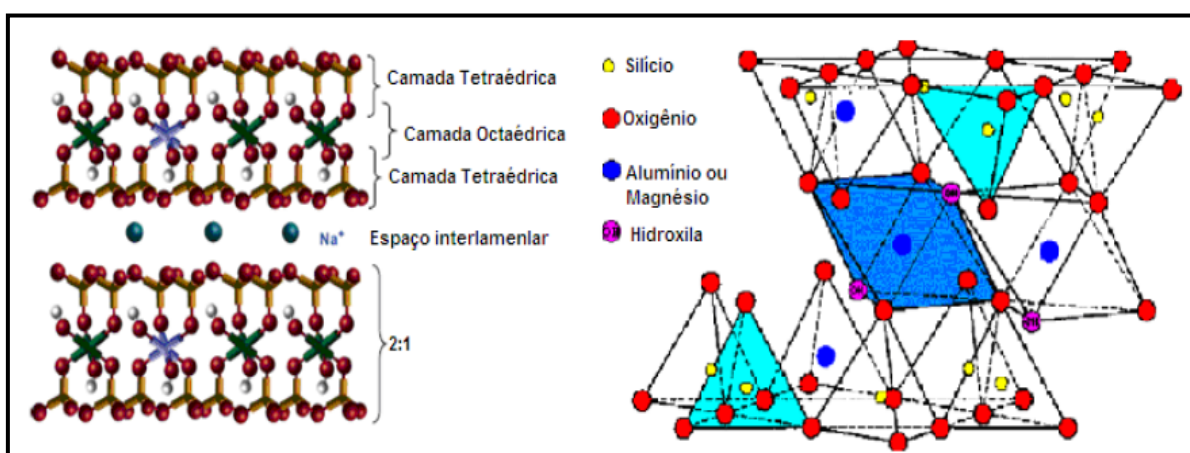


Figura 2. Estrutura química da Montmorilonita e sua representação tridimensional lamelar $(OH)_4Al_4Si_8O_{20} \times H_2O$ (Adaptado de RODRIGUES, 2010).

A estrutura lamelar básica da MMT compreende um excesso de cargas negativas superficiais, que é equilibrado por cátions trocáveis ligados eletrostaticamente (Na^+ , Li^+ e Ca^{2+}), presentes no espaço interlamelar deste silicato (Figura 3) (VISERAS & LOPES-GALINDO, 1999; MENEZES *et al.*, 2008; MENG *et al.*, 2009). O fenômeno de intercalação fundamenta-se na troca destes cátions interlamelares por substâncias carregadas positivamente como, por exemplo, fármacos, o que possibilita sua aplicação farmacêutica (FUDALA, PALINKO & KIRICS, 1999; MENEZES *et al.*, 2008).

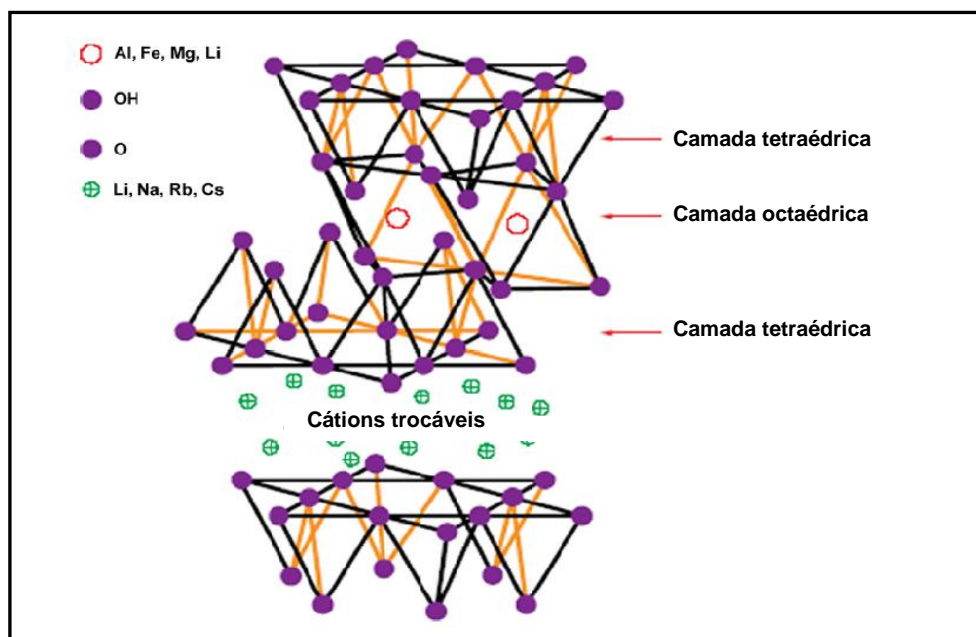


Figura 3. Estrutura básica de um silicato lamelar 2:1 (Adaptado de PAVLIDOU & PAPASPYRIDES, 2008).

O tratamento de argilas minerais a partir de reações com moléculas orgânicas como, por exemplo, tensoativos não iônicos, aldeídos, álcoois, silanos, sais de anilina e sais quaternários de amônio, resulta na formação de argilas organomodificadas, viabilizando a sorção de uma gama de compostos orgânicos (PAIVA, MORALES & DÍAZ, 2008; ZIDELKHEIR & ABDELGOAD, 2008; RESENDE *et al.*, 2010). As organoargilas de maior aplicação no âmbito farmacêutico são aquelas obtidas a partir de esmectitas sódicas e sais quaternários de amônio (RATNAYAKE & HAWORTH, 2006).

No processo de formação de argilas organofílicas são utilizados íons alquilamônios de cadeia longa em substituição aos cátions trocáveis intercalados nas lamelas da argila, como é o caso do Na^+ encontrado na MMTNa. Este fenômeno de troca catiônica ocorre entre o NH_3^+ , pertencente ao sal de alquilamônio, e o cátion inorgânico (KORNMAN, LINDBERG & BERGLUND, 2001; PAIVA, MORALES & DÍAS, 2008). A substituição catiônica contribui para uma série de modificações das propriedades iniciais, que se justifica pela alteração do caráter hidrofílico superficial das lamelas da argila e o potencial aumento de seu espaçamento basal (ZIDELKHEIR & ABDELGOAD, 2008). A Figura 4 representa esquematicamente o processo de organofilização para a produção de argilas modificadas.

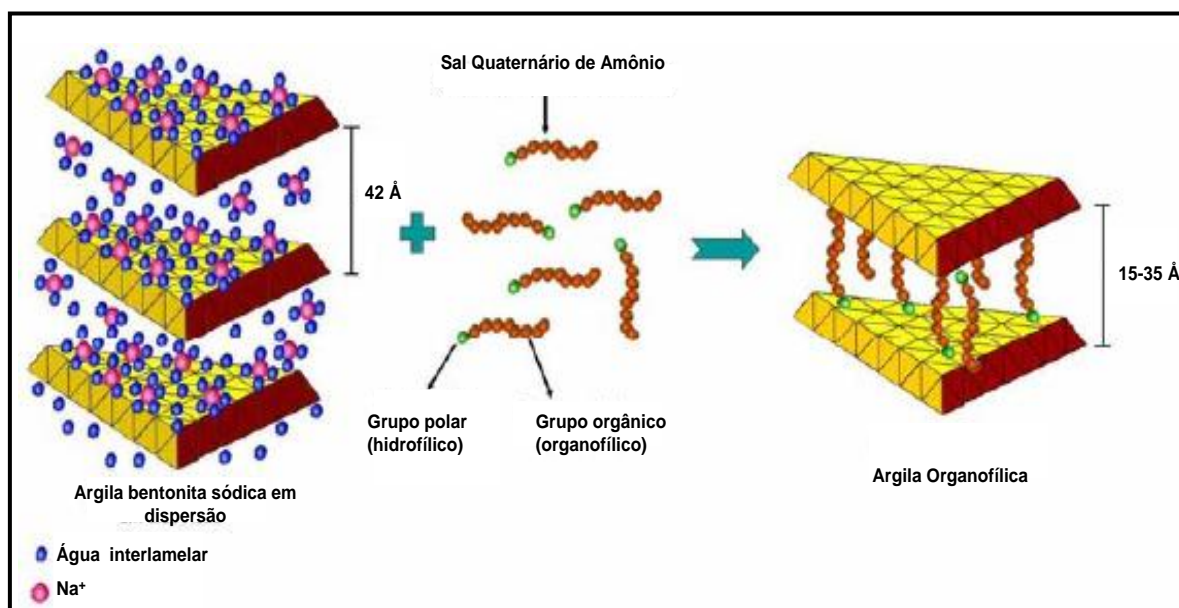


Figura 4. Desenho esquemático do processo de obtenção de argilas organofílicas (Adaptado de MARTINS *et al.*, 2007).

Dentre as argilas modificadas organicamente destacam-se a Viscogel B8[®] (VB8); Viscogel S4[®] (VS4) e Viscogel S7[®] (VS7), todas comercialmente disponíveis, formadas pela intercalação de íons alquilamônio na estrutura da MMT. O material resultante agrega a capacidade de intumescimento com a ação tensoativa do sal de alquilamônio (COUTINHO, 2004; PAIVA, MORALES & GUIMARÃES, 2006). A diferença básica entre as organoargilas do grupo das viscogéis é o tipo de modificador orgânico utilizado no processo de organofilização. O Quadro 2 discrimina as diferentes argilas e seus respectivos modificadores orgânicos.

Quadro 2. Argilas organofílicas e modificadores orgânicos (Adaptado de RODRIGUES, 2010)

Organoargila	Modificador Orgânico
Viscogel S4 [®]	<i>Bis(Hydrogenated Tallow Alkyl) Dimethyl Ammonium (BHTADMA)</i>
Viscogel S7 [®]	<i>Dimethyl Benzyl Hydrogenated Tallow Ammonium (DMBHTA)</i>
Viscogel B8 [®]	<i>Bis(Hydrogenated Tallow Alkyl) Dimethyl Ammonium (BHTADMA) – 2-Propanol (10%)</i>

1.3 POLÍMEROS

Durante décadas, os polímeros não biodegradáveis foram utilizados no desenvolvimento de dispositivos terapêuticos destinados à aplicação biomédica. No entanto, inúmeras desvantagens provenientes da utilização destes materiais, como por exemplo, necessidade de remoção cirúrgica e impacto ambiental, estimularam a procura por materiais biologicamente degradáveis (FREIBERG & ZHU, 2004). Nos dias atuais, uma ampla gama de polímeros biodegradáveis naturais e sintéticos tem sido utilizada no delineamento de biomateriais voltados para aplicações biomédicas, devido à sua biocompatibilidade e biodegradabilidade (NAIR & LAURENCIN, 2007; TIAN *et al.*, 2012).

O desenvolvimento de novas tecnologias na área de engenharia de tecidos, medicina regenerativa, terapia genética e sistemas de liberação de fármacos tem requerido a aplicação de biomateriais biodegradáveis com novas propriedades específicas (NAIR & LAURENCIN, 2007; TIAN *et al.*, 2012). Os biomateriais poliméricos degradáveis são os candidatos de maior relevância para a obtenção de dispositivos terapêuticos como próteses temporárias, e suporte para engenharia de tecidos e sistemas de liberação controlada de fármacos. Estes materiais apresentam propriedades físicas, químicas, biológicas, biomecânicas e de degradação únicas, que justificam sua aplicação no campo biomédico (NAIR & LAURENCIN, 2007; ARMENTANO *et al.*, 2010; KILIARIS & PAPASPYRIDES, 2010).

1.3.1 POLIQUATERNIUM H

O poliquaternium H é um polímero biodegradável, ionizável, exemplo de polietileno do tipo poliamina, conhecido comercialmente como poliquart H[®] (PQH) (DANTAS, 2009). A Figura 5 representa estruturalmente o polímero PQH.

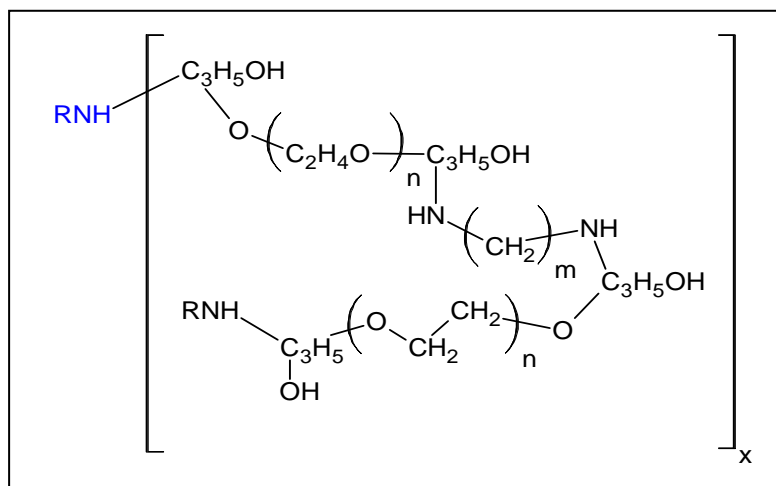


Figura 5. Estrutura química do Poliquart H[®] (R = alquila; n = 10-20; m = 2-6; x = 2-4) (Adaptado de DANTAS, 2009).

O caráter catiônico deste polímero sintético, somado à reprodutibilidade de suas características físico-químicas, o qualifica como excelente substituto aos policátions naturais como, por exemplo, a quitosana (ARICÒ *et al.*, 2005), especialmente no que tange ao desenvolvimento de sistemas poliméricos nanoestruturados à base de silicatos lamelares (SONAWANE, SZOKA & VERKMAN, 2003; XIA *et al.*, 2009). A interação entre argilas minerais e PQH pode ser explorada para a obtenção de nanotransportadores poliméricos intracelulares de material genético (SONAWANE, SZOKA & VERKMAN, 2003; McBAIN *et al.*, 2007; XIA *et al.*, 2009). A inserção combinada destes materiais agrega segurança e eficiência de liberação do fármaco ou molécula bioativa nas células alvo (McBAIN *et al.*, 2007; RYTTING *et al.*, 2008; CAMPBELL, CRAIG & McNALLY, 2008; XIA *et al.*, 2009; KEVADIYA, JOSHI & BAJAJ, 2010).

1.3.2 ETILCELULOSE

A celulose é um biomaterial natural que apresenta excelente biocompatibilidade, biodegradabilidade e capacidade de renovação (YUAN *et al.*, 2007). Os derivados de celulose são comumente utilizados em preparações farmacêuticas sólidas como excipientes do tipo aglutinante, filme de revestimento, e modulador da liberação de fármacos (LOPES, LOBO & COSTA, 2005). Dentre os derivados de celulose, a etilcelulose (EC) apresenta uma vasta gama de aplicação

na indústria farmacêutica, devido à possibilidade de compressão direta e atuação como matriz polimérica retardante e de liberação imediata de fármacos (LOMAKIN *et al.*, 2011; OKUDA *et al.*, 2012). Além disso, suas propriedades filmogênicas e a baixa permeabilidade ao vapor de água permitem a formação de filmes de revestimento flexíveis e resistentes com propriedades de barreira à umidade (GUNDER, LIPPOLD & LIPPOLD, 1995; SAVAGE & RHODES, 1995). A Figura 6 representa a estrutura química da EC.

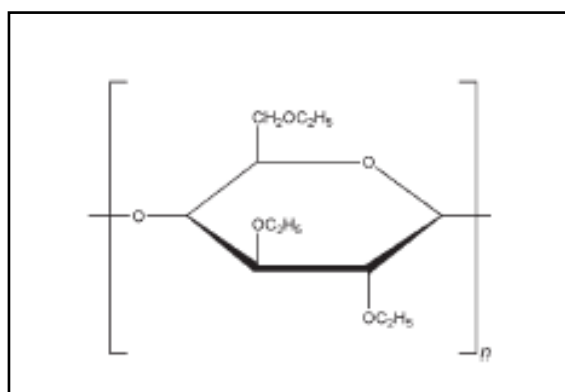


Figura 6. Representação da estrutura química da etilcelulose (Adaptado de RODRIGUES, 2010).

A EC é um polímero termoplástico, hidrofóbico, independente de pH, inerte, biodegradável e não tóxico, que tem sido amplamente empregado no campo de tecnologia farmacêutica, principalmente no desenvolvimento de novos sistemas de liberação sustentada de materiais insolúveis em água (WU *et al.*, 2003; ARIAS *et al.*, 2010; FERNÁNDEZ-PÉREZ *et al.*, 2011; OKUDA *et al.*, 2012). Somado a isso, a EC apresenta boa biocompatibilidade, alta resistência mecânica e estabilidade (YUAN *et al.*, 2007), o que sugere sua relevante aplicação como biomaterial.

A EC é um dos polímeros mais utilizados no desenvolvimento de filmes de revestimento devido à baixa toxicidade, formabilidade adequada e excelente estabilidade físico-química (RAO & MURTHY, 2002; FERNÁNDEZ-PÉREZ *et al.*, 2011). Inúmeros relatos na literatura abordam a utilização da EC no preparo de filmes de revestimentos, microsferas, matriz retardante e de liberação imediata de comprimidos e microcápsulas (PEARNOCHOB & BODMEIER, 2003; WU *et al.*, 2003; CROWLEY *et al.*, 2004; ARIAS *et al.*, 2010; MUSCHERT *et al.*, 2011; OKUDA *et al.*, 2012). Somado a isso, suas propriedades mecânicas e térmicas fundamentam o

grande interesse da indústria farmacêutica na aplicação deste polímero como material de embalagem e filmes para produtos alimentícios (LOMAKIN *et al.*, 2011).

Por outro lado, sua potencial propriedade de liberação retardante pode limitar a aplicação de filmes de revestimento de EC puro em dispositivos de liberação controlada de fármacos. Para isso, algumas estratégias tecnológicas vêm sendo adotadas no intuito de incrementar a permeabilidade de fármacos através de filmes de EC como, por exemplo, redução da espessura de filmes poliméricos, formação de poros mediante a utilização de solventes orgânicos e incorporação de excipientes hidrofílicos (plastificantes e tensoativos) (RODRIGUES, 2010).

O delineamento de formulações de filmes hidrofóbicos através da adição de excipientes de caráter hidrofílico pode favorecer a permeabilidade de fármacos (MUSCHERT *et al.*, 2011). A literatura enfatiza que a incorporação de aditivos hidrofílicos em filmes de EC como, por exemplo, hidroxipropilmetilcelulose e hidroxipropilcelulose (SÁNCHEZ-LAFUENTE *et al.*, 2002); pectina e xilitol (MACLEOD, FELL & COLLETT, 1997); acrilatos (BARREIRO-IGLESIAS *et al.*, 2005); polietilenoglicol (GUNDER, LIPPOLD & LIPPOLD, 1995); copolímero de poli (álcool vinílico)-polietilenoglicol (MUSCHERT *et al.*, 2011), pode resultar no aumento da permeabilidade de fármacos por diversos mecanismos de liberação.

As inúmeras propriedades da EC sugerem sua promissora aplicação como biomaterial biodegradável com características específicas, que podem ser exploradas para o desenvolvimento de sistemas de liberação controlada de fármacos (FERNÁNDEZ-PÉREZ *et al.*, 2011), dispositivos terapêuticos como suporte para revestimento de *stents* (ZHEN *et al.*, 2009), ou ainda, material de embalagem alimentícia (AZEREDO, 2009).

1.3.3 POLIVINILPIRROLIDONA

A polivinilpirrolidona (PVP) é um polímero sintético, inerte, biocompatível e atóxico, também conhecido como povidona[®], comumente utilizado na indústria farmacêutica como excipiente do tipo espessante, lubrificante, agente ligante e

formador de película (ZABSKA *et al.*, 2011). É um homopolímero de N-vinil-2-pirrolidona, obtido por polimerização via radicalar em água ou álcool isopropílico, que apresenta caráter não iônico e anfifílico, natureza higroscópica e compatibilidade com uma gama de resinas hidrofílicas e hidrofóbicas (NAIR *et al.*, 2001; SZCZERBA *et al.*, 2010; ZABSKA *et al.*, 2011).

No que tange ao aspecto físico, a PVP é comercializada na forma de um pó branco e amorfo, de fluxo livre, que apresenta densidade de 1,2 g/cm³ e massa molar que pode variar de 10.000 a 1.200.000, dependendo do comprimento da cadeia do polímero (SZCZERBA *et al.*, 2010). Sua estrutura básica é constituída por cadeias lineares com diferentes graus de polimerização, que se traduz em polímeros de inúmeras massas molares (BIANCO *et al.*, 2003). A composição global da PVP consiste em um segmento de composição química C₆H₉NO, conforme demonstrado na Figura 7 (SZCZERBA *et al.*, 2010). O peso molecular da PVP é relatado pelo valor de *Fikentscher* (K), derivado da viscosidade intrínseca de uma determinada solução (ALBERTINI *et al.*, 2003). No presente trabalho utilizou-se a PVP K-30.

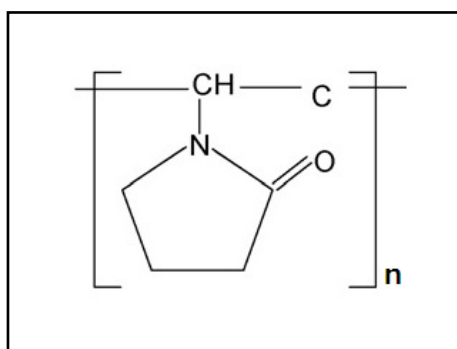


Figura 7. Estrutura química da PVP (C₆H₉NO) (Adaptado de SZCZERBA *et al.*, 2010).

A PVP tem sido amplamente investigada no campo científico devido às interações específicas com argilas minerais (SZCZERBA *et al.*, 2010). Relatos na literatura sobre a adsorção da PVP às esmectitas evidenciam que a conformação interfacial do polímero depende principalmente do comprimento das cadeias e do tipo de cátion trocável presente em seu espaço entre lamelas (KOO *et al.*, 2003; SZCZERBA *et al.*, 2010). Blum e Eberl (2004) comprovaram que a PVP forma uma ligação forte e direta com a superfície de esmectitas. Somado a isso, elucidaram que a quantidade de polímero adsorvido não é influenciada pela densidade ou

localização da carga da lamela da esmectita, mas depende substancialmente da concentração de esmectita na dispersão e do tipo de íon trocável constituinte deste silicato (BLUM & EBERL, 2004).

Sua elevada solubilidade em água, apesar de potencialmente vantajosa para a formação de nanocompósitos, representa um limite para uma série de aplicações na área de engenharia de compósitos (ZABSKA *et al.*, 2011). Diante disso, a PVP é incorporada em formulações farmacêuticas para favorecer a solubilidade de insumos farmacêuticos ativos mediante a formação de complexos solúveis em água (BLUM & EBERL, 2004).

1.4 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE SILICATOS LAMELARES

Nanocompósitos são compósitos obtidos em escala nanométrica através da combinação entre duas ou mais substâncias que apresentam características funcionais e estruturais diferentes das observadas para os materiais isolados (MENDES, TAVARES & MANO, 1996; KORNMANN, LINDBERG & BERGLUND, 2001; RESENDE *et al.*, 2010).

Os nanocompósitos têm atraído o interesse de pesquisadores devido à potencialização de propriedades de desempenho que estes nanomateriais apresentam quando comparados aos compósitos convencionais. Estas propriedades estão relacionadas à morfologia de fase única e ao incremento de suas interações interfaciais (WANG, DU & LUO, 2008; SHOKUHFAR *et al.*, 2012). Dentre os nanocompósitos, destacam-se os desenvolvidos a partir de silicatos minerais.

Nas últimas décadas, os nanocompósitos de silicatos lamelares surgiram como uma eficiente estratégia para o melhoramento de propriedades funcionais e estruturais de polímeros sintéticos biodegradáveis (ARMENTANO *et al.*, 2010; KILIARIS & PAPASPYRIDES, 2010). A incorporação combinada de polímeros a silicatos representa uma nova alternativa para a obtenção de excipientes farmacêuticos, que se justifica pela possibilidade de incremento em inúmeras propriedades mecânicas e/ou de barreira, redução da flamabilidade, elevação da

temperatura de transição térmica e aumento de transparência (KUMAR, JOG & NATARAJAN, 2003; XIAOYING, YUMIN & JIWEN, 2008; CAMARGO, SATYANARAYANA & WYPYCH, 2009; SUIN *et al.*, 2013). Somado a isso, inúmeros relatos na literatura ressaltam a aplicação destes sistemas nanoestruturados como carreadores poliméricos, permitindo a combinação de segurança e liberação direcionada de fármacos e moléculas bioativas em células e tecidos alvo (McBAIN *et al.*, 2007; RYTTING *et al.*, 2008; CAMPBELL, CRAIG & McNALLY, 2008; XIA *et al.*, 2009; KEVADIYA, JOSHI & BAJAJ, 2010).

A eficiência da incorporação de argilas para alteração das propriedades de polímeros é determinada principalmente pelo grau de dispersão da nanocarga na matriz polimérica (AKELAH *et al.*, 1995; SUIN *et al.*, 2013). Neste sentido, nanocompósitos poliméricos desenvolvidos mediante a incorporação de baixas concentrações de nanocargas lamelares (3-5%) demonstram características promissoras no que tange ao incremento de propriedades físicas, principalmente em relação à resistência mecânica, que se deve à elevada uniformidade de dispersão obtida para estes materiais (KAYNAK, NAKAS & ISITMAN, 2009).

O polímero pode assumir quatro diferentes tipos de morfologia de dispersão, dependendo das forças de interação interfacial entre as camadas do silicato e a matriz polimérica (Figura 8): (a) favorecendo a obtenção de compósitos convencionais, onde o silicato lamelar atua como um enchimento convencional; (b) aumentando o espaçamento interlamelar inicial do silicato de forma cristalograficamente regular através de sua inserção (intercalação); (c) permitindo a formação de uma estrutura mista intercalada-esfoliada, preponderantemente intercalada; (d) acarretando uma dispersão aleatória das lamelas pela extensão da matriz polimérica (esfoliação) e destruição da ordem estrutural multicamadas do silicato (BOURBIGOT *et al.*, 2004; RATNAYAKE & HAWORTH, 2006; CAMARGO, SATYANARAYANA & WYPYCH, 2009; SHOKUHFAR *et al.*, 2012).

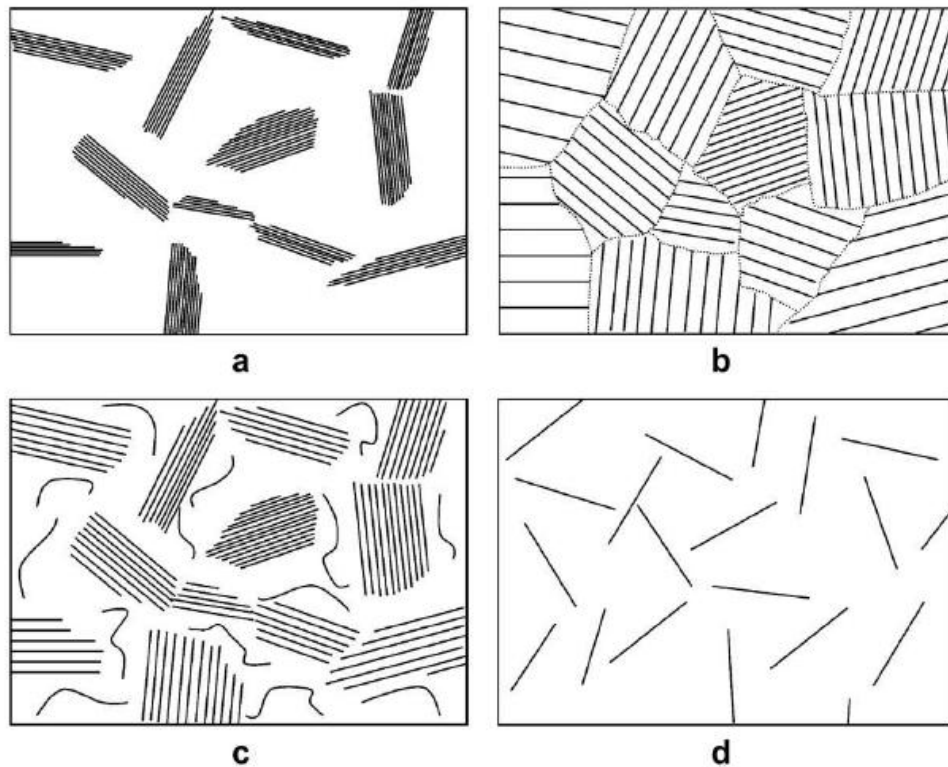


Figura 8. Representação esquemática das possíveis estruturas de compósitos poliméricos de silicatos lamelares e nanocompósitos: (a) compósito convencional; (b) nanocompósito intercalado; (c) nanocompósito parcialmente intercalado e esfoliado; (d) nanocompósito esfoliado (Adaptado de SHOKUH FAR *et al.*, 2012).

A formação de nanocompósitos intercalados e esfoliados depende de uma série de fatores incluindo técnicas de preparação, condições experimentais, e características inerentes ao silicato lamelar, cátion orgânico e matriz polimérica (CHEN *et al.*, 2008; PAUL & ROBESON, 2008; CAMARGO, SATYANARAYANA & WYPYCH, 2009).

Os nanocompósitos poliméricos intercalados apresentam uma morfologia multicamadas constituída por lamelas inorgânicas entrelaçadas às cadeias do polímero (CARMO, 2009). O objetivo fundamental esperado com a intercalação é que o aumento do espaçamento lamelar possibilite a inserção de moléculas maiores como, por exemplo, polímeros, entre as camadas da argila (BOTELHO, 2006).

No processo de formação dos nanocompósitos, a distância lamelar pode aumentar em tal extensão que acarrete na total dispersão das camadas da argila na

matriz polimérica, resultando na esfoliação do silicato em dimensão nanométrica (1-100 nm) (BOTELHO, 2006; MENEGHETTI & QUTUBUDDI, 2006). Os sistemas nanoestruturados esfoliados exibem uma homogeneidade de fase potencialmente maior do que os materiais intercalados, nos quais cada lamela dispersa de forma aleatória nas cadeias poliméricas contribui para o aumento das interações interfaciais polímero:silicato e, conseqüentemente, da área superficial de contato (MENEGHETTI & QUTUBUDDI, 2006; CARMO, 2009; SUIN *et al.*, 2013). A elevada área de superfície permite a melhor dispersão da nanocarga na matriz polimérica, favorecendo o aproveitamento máximo das propriedades físicas que o silicato pode possibilitar para a matriz polimérica. O incremento das propriedades de desempenho está diretamente associado à homogeneidade do material obtido (OU, YANG & YU, 1998; SUIN *et al.*, 2013).

Usualmente, nanocompósitos poliméricos com estruturas esfoliadas demonstram melhoras nas propriedades físicas, químicas e mecânicas mais efetivas do que as observadas em materiais intercalados (GOPAKUMAR *et al.*, 2002; XIONG *et al.*, 2004; YU *et al.*, 2007; PAVLIDOU & PAPASPYRIDES, 2008; WANG, DU & LUO, 2008; CAMARGO, SATYANARAYANA & WYPYCH, 2009; BARICK & TRIPATHY, 2011).

Diante de sua extrema relevância, o uso de nanocompósitos poliméricos esfoliados como nanoexcipientes é de grande interesse para novas formulações farmacêuticas (CHAMBIN *et al.*, 2004; AGUZZI *et al.*, 2007). Além disso, estudos reportam a fundamental importância destes nanomateriais para o desenvolvimento de sistemas de liberação retardada (AGUZZI *et al.*, 2007; CAMPBELL, CRAIG & McNALLY, 2008; KEVADIYA, JOSHI & BAJAJ, 2010), filmes de revestimento para comprimidos (KHUNAWATTANAKUL *et al.*, 2011), sistemas nanocarreadores (SONAWANE, SZOKA & VERKMAN, 2003; McBAIN *et al.*, 2007; XIA *et al.*, 2009; CHOY *et al.*, 2007); material de embalagem e filmes para produtos alimentícios (AZEREDO, 2009; LOMAKIN *et al.*, 2011) e suporte para revestimento de *stents* (ZHEN *et al.*, 2009; MOTWANI *et al.*, 2011).

1.5 SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE SILICATOS LAMELARES

A procura por novas metodologias de preparo de nanocompósitos à base de silicatos lamelares e a exploração da funcionalidade destes sistemas tem sido alvo de grande interesse na área de ciência de materiais (CHANG *et al.*, 2004; BOTELHO, 2006). Dentre os inúmeros métodos utilizados para a formação de nanocompósitos poliméricos de silicatos, os mais empregados são os métodos de intercalação/esfoliação via solução; intercalação via fusão polimérica; e intercalação/esfoliação via polimerização *in situ*. A escolha do método está diretamente associada às características das substâncias isoladas (ZANETTI, LOMAKIN & CAMINO, 2000; CHANG *et al.*, 2004; PEREIRA *et al.*, 2007; SUIN *et al.*, 2013).

A Figura 9 representa esquematicamente o processo de preparo de nanocompósitos poliméricos via solução. Primeiramente, ocorre a dispersão do silicato lamelar no solvente, visando o intumescimento das estruturas lamelares. Após a formação de uma dispersão com aparência homogênea, uma solução polimérica preparada com o mesmo solvente é acrescida na dispersão. A interação entre a nanocarga e as cadeias poliméricas favorece o processo de intercalação. Posteriormente, procede-se com a evaporação do solvente para secagem do material nanoestruturado obtido (BEAUYVALET, 2010; RODRIGUES, 2010).

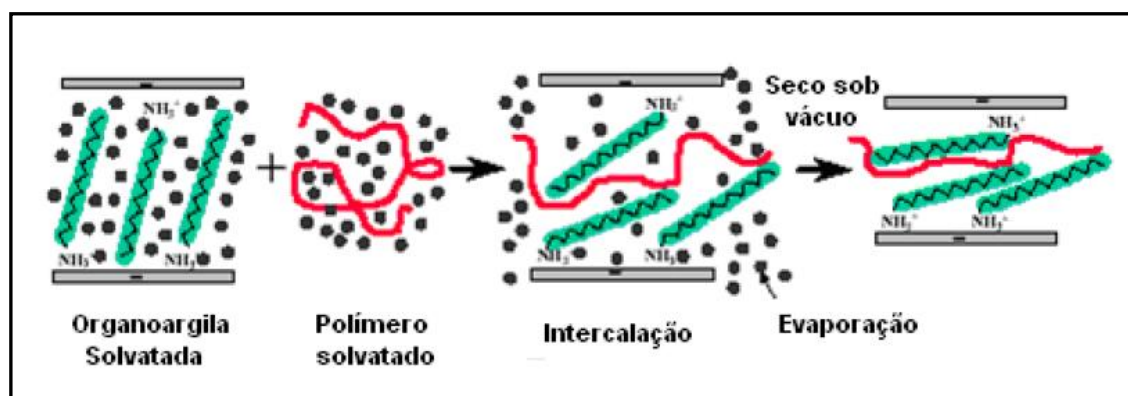


Figura 9. Representação esquemática do processo de obtenção de nanocompósitos via solução polimérica (Adaptado de RODRIGUES, 2010).

A técnica de intercalação via solução é a mais utilizada para preparação de nanocompósitos poliméricos intercalados. No entanto, relatos na literatura reportam que a associação deste método ao aquecimento, à moagem por atrito em moinho de bolas, e à energia ultrasônica de alta intensidade, pode contribuir para a desagregação total das lamelas da argila e, conseqüentemente, para a esfoliação da nanocarga (KOO *et al.*, 2003; SWAIN & ISAYEV, 2007; ZABSKA *et al.*, 2011).

O método de preparação de nanocompósitos poliméricos via fusão, ilustrado na Figura 10, consiste na mistura do polímero em seu estado fundido ao silicato lamelar, para favorecer o processo de intercalação nas camadas da argila. Dependendo da compatibilidade entre a nanocarga e a matriz polimérica e das condições de processamento, este método pode resultar na obtenção de nanomateriais predominantemente esfoliados. A técnica de mistura por fusão não requer a utilização de solventes (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000; ZANETTI, LOMAKIN & CAMINO, 2000; BEAUVALET, 2010).

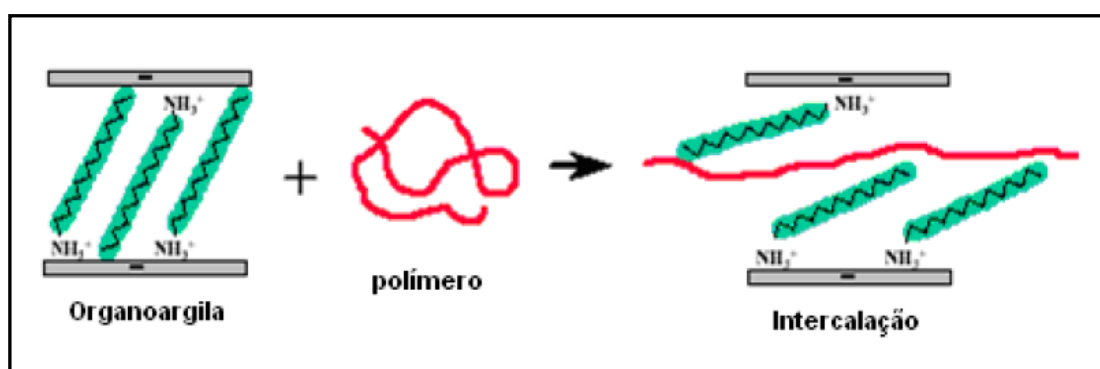


Figura 10. Representação esquemática do processo de obtenção de nanocompósitos poliméricos de silicatos lamelares via fusão (Adaptado de RODRIGUES, 2010).

A polimerização *in situ* foi o primeiro método utilizado para síntese de nanocompósitos poliméricos de silicatos lamelares (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000). A Figura 11 mostra o desenho esquemático do processo de polimerização *in situ*. O método baseia-se na adição do silicato lamelar no interior do monômero líquido, de modo que a formação do polímero ocorra no interior das folhas intercaladas. (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000; CHANG *et al.*, 2004). Neste processo, a nanocarga, o iniciador de polimerização, e o monômero são colocados no reator de polimerização. A polimerização pode ser iniciada por calor ou radiação, mediante a

difusão de um iniciador adequado, ou através de um iniciador orgânico ou catalisador fixado por meio de troca catiônica no interior das lamelas da nanocarga antes da expansão do monômero (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000; CHANG *et al.*, 2004; BEAUVALET, 2010).

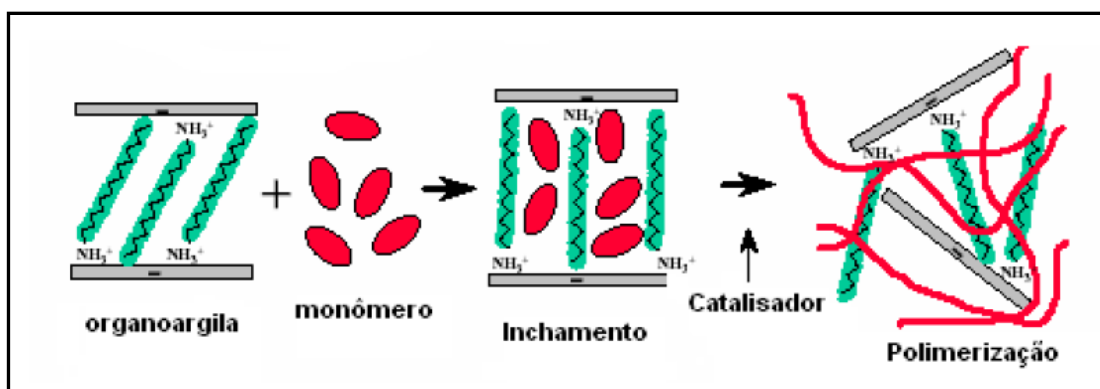


Figura 11. Representação esquemática do processo de obtenção de nanocompósitos poliméricos de silicatos lamelares via polimerização *in situ* (Adaptado de RODRIGUES, 2010).

Dentre os métodos abordados, o de maior interesse para a obtenção de nanocompósitos poliméricos é o método de preparo via solução, devido à rapidez e facilidade de processamento. Entretanto, faz-se necessária a adoção de estratégias adicionais como, por exemplo, a aplicação de energia ultrasônica de alta intensidade, para que ocorra a esfoliação das lamelas do silicato (SWAIN & ISAYEV, 2007; ZABSKA *et al.*, 2011).

1.6 NOVAS TECNOLOGIAS DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE SILICATOS LAMELARES

Inúmeros estudos revelam a potencial aplicação de membranas poliméricas de nanocompósitos em sistemas de liberação sustentada de fármacos, visando desencadear tanto o processo de liberação quanto a dosagem precisa de fármacos (KEVADIYA, JOSHI & BAJAJ, 2010; HOARE *et al.*, 2011; MUSCHERT *et al.*, 2011; ALDOUSIRI *et al.*, 2012). O delineamento de novas tecnologias de liberação de fármacos, dentre as quais se destacam membranas com taxa de liberação controlada ou implantes de polímeros biodegradáveis contendo medicamentos

dispersos, constitui uma ferramenta indispensável ao ajuste dos perfis de liberação de fármacos (FREIBERG & ZHU, 2004).

Os nanocompósitos poliméricos também vêm sendo amplamente estudados no campo de engenharia de tecidos, visando à obtenção de biomateriais capazes de interagir com sistemas biológicos. A interação entre polímeros biodegradáveis e o meio biológico pode propiciar a restauração, tratamento, incremento ou substituição de tecidos, órgãos ou funções do organismo, permitindo a melhora da resposta biológica e da ligação tecido-superfície (FUKUSHIMA *et al.*, 2012; TIAN *et al.*, 2012). Dentre as aplicações tecnológicas mais relevantes, destaca-se o desenvolvimento de membranas poliméricas direcionadas à regeneração tecidual guiada para o tratamento de periodontite, onde o biomaterial atua como aparato de suporte para a restauração do periodonto, limitando o processo de reparo e o crescimento indiscriminado de células epiteliais na lesão mediante barreira física (HONG, WEI & LUI, 2007; FUKUSHIMA *et al.*, 2012; TIAN *et al.*, 2012).

Sistemas nanoestruturados poliméricos têm sido aplicados no revestimento de *stents*, devido à biocompatibilidade, biodegradabilidade, flexibilidade, alta durabilidade, e a superfície nanométrica, que pode favorecer a formação do endotélio mediante a melhora de interações celulares (ZHEN *et al.*, 2009; MOTWANI *et al.*, 2011). Inúmeros revestimentos à base de polímeros como poliuretano, polietileno tereftalato e polidimetilsiloxano (silicone) foram avaliados como suporte para *stents*. Atualmente, a utilização de novos materiais nanocompósitos bioativos para o revestimento de suportes metálicos de *stents* tem atraído o interesse de pesquisadores, principalmente no que tange ao processo de endotelização *in situ* (MOTWANI *et al.*, 2011).

Outra aplicação relevante para a área tecnológica farmacêutica está relacionada à utilização de sistemas matriciais nanocompósitos no desenvolvimento de materiais de embalagem. Dentre as principais vantagens obtidas a partir da utilização destes nanomateriais destacam-se o baixo custo de aquisição, funcionalidade, facilidade de processamento, incremento de propriedades mecânicas e de barreira à umidade, estabilidade frente à oxidação e, eventualmente,

biodegradabilidade (SORRENTINO, GORRASI & VITTORIA, 2007; ARORA & PADUA, 2009; LOMAKIN *et al.*, 2011).

Diversos trabalhos reportados na literatura enfatizam a promissora aplicação de nanocompósitos de silicatos lamelares na indústria de alimentos visando, principalmente, à liberação direcionada de micronutrientes através de cápsulas comestíveis ou sistemas nanoparticulados (SORRENTINO, GORRASI & VITTORIA, 2007; ARORA & PADUA, 2009; AZEREDO, 2009; LOMAKIN *et al.*, 2011). A utilização de nanocompósitos tem sido amplamente explorada para o desenvolvimento de filmes comestíveis e biodegradáveis, no intuito de favorecer a redução dos resíduos de embalagens de alimentos processados e a conservação de alimentos frescos, aumentando seu tempo de prateleira (SORRENTINO, GORRASI & VITTORIA, 2007; ARORA & PADUA, 2009).

Diante da relevante aplicação de nanocompósitos de silicatos lamelares e polímeros biodegradáveis no desenvolvimento de novos dispositivos tecnológicos, e levando-se em consideração a ausência de trabalhos consistentes na literatura reportando a incorporação de polímeros com propriedades físicas e funcionalidade distintas (PQH, PVP e EC) nas estruturas esfoliadas da MMTNa e VS4, através do processo de pré-tratamento mediante energia ultrasônica, requer-se o estudo de diferentes combinações polímero:argila, visando ao incremento de propriedades das matrizes poliméricas para posterior aplicação como biomateriais.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste estudo consistiu no desenvolvimento e caracterização de sistemas poliméricos nanoestruturados esfoliados de silicatos lamelares do tipo Montmorilonita Sódica e Viscogel S4[®], e polímeros Poliquart H[®], Etilcelulose e Polivinilpirrolidona K-30, para posterior aplicação como nanobiomateriais e excipientes farmacêuticos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos foram considerados os seguintes aspectos:

- Realização de estudos de pré-tratamento na tentativa de esfoliação dos silicatos lamelares Montmorilonita Sódica e Viscogel S4[®] mediante a submissão de energia ultrasônica de alta intensidade, sob diferentes amplitudes e tempos de aplicação;
- Avaliação da esfoliação dos silicatos lamelares Montmorilonita Sódica e Viscogel S4[®] após a inserção de Poliquart H[®], Etilcelulose e Polivinilpirrolidona K-30 adotando altas proporções de argila, e caracterização dos nanocompósitos esfoliados desenvolvidos (PQH:MMTNa; PVP:MMTNa; EC:VS4; PQH:VS4) através de técnicas analíticas adequadas;
- Avaliação da esfoliação dos silicatos lamelares Montmorilonita Sódica e Viscogel S4[®] após a inserção de Poliquart H[®], Etilcelulose e Polivinilpirrolidona K-30 mediante a incorporação de baixas concentrações de argila (nanocarga) visando o desenvolvimento de membranas poliméricas (PQH:MMTNa; PVP:MMTNa; EC:VS4; PQH:VS4; PVP:VS4), e caracterização através de técnicas analíticas adequadas;
- Avaliação comparativa do processo de esfoliação lamelar frente às metodologias adotadas para a formação de nanocompósitos e membranas poliméricas esfoliadas;
- Avaliação das propriedades das membranas poliméricas tais como propriedade mecânica, propriedade de superfície e absorção dinâmica.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

3.1.1 INSUMOS E REAGENTES

A água destilada utilizada no preparo de todas as soluções e experimentos foi produzida no laboratório de Tecnologia Industrial Farmacêutica (TIF) pelo destilador BioCristal[®]. Os insumos e reagentes utilizados no desenvolvimento dos experimentos estavam dentro do prazo de validade e apresentaram-se como grau analítico (P.A.) ou grau farmacêutico, no caso de excipientes.

- Água destilada
- Álcool etílico P.A. RIO LAB
- Bentonita[®] BENTEC
- Clorofórmio P.A. TEDIA BRASIL
- Diclorometano P.A. TEDIA BRASIL
- Etilcelulose (Ethocel 100[®]) ALDRICH
- Fosfato de sódio monobásico PROQUIMIOS
- Hidróxido de sódio P.A. VETEC
- Poliquart H[®] COGNIS
- Polivinilpirrolidona K-30 (Mw 40.000) SIGMA
- Tolueno P.A. TEDIA BRASIL
- Viscogel S4[®] BENTEC

3.1.2 EQUIPAMENTOS

Foram utilizados os equipamentos dispostos a seguir:

- Analisador termogravimétrico SHIMADZU - TGA 50
- Balança analítica METTLER TOLEDO - AG 204
- Calorímetro de varredura diferencial SHIMADZU - DSC 60
- Difrátômetro de raios-X RIGAKU MINIFLEX (IMA-UFRJ)

- Equipamento universal de ensaios mecânicos EMIC - DL 2000
- Espectrofotômetro de absorção no infravermelho com transformada de Fourier SHIMADZU IR - PRESTIGE - 21
- Espectrômetro de RMN de baixo campo MARAN ULTRA (IMA-UFRJ)
- Estufa de secagem DELEO
- Liofilizador LIOBRAS LÍOTOP - L 101
- Micrômetro digital MITUTOYO COOLANT PROOF - IP 65
- Microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM - 5610 LV (IMA-UFRJ)
- Perfilômetro NANOVEA - PS 50
- Placa de agitação CORNING - PC 230
- Potenciômetro QUIMIS
- Rota evaporador FISATOM - 558
- Sonicador HIELSCHER DRH-UP100H

3.1.3 MATERIAIS ACESSÓRIOS

A vidraria utilizada no desenvolvimento deste trabalho estava adequadamente calibrada. Foram utilizados balões volumétricos; células de alumínio e platina (SINC); pipetas volumétricas; provetas graduadas; agitadores magnéticos; espátulas de inox; gral e pistilo de porcelana; tamis malha 70 mesh (ABNT).

3.2 MÉTODOS

3.2.1 PRÉ-TRATAMENTO DOS SILICATOS LAMELARES

Os silicatos lamelares MMTNa e VS4 tiveram seu comportamento avaliado frente aos efeitos de pré-tratamento mediante a submissão de energia ultrasônica de alta intensidade.

A etapa inicial de pré-tratamento dos silicatos foi proposta através de dois diferentes procedimentos. O primeiro procedimento consistiu na formação de nanocompósitos poliméricos por meio de altas proporções polímero:argila, e o

segundo no desenvolvimento de membranas poliméricas adotando-se baixas concentrações de nanocarga.

3.2.1.1 PRÉ-TRATAMENTO PARA FORMAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

O processo de pré-tratamento direcionado para a formação dos nanocompósitos poliméricos baseou-se na utilização de 1% (p/v) das argilas organofílica e hidrofílica dispersas nos solventes tolueno e água destilada, respectivamente, determinados como os mais adequados para o intumescimento dinâmico dos silicatos (Adaptado de RODRIGUES, 2010). As dispersões foram deixadas sob agitação magnética até a obtenção de um aspecto completamente homogêneo. Em seguida, as amostras foram submetidas à energia ultrasônica de alta intensidade, visando fornecer energia suficiente para favorecer o processo de desagregação completa dos silicatos, ou promover indícios de esfoliação. As dispersões foram expostas à varredura de amplitudes de energia ultrasônica (20, 60 e 100%) em diferentes tempos reacionais (15, 30 e 45 minutos).

Após o tratamento dos silicatos, os sistemas organoargila:solvente foram transferidos para o rotaevaporador visando a extração do solvente. O tolueno apresenta um ponto de ebulição relativamente alto (110,6°C) que dificulta o processo de evaporação. Dessa forma, utilizou-se um azeótropo com etanol (1:1) no intuito de reduzir a temperatura de ebulição do tolueno para 65°C. Após rotaevaporação, todas as amostras foram conduzidas a um dessecador sob sistema a vácuo para secagem efetiva dos materiais resultantes. Para os experimentos com os sistemas MMTNa:H₂O, as amostras foram submetidas à secagem por liofilização.

Posteriormente, todos os sistemas obtidos foram secos e adequadamente triturados e classificados em malha 70, padrão ABNT, e encaminhados para caracterização mediante a análise de difração de raios-X (DRX). Em etapa posterior, foram adicionados os polímeros em estudo aos materiais já pré-tratados.

3.2.1.2 PRÉ-TRATAMENTO PARA FORMAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS

A etapa de pré-tratamento voltada para a obtenção de membranas poliméricas consistiu na adição de diferentes percentuais de silicato como nanocarga (3, 5 e 7%) a 50 mL de solvente (diclorometano, clorofórmio e H₂O), determinado de acordo com o polímero a ser incorporado à dispersão na etapa de preparo das membranas (PQH, PVP e EC). As dispersões foram deixadas sob agitação magnética até o aparecimento de um aspecto homogêneo.

Posteriormente, as amostras foram direcionadas para o tratamento por meio de energia ultrasônica de alta intensidade. As melhores condições experimentais estabelecidas a partir do estudo de pré-tratamento dos silicatos lamelares para a formação de nanocompósitos poliméricos esfoliados (*seção 3.2.1.1*) foram adotadas para este procedimento. Em seguida, as dispersões pré-tratadas argila:solvente foram vertidas nas soluções poliméricas, previamente preparadas, visando o desenvolvimento das membranas poliméricas (*seção 3.2.3*).

3.2.2 PREPARO DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS ESFOLIADOS

Após a etapa inicial de tentativa de esfoliação e caracterização dos sistemas obtidos mediante a análise de DRX, determinou-se a condição mais adequada para o pré-tratamento dos silicatos lamelares. Dessa forma, o procedimento de pré-tratamento foi mantido para os sistemas argila:solvente que apresentaram melhor comportamento frente à exposição a energia ultrasônica de alta intensidade.

As dispersões de VS4 e MMTNa foram preparadas em tolueno e água, respectivamente, a 1% (p/v). Em seguida, os sistemas foram deixados sob agitação magnética até o surgimento de um aspecto homogêneo. Após determinado tempo, as dispersões foram submetidas à energia ultrasônica de alta intensidade.

Posteriormente, procedeu-se com a preparação dos nanocompósitos poliméricos esfoliados mediante a técnica de solução. O preparo dos nanocompósitos consistiu na adição dos polímeros PQH, PVP e EC nos sistemas

argila:solvente pré-tratados através das proporções 2:1, 1:1 e 1:2 (polímero:silicato). A inclusão polimérica se deu no mesmo solvente empregado na etapa inicial. Dessa forma, as dispersões de argila pré-tratada foram acrescentadas nas respectivas soluções poliméricas. Os sistemas foram deixados em agitação magnética à temperatura ambiente em diferentes tempos reacionais (1, 18 e 24 h).

Para os sistemas poliméricos obtidos a partir da incorporação da argila organofílica, a evaporação do solvente foi realizada sob pressão reduzida em rotaevaporador com adição de azeótropo etanol:tolueno (1:1), para possibilitar a extração do sistema-solvente na temperatura de 65°C. Após evaporação do solvente, todas as amostras foram conduzidas a um dessecador sob sistema a vácuo para a completa secagem dos materiais. Os sistemas MMTNa:H₂O foram submetidos à secagem por liofilização visando à remoção efetiva de água.

Posteriormente, todos os sistemas poliméricos desenvolvidos foram secos, triturados e classificados em malha 70, padrão ABNT, e direcionados para caracterização através da análise de DRX. Após esta primeira etapa de caracterização analítica, determinou-se a melhor condição para a formação dos nanocompósitos poliméricos.

3.2.3 PREPARO DAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS

A segunda parte do estudo consistiu na incorporação de baixas concentrações de nanocarga à matriz polimérica para a formação de membranas e, conseqüentemente, na avaliação do comportamento e do grau de dispersão do silicato nas cadeias do polímero. Dessa forma, após a determinação da melhor condição experimental para o pré-tratamento das argilas, procedeu-se com o preparo das membranas poliméricas de nanocompósitos.

Os sistemas foram elaborados a partir da adição de diferentes percentuais de nanocarga (MMTNa e VS4) (3,5 e 7%) em 50 mL de solvente (diclorometano, clorofórmio e H₂O). A determinação do solvente foi feita mediante a solubilidade do polímero incorporado (Tabela 1). Em seguida, as preparações foram levadas à

agitação magnética até o surgimento de uma dispersão de aparência homogênea. Posteriormente, os sistemas nanocarga:solvente foram submetidos à energia ultrasônica de alta intensidade para favorecer o processo de esfoliação dos silicatos lamelares.

Após a etapa de pré-tratamento dos silicatos, seguiu-se com o preparo das membranas poliméricas mediante a técnica de solução. A elaboração das membranas baseou-se na inserção de diferentes percentuais dos polímeros PQH, PVP e EC (97, 95, 93%) nas dispersões pré-tratadas de VS4 ou MMTNa. A inclusão polimérica se deu no mesmo solvente empregado na etapa inicial. Diante disso, os sistemas pré-tratados foram acrescidos nas respectivas soluções poliméricas. As inserções combinadas propostas para o desenvolvimento das membranas poliméricas e os respectivos solventes utilizados estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Adição combinada de polímero e silicato lamelar em diferentes percentuais de nanocarga e os respectivos solventes utilizados no preparo das membranas poliméricas

Membranas Poliméricas	Polímero:Nanocarga (%)			Solvente
EC:VS4	97:3	95:5	93:7	Diclorometano
PVP:VS4	97:3	95:5	93:7	Clorofórmio
PVP:MMTNa	97:3	95:5	93:7	Água Destilada

Os sistemas poliméricos foram submetidos à agitação magnética em temperatura ambiente e diferentes tempos reacionais (1, 18 e 24 h). Em seguida, todas as amostras obtidas foram vertidas em moldes de vidro de dimensão 10 x 7 cm e 2 cm de espessura, e armazenadas em estufa a 37°C até a completa evaporação do solvente. Após a etapa de secagem, todas as membranas foram conduzidas a um dessecador sob sistema a vácuo para secagem efetiva dos materiais resultantes.

Posteriormente, todas as membranas poliméricas desenvolvidas foram direcionadas para a análise de caracterização por DRX, visando a determinação da condição experimental mais apropriada.

3.2.4 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS POLIMÉRICOS

O preparo dos nanocompósitos poliméricos obtidos para as análises de caracterização por DRX, infravermelho por transformada de Fourier (IV-TF), análise termogravimétrica (ATG) e ressonância magnética nuclear (RMN) consistiu no processamento e calibração através de malha 70, padrão ABNT, visando à padronização do tamanho das partículas para dirimir a possibilidade de variações induzidas pela diferença de granulometria.

As membranas poliméricas geradas a partir dos estudos de incorporação de baixas concentrações de nanocarga foram retiradas do molde com o auxílio de uma pinça de aço inox, armazenadas em envelopes e encaminhadas para as análises de caracterização por DRX, IV-TF, ATG, RMN e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Como critério comparativo foram avaliados adicionalmente os padrões característicos das substâncias isoladas e da mistura física, na forma pulverizada ou de membranas, visando contribuir para a seleção dos nanocompósitos e membranas poliméricas que apresentaram melhor comportamento frente à metodologia empregada para a esfoliação dos silicatos lamelares e reação com os polímeros em estudo. A mistura física dos componentes foi processada através da simples mistura mecânica polímero:silicato, sem a aplicação de energia ultrasônica ou reação por agitação entre as substâncias.

3.2.4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os sistemas poliméricos obtidos através dos estudos de esfoliação adotando-se proporções e incorporação de baixas concentrações de nanocarga, substâncias isoladas e suas respectivas misturas físicas foram avaliados em

difratômetro de raios-X, operado com potência no tubo de 40 kV e corrente a 30 mA. O ângulo de difração 2θ foi analisado entre 2 e 20° , utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ como fonte de raios-X, e comprimento de onda de 1,5418 Å.

3.2.4.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Os padrões de IV-TF dos materiais de partida, mistura de componentes, nanocompósitos e membranas poliméricas foram obtidos na região entre 4000 e 400 cm^{-1} , utilizando o espectrômetro de absorção no infravermelho com transformada de Fourier. O processamento das amostras consistiu na elaboração de pastilhas de KBr, previamente dessecado e pulverizado, a 1,0% p/p dos materiais a serem analisados em relação a massa total de 150 mg.

3.2.4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A resistência térmica dos sistemas poliméricos nanoestruturados desenvolvidos, das substâncias isoladas e da mistura física foi avaliada através dos padrões de ATG obtidos a partir de um analisador termogravimétrico. O preparo das amostras baseou-se na pesagem de aproximadamente 5 mg dos sistemas selecionados em células de platina que, em seguida foram corridas sob fluxo de nitrogênio de 50 mL/minuto, em faixa de temperatura entre 50 e 700°C e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

3.2.4.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

O tempo de relaxação dos nanocompósitos e membranas poliméricas, materiais de partida e mistura polímero:silicato foi analisado em um espectrômetro de RMN de baixo campo MARAN ULTRA, utilizando um tubo de RMN de 18 mm, operando em frequência de 23 MHz para o núcleo de Hidrogênio. A sequência de pulsos adotada para a obtenção dos resultados mediante a técnica de RMN de baixo campo magnético no tempo de relaxação spin-rede foi a sequência de pulso

inversão-recuperação (atraso da recuperação - 180° - τ - 90° - aquisição de dados) e o pulso de 90° de $4,7 \mu\text{s}$ foi calibrado automaticamente através do software do equipamento. A amplitude do FDI foi coletada para 20τ pontos de dados, variando de 0,01 a 5000 ms, utilizando 40 pontos de dados e 4 verificações para cada ponto. As mesmas amostras foram analisadas a 27°C . Os valores de relaxação e as intensidades relativas foram obtidos por ajuste exponencial dos dados com o auxílio do programa WINFIT. Ambos os programas WINFIT e WINDXP são comerciais e são fornecidos com o espectrômetro de RMN de baixo campo. Os ajustes exponenciais distribuídos traçando a amplitude de relaxação e o tempo de relaxação foram realizados mediante o software WINDXP.

3.2.4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A avaliação morfológica das membranas poliméricas e polímeros isolados foi realizada mediante a análise de MEV. As membranas foram cortadas em dimensões de aproximadamente $5 \times 5 \text{ mm}^2$, dispostas sobre grades de metal e recobertas com uma fina camada de ouro, por ser bom condutor de elétrons, sob sistema a vácuo, durante 25 segundos. Posteriormente, as amostras foram submetidas a uma tensão de aceleração de 20,0 kV. As fotomicrografias da superfície de topo foram captadas em ângulos de inclinação entre 60 - 90° (Adaptado de OJAGH *et al.*, 2010).

3.3 ESTUDO DA FUNCIONALIDADE DAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS

Visando avaliar a viabilidade de uma futura aplicação das membranas poliméricas obtidas, foram realizados estudos adicionais sobre a funcionalidade dos novos sistemas nanoestruturados desenvolvidos.

3.3.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS

O comportamento mecânico de membranas poliméricas pode ser avaliado mediante métodos de ensaio mecânico-dinâmicos como, por exemplo, o de resistência à tração máxima fio retangular. A determinação das propriedades de resistência à tração da membrana polimérica obtida, e das membranas processadas

com o polímero puro e a mistura física foi realizada por meio de um equipamento universal de ensaios mecânicos. A propriedade de resistência à tração das membranas em temperatura ambiente foi mensurada para 15 replicatas, com dimensões de 1x15 mm². As amostras foram fixadas em garras paralelas e submetidas a uma tensão sob célula de carga 5 KgF, que ocorreu sob velocidade constante de 1 mm/min, até o total rompimento das membranas (Adaptado de OJAGH *et al.*, 2010).

As propriedades de tensão podem variar de acordo com a espessura e o método de preparo das membranas, e a velocidade do ensaio. Diante disso, tais fatores devem ser meticulosamente controlados (ASTM D882-02). A resistência à tração é calculada de acordo com a equação descrita abaixo:

$$\delta = F/A$$

Onde:

δ = resistência à tração; F = força necessária para o rompimento da membrana; A = área no ponto de ruptura (HONG, WEI & LIU, 2007).

Após o ensaio de propriedades mecânicas, o comprimento e a altura de todas as membranas analisadas foram mensurados através de um micrômetro digital (0-25 mm), de precisão 0,001 mm, nos pontos de ruptura das amostras. Os valores encontrados também foram utilizados para a determinação da resistência das membranas à tração. Para melhor percepção da técnica, observa-se na Figura 12 o equipamento utilizado para os ensaios de resistência à tração máxima das membranas e o desenho esquemático da análise.

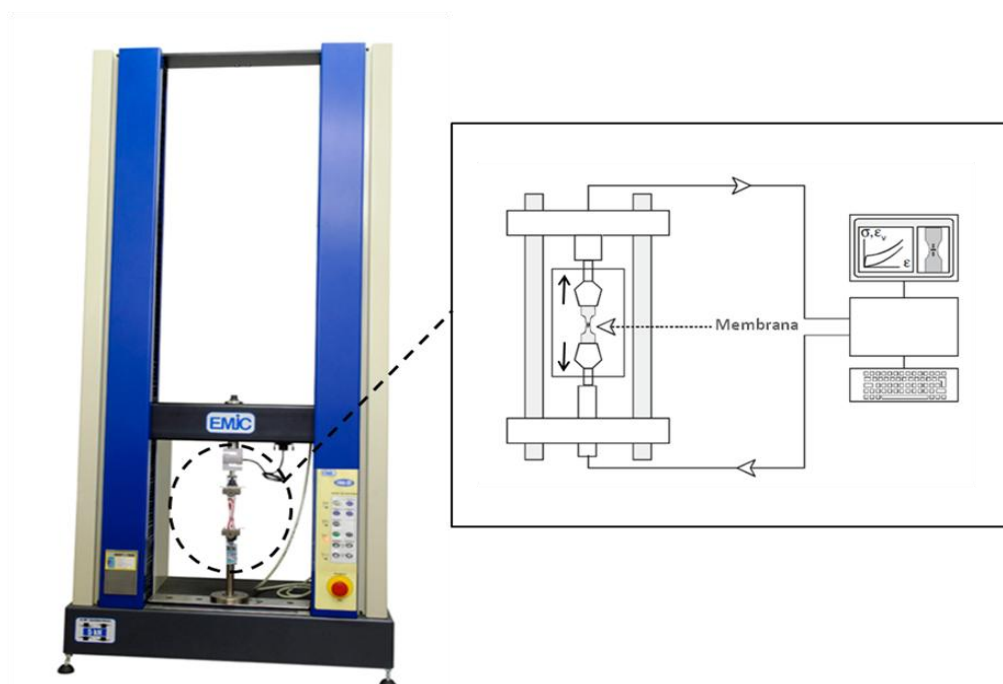


Figura 12. Equipamento universal para ensaios de propriedades mecânicas (EMIC Uniplast®) e desenho esquemático da análise (Adaptado de CAUVIN *et al.*, 2010).

3.3.2 ESTUDOS DE ABSORÇÃO DINÂMICA

A integridade de membranas poliméricas pode ser influenciada diretamente por sua capacidade de absorção de água (OJAGH *et al.*, 2010). A avaliação da absorção ou inchamento dinâmico (*dynamic swelling*) da membrana polimérica obtida, polímero puro e sua respectiva mistura de componentes foi realizada através de testes de absorção em meio aquoso, tampão fosfato pH 7,4 (PBS / *Phosphate-buffered Saline*). As membranas com dimensão 3x3 cm² foram inicialmente pesadas e depois imersas em 10 mL de meio aquoso (PBS), previamente acondicionado em béqueres de 25 mL, à temperatura ambiente. Todos os ensaios de absorção foram feitos em triplicata. Após 10 minutos, as membranas foram retiradas dos béqueres com o auxílio de uma pinça de aço inox, depositadas sobre papel de filtro, para remoção do excesso de solução presente na superfície e repesadas. Este procedimento foi repetido a cada 10 minutos, até a obtenção de um peso constante. O experimento foi mantido até 24 horas.

A determinação da absorção dinâmica no equilíbrio foi realizada a partir da equação descrita abaixo (KUO *et al.*, 2009):

$$\% \text{ absorção} = (P_2 - P_1) / P_2 \times 100$$

Onde:

P_1 = peso inicial da membrana (seca); P_2 = peso da membrana após peso constante.

3.3.3 PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE

A caracterização da topografia superficial da membrana polimérica obtida e do polímero isolado foi realizada através da análise da rugosidade superficial linear (Ra) e rugosidade tridimensional (Sa), por perfilometria óptica tridimensional de não contato. As amostras foram cortadas em dimensões de 5x5 mm², e avaliadas em um perfilômetro por meio de um sensor confocal cromático em 1x1 mm, com *step* de 3 μm.

A perfilometria óptica tridimensional de não contato é uma técnica confocal cromática quali e quantitativa de alta resolução, comumente utilizada para a avaliação da rugosidade superficial de materiais. Inúmeras propriedades de produtos acabados podem ser afetadas diretamente pela rugosidade de superfície. Dentre elas, destacam-se as propriedades óticas, durabilidade química, resistência ao desgaste por abrasão, e facilidade de limpeza e retenção de sujidades (PARRA *et al.*, 2006). A partir da técnica de perfilometria, as informações referentes ao comprimento e à largura das amostras (eixos x e y) são captadas por meio de um microscópio óptico, enquanto as relativas à altura (eixo z) são obtidas por interferência óptica (COSTA, 2008).

3.3.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados experimentais obtidos neste trabalho foram submetidos à análise estatística através da ANOVA (*Analysis of Variance*) de um fator para a avaliação comparativa entre os dados obtidos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As técnicas de caracterização de nanocompósitos consistem na avaliação estrutural lamelar dos sistemas desenvolvidos para verificação da formação de nanocompósitos mediante os processos de intercalação ou esfoliação (PAIVA, MORALES & DIAS, 2008).

As substâncias isoladas e suas respectivas misturas físicas foram utilizadas como controle negativo para a verificação da formação de nanocompósitos. A mistura física consiste na mistura mecânica simples dos dois materiais de partida para análise comparativa e confirmação da efetividade do método adotado.

Inicialmente, todas as amostras foram caracterizadas mediante a análise de DRX, visando à avaliação de alterações nos picos característicos dos silicatos lamelares frente ao processo de pré-tratamento e, posteriormente, inclusão polimérica (BEAUDOIN, DRAMÉ & RAKI, 2008; ZABSKA *et al.*, 2011). Em geral, o deslocamento ou desaparecimento dos picos característicos para ângulos menores e o aumento do espaçamento basal de silicatos representam uma forte indicação de que houve a inclusão do polímero nas lamelas da argila (BEAUDOIN, DRAMÉ & RAKI, 2008; PAUL & ROBESON, 2008; ROCHA *et al.*, 2008; ZABSKA *et al.*, 2011).

Entretanto, a confirmação da formação de nanocompósitos poliméricos requer uma evidência direta da incorporação do material polimérico. Neste sentido, as melhores condições experimentais foram caracterizadas através da combinação de diferentes técnicas como IV-TF, ATG, RMN e MEV.

4.1 PRÉ-TRATAMENTO DE SILICATOS LAMELARES

4.1.1 VISCOGEL S4

Após a realização da varredura de amplitudes de energia ultrasônica (20, 60, 100%) e de tempos reacionais (15, 30, 45 min) para o silicato Viscogel S4 em tolueno (1:100) à temperatura ambiente, Rodrigues (2010) evidenciou sinais de

modificação estrutural lamelar, constatados pela presença de picos característicos da organoargila. O espaçamento basal dos materiais foi calculado através dos padrões de difração obtidos com base na análise matemática da equação de Bragg (ZHANG *et al.*, 2005; TANG, ALAVI & HERALD, 2008).

Rodrigues (2010) observou que o pré-tratamento mediante a aplicação de energia ultrasônica revelou uma tendência à alteração no espaçamento basal da argila organofílica. Diante disso, verificou-se que a etapa de pré-tratamento apenas intensificou a ação intumescedora do solvente sobre as lamelas da VS4, e orientou a etapa posterior de incorporação polimérica. Neste sentido, entende-se que a presença do polímero é indispensável para assegurar a desorganização total da estrutura do silicato lamelar (TJONG, 2006; RODRIGUES, 2010; DORNELAS *et al.*, 2011).

A melhor condição experimental de pré-tratamento da VS4 determinada nos estudos de Rodrigues (2010) foi obtida a partir do sistema submetido a 100% de amplitude ultrasônica durante 15 minutos, através do qual se evidenciou um aumento do espaçamento basal de 16,02 Å comparado ao padrão de DRX da organoargila.

A partir da análise dos padrões de difração para a triplicata da melhor condição experimental (VS4:Tolueno 100%; 15 min), obtidos no presente estudo (Figura 13), elucida-se a reprodutibilidade da metodologia adotada por Rodrigues (2010) para o pré-tratamento da Viscogel S4. Na Tabela 2, estão elencados os valores de espaçamento basal gerados através da análise de DRX da triplicata do sistema VS4:Tolueno.

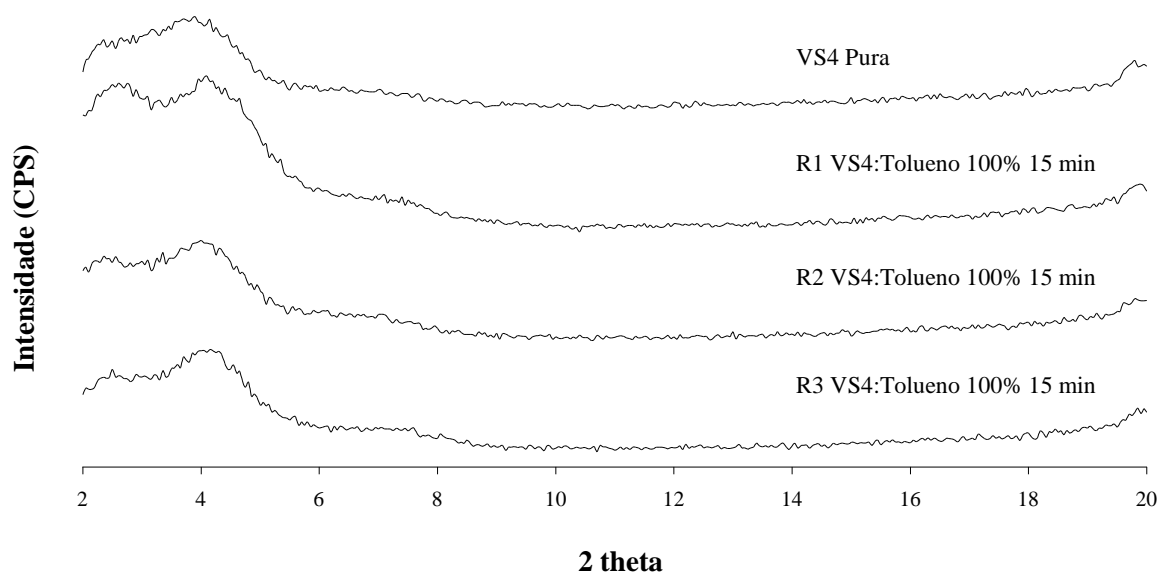


Figura 13. Padrões de DRX da triplicata do sistema pré-tratado VS4:Tolueno (100%; 15 min).

Tabela 2. Valores de espaçamento basal da triplicata do sistema VS4:Tolueno, nas melhores condições experimentais obtidas (100%; 15 min), com desvio padrão (DP) e desvio padrão relativo (DPR)

	VS4	Replicata 1	Replicata 2	Replicata 3	DP	DPR (%)
2θ (°)	4,25	2,5	2,5	2,45	0,029	1,16
Espaçamento Basal (Å)	20,79	35,34	35,34	36,05	0,41	1,15

Analisando-se os parâmetros descritos na Tabela 2, revela-se um espaçamento basal médio de aproximadamente 35,58 Å, e um aumento de 14,79 Å comparado à substância isolada (20,79 Å). Nesse sentido, verificam-se alterações significativas na organização lamelar da argila organofílica, confirmadas pelo aumento substancial dos valores de espaçamento basal para as três amostras avaliadas. Dessa forma, a etapa posterior de inserção polimérica foi realizada mediante a utilização desta condição experimental de pré-tratamento.

4.1.2 MONTMORILONITA

Após a realização da varredura de amplitudes de energia ultrasônica (20, 60, 100%) e de tempos reacionais (15, 30, 45 min) para o silicato lamelar MMTNa em água (1:100) à temperatura ambiente, as amostras foram avaliadas através da análise de DRX. Os padrões de difração dos estudos de pré-tratamento da MMTNa estão presentes na Figura 14.

De acordo com a Figura 14, observa-se uma diminuição dos valores do ângulo 2θ referentes aos picos característicos de difração comparado ao perfil da MMTNa, indicando o aumento do espaçamento basal para todas as amostras avaliadas. Na Tabela 3, encontram-se dispostos os valores de espaçamento basal gerados a partir dos perfis de DRX dos sistemas MMTNa:H₂O. A análise dos dados obtidos mediante cálculos do espaçamento basal foi possível, pois não houve o desaparecimento total dos sinais característicos da MMTNa.

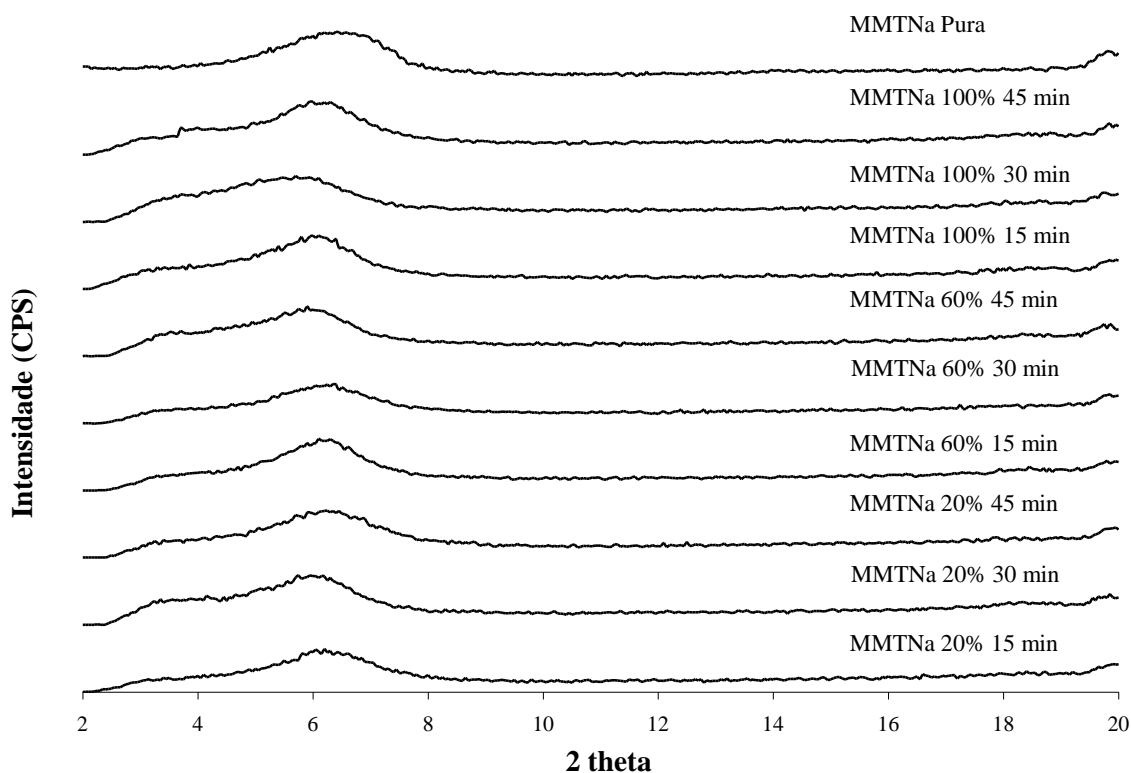


Figura 14. Padrões de DRX dos sistemas MMTNa:H₂O após pré-tratamento sob diferentes amplitudes de energia ultrasônica e tempos reacionais.

Através dos resultados encontrados, constata-se uma pequena diferença no espaçamento basal quando comparado ao padrão de MMTNa pura (6,4° e 13,81 Å). Apesar do discreto aumento dos valores de espaçamento basal, sugere-se que o silicato respondeu ao pré-tratamento mecânico através de energia ultrasônica. Isso pode ser observado devido ao deslocamento dos picos característicos da MMTNa para região de baixo ângulo, em todas as condições experimentais avaliadas (ROCHA *et al.*, 2008).

Dentre as amostras analisadas, seleciona-se o sistema MMTNa:H₂O submetido a 20% de amplitude de energia ultrasônica durante 30 minutos como a melhor condição de pré-tratamento, visto que tais parâmetros propiciaram maior indício de esfoliação. A partir do sistema obtido, verifica-se um valor de aproximadamente 5,7° no ângulo 2θ e espaçamento basal em torno de 15,50 Å, correspondendo a um aumento de 1,69 Å quando comparado à substância isolada. Para as demais condições experimentais, visualiza-se um pico de maior intensidade em 6° e um valor médio de espaçamento basal de 14,66 Å, resultando em um aumento de 0,85 Å em relação ao silicato puro.

Tabela 3. Valores de espaçamento basal da MMTNa pura e dos sistemas MMTNa:H₂O após o processo de pré-tratamento

Amostra	2θ (°)	Espaçamento Basal (Å)
MMTNa	6,4	13,81
MMTNa 20%; 15 min	5,95	14,85
MMTNa 20%; 30 min	5,7	15,50
MMTNa 20%; 45 min	6,1	14,49
MMTNa 60%; 15 min	5,9	14,98
MMTNa 60%; 30 min	6,35	13,92
MMTNa 60%; 45 min	6,1	14,49
MMTNa 100%; 15 min	6,25	14,14
MMTNa 100%; 30 min	5,75	15,37
MMTNa 100%; 45 min	6,2	14,25

No intuito de avaliar a reprodutibilidade do processo realizou-se a triplicata da melhor condição experimental de pré-tratamento da MMTNa e, em seguida, a caracterização mediante a análise de DRX. Na Figura 15 estão presentes os padrões de difração obtidos para a triplicata da amostra MMTNa:H₂O 20%; 30 min.

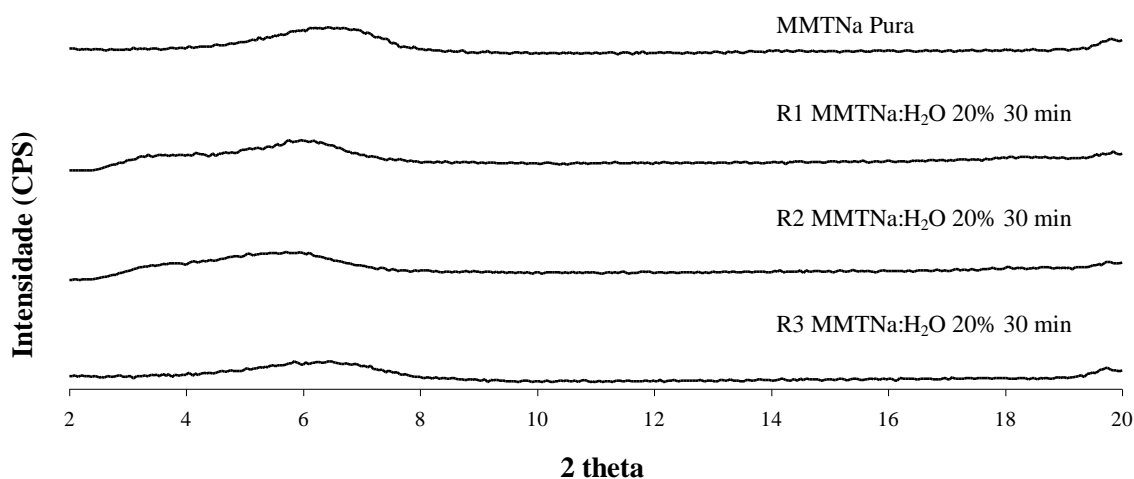


Figura 15. Padrões de DRX da triplicata do sistema pré-tratado MMTNa:H₂O (20%; 30 min).

Os valores de espaçamento basal gerados a partir das análises de DRX da triplicata estão listados na Tabela 4. O método proposto para o pré-tratamento da MMTNa demonstrou-se reprodutível, resultando em um espaçamento basal médio em torno de 15,33 Å, um aumento de 1,52 Å em relação a substância pura (13,81 Å), e um aumento do sinal em valores de 2θ próximos a um, indicando elevada esfoliação da argila. A partir da determinação da melhor condição experimental deu-se prosseguimento à avaliação em função da incorporação polimérica.

Tabela 4. Valores de espaçamento basal da triplicata do sistema MMTNa:H₂O, nas melhores condições experimentais obtidas (20%; 30 min), desvio padrão (DP) e desvio padrão relativo (DPR)

	MMTNa	Replicata 1	Replicata 2	Replicata 3	DP	DPR (%)
2θ (°)	6.4	5.85	5.7	5.75	0,076	1,31
Espaçamento Basal (Å)	13.81	15.11	15.50	15.37	0,19	1,23

De forma geral, verifica-se que os resultados de DRX relatam sinais de esfoliação e alterações significativas no espaçamento basal dos sistemas MMTNa:H₂O submetidos à energia ultrasônica. Para isso, a determinação do solvente mais adequado torna-se essencial para o sucesso de formação de nanocompósitos.

Para a desorganização estrutural total do silicato lamelar requer-se a incorporação do polímero, que irá contribuir para o aumento considerável da distância entre as lamelas da argila, já desestruturadas pela energia ultrasônica (TJONG, 2006; DORNELAS *et al.*, 2011). Nesse contexto, o processo de pré-tratamento irá suportar e direcionar a etapa posterior de adição polimérica para a obtenção de nanocompósitos.

Considerando os resultados satisfatórios obtidos a partir de estudos anteriores envolvendo a intercalação do PQH em MMTNa, onde evidenciou-se um espaçamento basal de 17,70 Å e rendimento de intercalação de 77,75% (DANTAS, 2009), e a fim de verificar a influência da energia ultrasônica sobre a estrutura lamelar deste silicato, também foi avaliado o processo de esfoliação da MMTNa após a inserção dos polímeros PQH e PVP.

4.2 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS ESFOLIADOS DE SILICATOS LAMELARES

Na primeira parte do trabalho, investigou-se a possibilidade de formação de nanomateriais com propriedades diferenciadas a partir dos estudos de esfoliação dos silicatos MMTNa e VS4, para posterior incorporação dos polímeros PQH, PVP e EC através de elevadas proporções polímero:argila. Levando-se em consideração as diferenças físico-químicas entre as argilas mencionadas, esperou-se a esfoliação dos aglomerados iniciais para obtenção de novos materiais nanoestruturados (ARICÒ *et al.*, 2005).

A etapa inicial consistiu no pré-tratamento dos silicatos lamelares mediante a aplicação de energia ultrasônica de alta intensidade, avaliando-se a influência desse

processo sobre a organização estrutural lamelar da VS4 e MMTNa. O método adotado para o processo de pré-tratamento baseou-se na varredura de diferentes amplitudes de energia ultrasônica (20, 60, 100%) e de tempos reacionais (15, 30, 45 min), utilizando-se solvente 1% (p/v) à temperatura ambiente, para verificação dos melhores parâmetros experimentais. Após a etapa inicial, todos os sistemas obtidos foram avaliados por meio da análise de DRX, visando à observação das variações do espaçamento basal d_{001} (Å) e indícios de esfoliação dos silicatos. A partir da determinação da reprodutibilidade da metodologia proposta e da seleção da melhor condição de pré-tratamento, prosseguiu-se para a etapa de adição polimérica e preparo dos nanocompósitos.

Para a formação dos nanocompósitos poliméricos foram propostas duas diferentes metodologias. A primeira consistiu na inserção combinada dos polímeros EC, PQH e PVP nos silicatos lamelares VS4 e MMTNa, adotando-se elevadas proporções polímero:argila (1:1, 1:2 e 2:1). Somado a isso, foram desenvolvidas membranas poliméricas a partir de estudos de nanocarga, onde se avaliou o comportamento da matriz polimérica frente à adição de pequena quantidade de argila (3, 5 e 7% [p/p]). O desenvolvimento das membranas de nanocompósitos se deu através da incorporação dos polímeros EC, PQH e PVP nas dispersões pré-tratadas de VS4 e MMTNa.

A avaliação comparativa entre os dados encontrados nos estudos de proporções e de nanocarga possibilitou o delineamento do método mais adequado para a obtenção de nanomateriais com elevado grau de esfoliação, e determinou as melhores condições experimentais a serem designadas para os estudos adicionais de funcionalidade dos novos materiais nanoestruturados formados.

4.2.1 ESTUDOS DE PROPORÇÃO POLÍMERO:ARGILA

4.2.1.1 NANOCOMPÓSITOS ESFOLIADOS PQH:MMTNa

O primeiro nanocompósito avaliado foi o resultante da incorporação de PQH ao sistema de MMTNa pré-tratada a 20% de amplitude de energia ultrasônica de alta intensidade durante 30 minutos de exposição.

4.2.1.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os padrões de DRX obtidos para os sistemas poliméricos PQH:MMTNa e mistura física estão ilustrados na Figura 16, e seus respectivos valores de espaçamento basal se encontram descritos na Tabela 5.

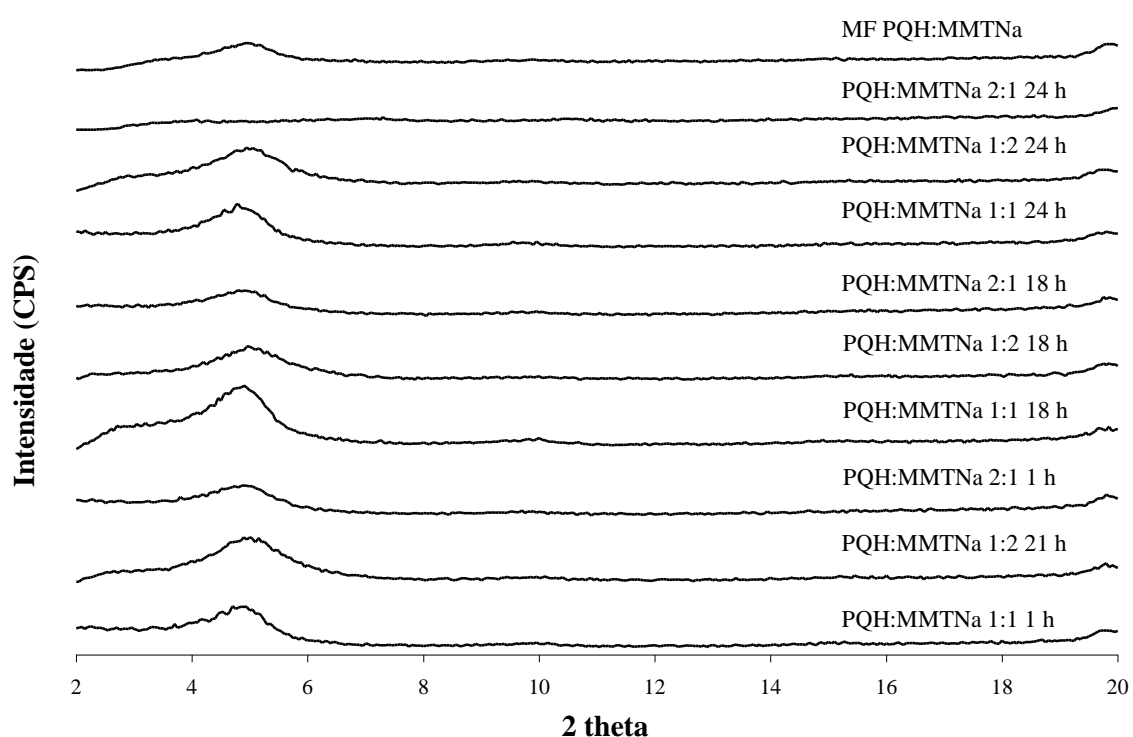


Figura 16. Padrões de DRX da mistura física (MF) e dos nanocompósitos poliméricos esfoliados PQH:MMTNa em diferentes proporções e tempos reacionais.

Conforme demonstrado na Figura 16, o pico de difração característico da MMTNa, visualizado em torno de $6,4^\circ$, se encontra ausente no padrão de DRX do sistema PQH:MMTNa na proporção 2:1 após 24 horas de tempo reacional. Diante disso, considera-se tal condição experimental a mais adequada, devido ao completo desaparecimento dos picos característicos da MMTNa, sugerindo-se um alto grau de esfoliação deste silicato (LEBARON, WANG & PINNAVAIA, 1999; GOPAKUMAR *et al.*, 2002; LEW, MURPHY & McNALLY, 2004).

Tabela 5. Valores de espaçamento basal da MMTNa, mistura física (MF) e dos nanocompósitos poliméricos esfoliados PQH:MMTNa (20%; 30 min) em diferentes proporções e tempos reacionais

Amostra	2θ ($^\circ$)	Espaçamento Basal (Å)
MMTNa	6,4	13,81
MF PQH:MMTNa	4,95	17,85
PQH:MMTNa 1:1; 1 h	4,7	18,80
PQH:MMTNa 1:1; 18 h	4,9	18,03
PQH:MMTNa 1:1; 24 h	4,8	18,41
PQH:MMTNa 1:2; 1 h	5,0	17,67
PQH:MMTNa 1:2; 18 h	4,95	17,85
PQH:MMTNa 1:2; 24 h	4,95	17,85
PQH:MMTNa 2:1; 1 h	4,9	18,03
PQH:MMTNa 2:1; 18 h	4,8	18,41
PQH:MMTNa 2:1; 24 h	-	-

Os demais sistemas revelaram somente indícios de esfoliação com alteração considerável no espaçamento basal, evidenciando-se a formação de nanocompósitos de PQH:MMTNa parcialmente intercalados e esfoliados. Analisando-se tais amostras, observa-se a presença de um pico de maior intensidade em aproximadamente $4,83^\circ$ e valor médio de $18,29 \text{ \AA}$, resultando em um aumento de espaçamento basal de $4,41 \text{ \AA}$ quando comparado ao padrão de MMTNa pura ($13,81 \text{ \AA}$), que indica a intercalação do polímero na nanocarga.

De acordo com o padrão de DRX da mistura física, verifica-se um pico em torno de $4,95^\circ$ e espaçamento basal de $17,85 \text{ \AA}$, correspondendo a um perfil similar ao observado para os sistemas PQH:MMTNa. Uma explicação plausível para tal comportamento pode estar associada à capacidade do polímero em proporcionar o intumescimento do silicato devido à sua natureza líquida, resultando no aumento do espaçamento basal. Diante disso, sugere-se que a mistura polímero:argila já se mostra suficiente para promover a interação entre a MMTNa e o PQH e, conseqüentemente, sua dispersão na matriz polimérica.

Em geral, considera-se a proporção 1:1 PQH:MMTNa uma condição adequada para todos os tempos reacionais, quando se busca uma intercalação do polímero na argila. Por outro lado, a proporção 1:2 conduziu aos menores valores de espaçamento basal obtidos mediante os estudos de esfoliação. Isso sugere que, embora a MMTNa tenha adsorvido à matriz polimérica, a quantidade utilizada representou um excesso que implicou na formação de um material com baixo grau de homogeneidade.

Avaliando-se comparativamente os dados em estudo e os resultados encontrados por Dantas (2009), a partir do método de intercalação de PQH em MMTNa e utilizando-se a mesma proporção polímero:argila, obtém-se uma evidência clara de que a metodologia proposta para a formação de nanocompósitos esfoliados foi apropriada, tendo em vista a obtenção de um sistema predominantemente esfoliado.

A fim de avaliar a reprodutibilidade do processo de preparação de nanocompósitos esfoliados e ratificar o resultado obtido a partir da análise de DRX realizou-se a triplicata da melhor condição experimental, para posterior caracterização por DRX. Na Figura 17 estão dispostos os padrões de difração obtidos para a triplicata do sistema polimérico PQH:MMTNa (2:1; 24 h).

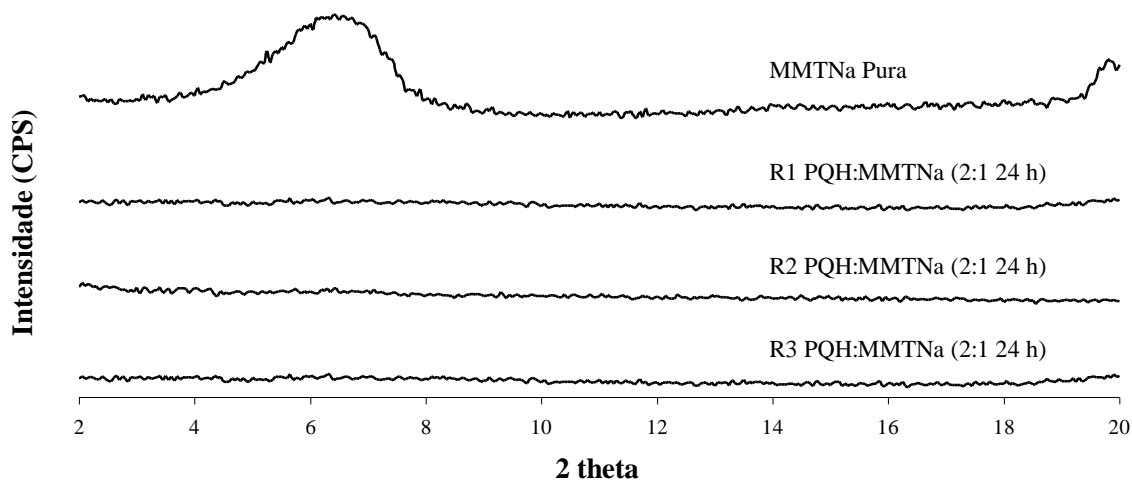


Figura 17. Padrões de DRX da triplicata do nanocompósito polimérico esfoliado PQH:MMTNa (2:1; 24 h).

De acordo com a Figura 17, observa-se que todas as replicatas avaliadas revelaram o total desaparecimento do pico característico da MMTNa, indicando que o método adotado para a obtenção de nanocompósitos poliméricos esfoliados demonstrou-se reproduzível. Dessa forma, a caracterização através das demais técnicas foi realizada para o nanocompósito polimérico PQH:MMTNa (2:1; 24 h).

4.2.1.1.2 INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

As melhores condições experimentais foram caracterizadas adicionalmente pela combinação de diferentes técnicas como IV-TF, ATG e RMN, visando ratificar os resultados obtidos pela análise de DRX.

De acordo com os padrões de IV (Figura 18), observam-se as bandas características do PQH, MMTNa, mistura física e nanocompósito PQH:MMTNa. Nas Tabelas 6 e 7 estão descritas as principais atribuições das bandas de absorção do PQH e da MMTNa, respectivamente.

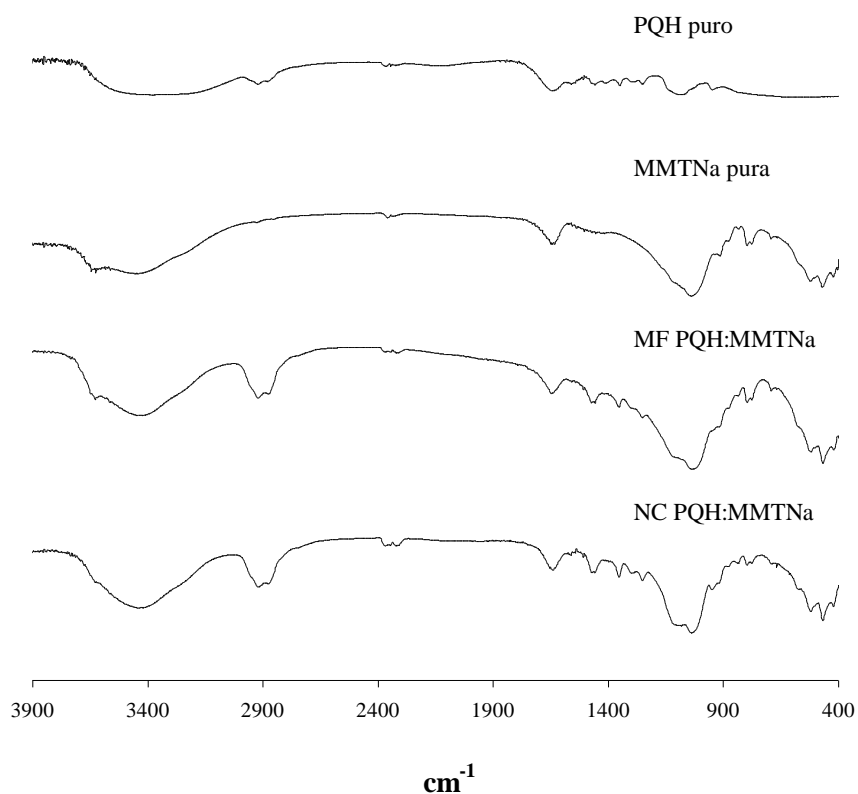


Figura 18. Padrões de IV-TF do PQH, MMTNa, mistura física (2:1) e do nanocompósito polimérico esfoliado PQH:MMTNa (2:1; 24 h).

Tabela 6. Atribuições prováveis dos grupos funcionais do polímero PQH dos modos vibracionais IV correspondentes (YANG *et al.*, 2008; DANTAS, 2009; BIERBRAUER *et al.*, 2012)

Número de Onda (cm^{-1})	Modo Vibracional / Grupo Funcional
3070	Estiramento CH_2
2960	Estiramento CH_3
1750	Estiramento assimétrico CO
1650	Estiramento amina primária
1560	Estiramento amina secundária
1195 1110	Estiramento simétrico COC

Tabela 7. Atribuições prováveis dos grupos funcionais do silicato MMTNa dos modos vibracionais IV correspondentes (JOSHI, 2009a; JOSHI 2009b; MENG *et al.*, 2009; ZAMPORI *et al.*, 2012)

Número de Onda (cm ⁻¹)	Modo Vibracional / Grupo Funcional
3698 3620	Estiramento OH (Al-OH) Estiramento OH (Si-OH)
3400	Estiramento OH (absorção de água)
1640	Vibração de flexão OH (absorção de água)
1115	Estiramento Si-OH (fora do plano)
1035	Alongamento Si-OH (no plano)
915	Vibração de flexão Al-Al-OH
875	Vibração de flexão Al-Fe-OH
836	Vibração de flexão Al-Mg-OH

Analisando-se o padrão de IV-TF do nanocompósito PQH:MMTNa (Figura 18), não se evidencia qualquer deslocamento significativo das principais bandas de absorção quando comparado aos perfis das substâncias isoladas. No entanto, observa-se a prevalência das bandas características do silicato lamelar e do polímero, confirmando que o nanocompósito apresenta os grupos funcionais de ambos os componentes.

A análise comparativa entre a mistura física e o nanocompósito PQH:MMTNa demonstra um perfil de absorção similar. Entretanto, verifica-se que os picos referentes ao PQH se encontram menos intensos no padrão do nanocompósito, indicando que a dispersão do silicato na matriz polimérica contribuiu para a ligeira diminuição da intensidade de absorção de infravermelho do sistema desenvolvido (DANTAS, 2009). Além disso, constata-se a permanência do modo de estiramento simétrico –COC referente ao PQH na estrutura do nanocompósito, evidenciando a presença do polímero nas lamelas do silicato. Observa-se ainda um ligeiro deslocamento da banda característica da MMTNa, que se refere à vibração de flexão –OH (1640 cm⁻¹), para aproximadamente 1670 cm⁻¹.

As alterações dos perfis de absorção de infravermelho das substâncias isoladas, detectadas no padrão do nanocompósito, corroboram os resultados obtidos através da análise de DRX, elucidando a formação de um novo material nanoestruturado.

4.2.1.1.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Usualmente, a formação de nanocompósitos poliméricos pode contribuir para a melhoria das propriedades térmicas de polímeros, já que os silicatos lamelares podem retardar a degradação térmica devido ao seu potencial efeito de isolamento e blindagem (CERVANTES-UC *et al.*, 2009; SILVA, DAHMOUCHE & SOARES, 2010). O incremento de propriedades térmicas de nanocompósitos se deve à capacidade das estruturas lamelares de dirimir o fluxo de gases no interior dos materiais e, conseqüentemente, limitar o fluxo de calor e espécies reativas como, por exemplo, radicais ou íons. Nesse sentido, o percentual de silicato utilizado no preparo do nanocompósito polimérico é um parâmetro determinante da estabilidade térmica do sistema nanoestruturado desenvolvido, que se mostra mais efetiva com o aumento da concentração (ALTOÉ, 2009).

Diante do exposto, a ATG é comumente aplicada para a comprovação da formação de novos materiais poliméricos. As curvas de ATG do PQH, MMTNa, mistura física e nanocompósito PQH:MMTNa estão presentes na Figura 19.

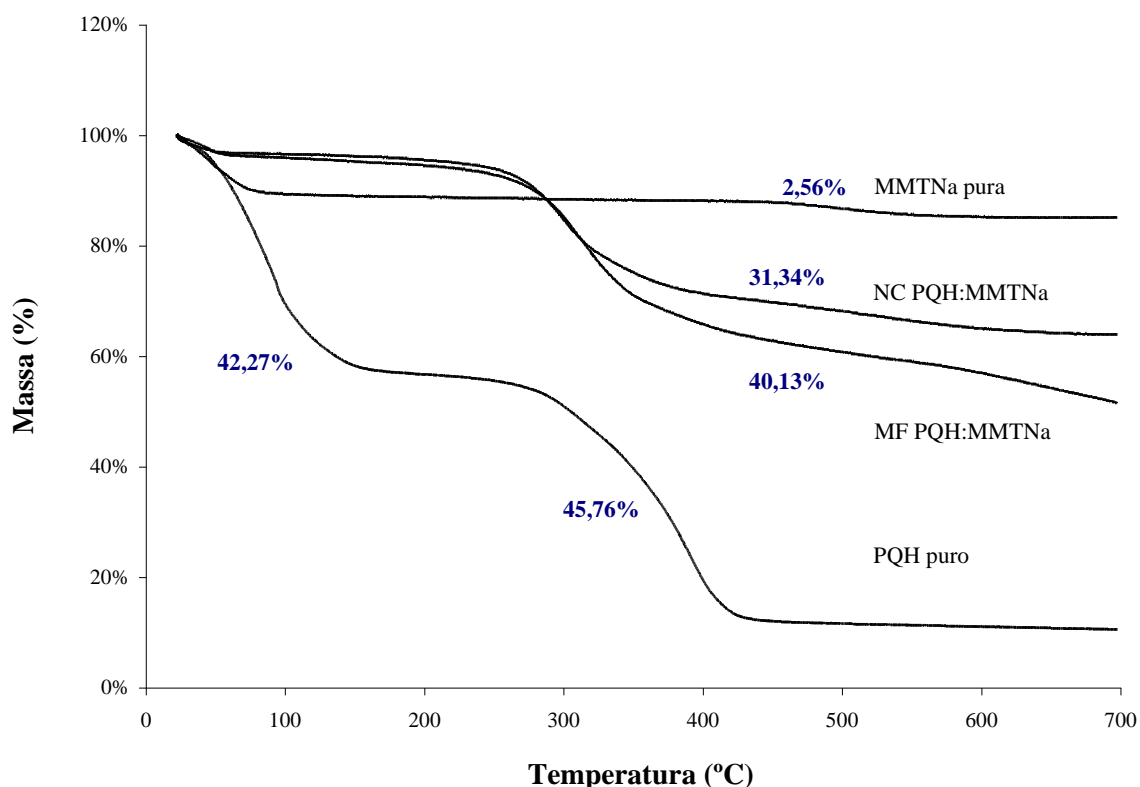


Figura 19. Curvas de ATG das substâncias isoladas, da mistura física (2:1) e do nanocompósito polimérico esfoliado PQH:MMTNa (2:1; 24 h).

Na curva de ATG da MMTNa, evidenciam-se duas etapas de perda de massa, a primeira se refere à perda de água da amostra, em torno de 83°C, e a segunda atribuída, provavelmente, à decomposição da hidroxila nas unidades monolamelares, que ocorre próximo a 510,29°C (JIANZHONG *et al.*, 2007). Analisando-se a curva de decomposição térmica do PQH, é possível observar dois estágios de degradação localizados a 62,18 e 340,31°C. As perdas de massa verificadas para o primeiro e o segundo estágios são de 42,27 e 45,76% p/p, respectivamente. Pode-se constatar que a primeira perda de massa durante a degradação térmica do polímero catiônico ocorre a uma baixa temperatura, como consequência de sua baixa estabilidade térmica. A partir do resultado de ATG da mistura física, revela-se uma perda percentual de massa equivalente a 40,13% p/p, que ocorre na temperatura de 280,68°C. Na curva de decomposição do nanocompósito esfoliado PQH:MMTNa, visualiza-se um único evento térmico de degradação em torno de 289,62°C, e perda de massa de 31,34%.

De acordo com os dados obtidos, observa-se que a produção do nanocompósito polimérico esfoliado contribuiu significativamente para o melhoramento da estabilidade térmica do PQH quando comparado à mistura física e ao polímero isolado, refletindo-se no aumento de 8,94°C e 227,44°C da temperatura de início da degradação (*Tonset*), e na redução de 8,79% e 56,69% p/p da perda percentual de massa, respectivamente.

Somado a isso, revela-se a alta estabilidade térmica destes nanomateriais esfoliados em relação aos resultados encontrados por Dantas (2009), que mediante a formação de nanocompósitos intercalados PQH:MMTNa obteve um aumento da estabilidade de apenas 0,97% em comparação à curva de decomposição térmica do PQH puro. Este resultado corrobora dados reportados na literatura que apontam para a elevada resistência térmica de nanocompósitos de silicatos lamelares com alto grau de esfoliação, devido à potencialização das propriedades físicas destes sistemas em relação ao material intercalado, que decorre da intensa interação entre polímero e argila (MENEGETTI & QUTUBUDDI, 2006; CAMARGO, SATYANARAYANA & WYPYCH, 2009; GAO, CHEN & PUMA, 2009; KILIARIS & PAPASPYRIDES, 2010; LI *et al.*, 2012).

A partir das análises de TG, confirma-se que a introdução da MMTNa pré-tratada na matriz do PQH favoreceu o aumento de sua estabilidade térmica, provavelmente, devido à potencialização dos efeitos de blindagem e isolamento térmico do material inorgânico (XIAO *et al.*, 2005; SHI & GAN, 2007). O melhoramento da estabilidade térmica de polímeros após a adição de silicatos lamelares, relatado por inúmeros autores (TIWARI & NATARAJAN, 2008; CERVANTES-UC *et al.*, 2009; SILVA, DAHMOUCHE & SOARES, 2010; FUKUSHIMA, TABUANI & CAMINO, 2012), foi observado por Chen, Tien e Wei (2000), que ratificaram o ganho de resistência térmica de poliuretanos (PU) devido à presença de silicatos esfoliados. Ressalta-se, ainda, que Chung e colaboradores (2008) evidenciaram a melhora da estabilidade do polietileno tereftalato (PET) mediante o efeito de barreira térmica de silicatos esfoliados organicamente modificados sobre as cadeias do polímero.

4.2.1.1.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

A análise de RMN de relaxometria de ^1H de baixo campo possibilitou uma avaliação abrangente da influência da incorporação do silicato lamelar na matriz polimérica, em relação à dinâmica molecular dos nanocompósitos poliméricos desenvolvidos, suas respectivas misturas físicas e substâncias isoladas. A Figura 20 ilustra as curvas de distribuição de domínios de $T_1\text{H}$ do PQH, MMTNa, mistura física e do nanocompósito PQH:MMTNa (2:1; 24 h).

A determinação dos tempos de relaxação spin-rede do núcleo de Hidrogênio ($T_1\text{H}$) e das curvas de distribuição de domínios, obtidos mediante a sequência de pulso tradicional de inversão-recuperação, foram de extrema importância para a caracterização da mobilidade a nível molecular, compatibilidade, dispersão e interação de ambos os componentes híbridos (MONTEIRO *et al.*, 2013). Na Tabela 8 estão listados os valores de $T_1\text{H}$ médios que contêm a contribuição de todos os tempos de relaxação das amostras analisadas por RMN de baixo campo.

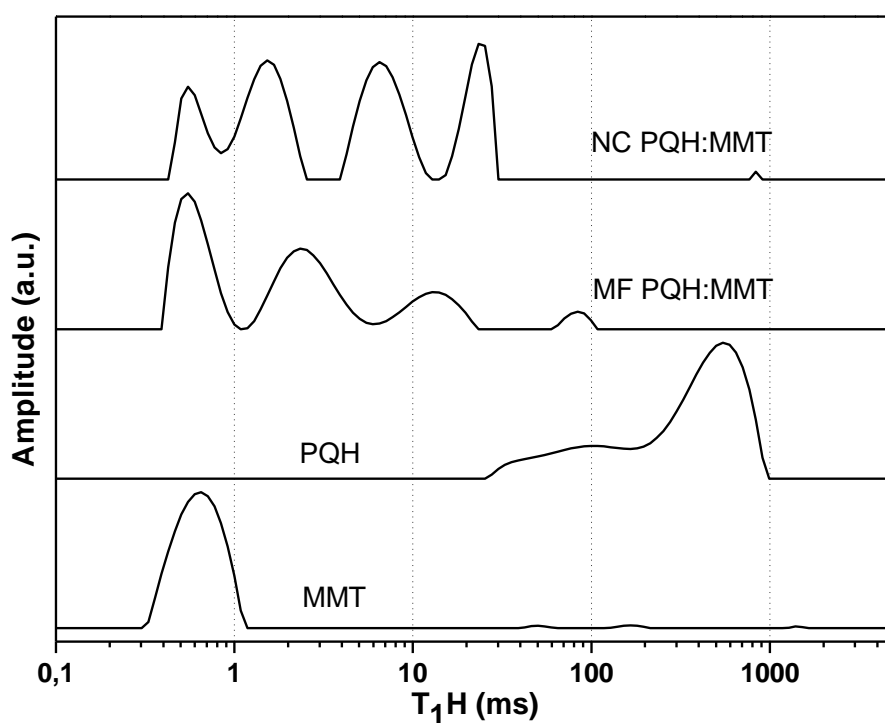


Figura 20. Curvas de distribuição de domínios obtidas por RMN de baixo campo do nanocompósito polimérico esfoliado PQH:MMTNa (2:1; 24 h), mistura física (2:1) e substâncias isoladas.

Tabela 8. Valores de T_1H obtidos por RMN H^1 de baixo campo para o nanocompósito PQH:MMTNa, PQH, MMTNa e sua respectiva mistura física

Amostras	T_1H (ms)
PQH	294,8
MMTNa	0,6
MF PQH:MMTNa	2,0
NC PQH:MMTNa	4,4

Conforme esperado, a MMTNa apresentou um valor de T_1H baixo (Tabela 8) que se deve à presença de grupos hidroxilas superficiais (KRZACZKOWSKA *et al.*, 2010). O PQH, devido à alta massa molar e às interações intermoleculares, evidenciou um alto valor de tempo de relaxação característico à faixa de polímeros.

Analisando-se o valor determinado para o parâmetro T_1H da mistura física, observa-se a diminuição do tempo de relaxação, que se explica, provavelmente, pelo intumescimento da MMTNa pela matriz polimérica. O valor médio T_1H baixo indica a forte interação entre os componentes da mistura, devido à dispersão do silicato no polímero (KRZACZKOWSKA *et al.*, 2010; ALMEIDA *et al.*, 2012; PASSOS *et al.*, 2012). Além disso, na Figura 20, verifica-se o potencial deslocamento da curva de domínio do PQH e o surgimento de novos domínios, evidenciando a interação entre as duas substâncias.

Esses resultados corroboram os dados encontrados a partir da análise de DRX, na qual se detectou um aumento do espaçamento basal resultante da simples mistura mecânica entre PQH e MMTNa, que foi capaz de contribuir para o intumescimento do silicato.

Entretanto, é possível observar a partir da curva de distribuição do nanocompósito PQH:MMTNa, que os domínios se encontram mais estreitos, demonstrando a predominância de um material com maior grau de esfoliação. Por outro lado, constata-se a presença de tactóides (aglomerados), que se refere à parte da MMTNa que não foi intumescida e/ou dispersa. Somado a isso, avalia-se que a

curva de domínio do silicato diminui de intensidade e se estreita, indicando a formação de um nanocompósito esfoliado e uma fração de MMTNa não modificada.

De acordo com o perfil de relaxação encontrado para o nanocompósito PQH:MMTNa, ressalta-se que apesar do valor de T_1H ser baixo em relação ao PQH, representa o dobro do resultado obtido para a mistura física. Diante disso, torna-se evidente que houve a formação de um sistema ainda impuro, que pode favorecer o desenvolvimento de um dispositivo de liberação controlada de fármacos (MOTTA, 2010; MONTEIRO *et al.*, 2013), ou ainda, material de embalagem e filmes para produtos alimentícios (AZEREDO, 2009; LOMAKIN *et al.*, 2011) e suporte para revestimento de *stents* (ZHEN *et al.*, 2009).

4.2.1.2 NANOCOMPÓSITOS ESFOLIADOS PVP:MMTNa

4.2.1.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os padrões de difração da mistura física e dos nanocompósitos poliméricos PVP:MMTNa estão presentes na Figura 21. De acordo com os resultados de DRX, verifica-se o alto deslocamento lamelar e aumento da intensidade do pico característico da MMTNa comparado ao perfil do silicato puro, indicando o aumento dos valores de espaçamento basal (Tabela 9).

A partir dos padrões de DRX ilustrados na Figura 21, observa-se uma alteração muito clara dos picos característicos da MMTNa e um potencial deslocamento lamelar para todos os sistemas avaliados, sugerindo a esfoliação parcial da argila hidrofílica (RAMASUNDARAM *et al.*, 2008; KODGIRE *et al.*, 2001).

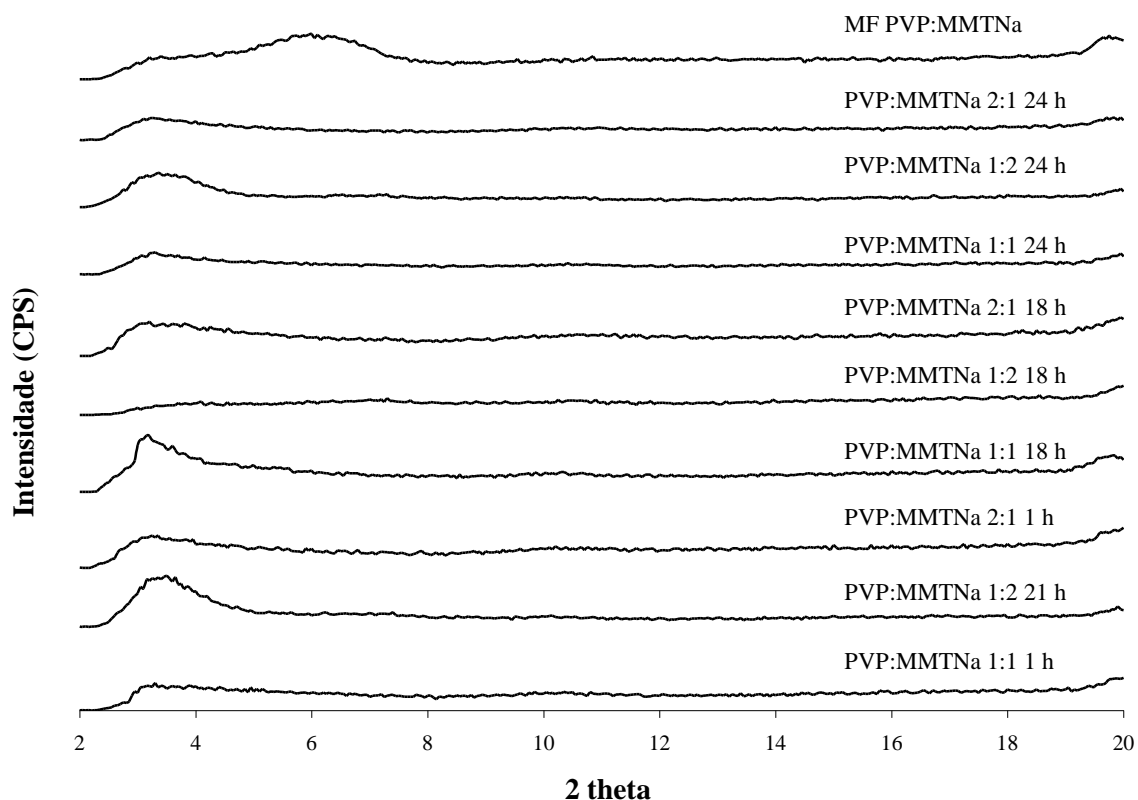


Figura 21. Padrões de DRX da mistura física (MF) e dos nanocompósitos poliméricos esfoliados PVP:MMTNa em diferentes proporções e tempos reacionais.

Conforme observado, o tempo reacional de 18 horas demonstrou ser a melhor condição para todas as proporções analisadas, resultando na produção de sistemas com sinais de esfoliação mais evidentes.

Dentre as amostras verificadas, a proporção 1:2 e o tempo reacional de 18 horas foram considerados os parâmetros de análise mais adequados para a obtenção da melhor condição experimental. Na Figura 21, constata-se o desaparecimento total do pico referente à MMTNa para o sistema PVP:MMTNa 1:2; 18 h, sugerindo-se um alto grau de esfoliação das lamelas do silicato (LEW MURPHY & McNALLY, 2004; PAUL & ROBESON, 2008; RAMASUNDARAM *et al.*, 2008; KODGIRE *et al.*, 2001).

Tabela 9. Valores de espaçamento basal da MMTNa, mistura física (MF) e dos nanocompósitos poliméricos esfoliados PVP:MMTNa (20%; 30 min) em diferentes proporções e tempos reacionais

Amostra	2θ (°)	Espaçamento Basal (Å)
MMTNa	6,4	13,81
MF PVP:MMTNa	6,0	14,73
PVP:MMTNa 1:1; 1 h	3,3	26,77
PVP:MMTNa 1:1; 18 h	3,15	28,05
PVP:MMTNa 1:1; 24 h	3,3	26,77
PVP:MMTNa 1:2; 1 h	3,5	25,24
PVP:MMTNa 1:2; 18 h	-	-
PVP:MMTNa 1:2; 24 h	3,35	26,37
PVP:MMTNa 2:1; 1 h	3,35	26,37
PVP:MMTNa 2:1; 18 h	3,2	27,61
PVP:MMTNa 2:1; 24 h	3,25	27,18

Os resultados de DRX das demais condições experimentais revelam uma intensidade de pico de aproximadamente $3,3^\circ$ e valor médio de $26,79 \text{ \AA}$, representando um aumento de $12,98 \text{ \AA}$ no espaçamento basal em relação à MMTNa pura ($13,81 \text{ \AA}$). Tais dados indicam a esfoliação parcial do silicato, devido à redução substancial da intensidade de pico da MMTNa e elevado deslocamento lamelar.

De acordo com o padrão de difração da mistura física PVP:MMTNa, evidencia-se um pico característico em torno de $6,0^\circ$ e espaçamento basal de $14,73 \text{ \AA}$, correspondendo ao aumento de $0,92 \text{ \AA}$ quando comparado ao padrão de DRX do silicato. Diante disso, ratifica-se o sucesso do método adotado para a formação de nanocompósitos, tendo em vista os dados obtidos pelos sistemas poliméricos PVP:MMTNa.

De forma geral, com exceção do melhor ponto experimental encontrado, verificam-se indícios da formação de nanocompósitos intercalados, visto que não se constatou o desaparecimento total dos picos característicos da MMTNa. Por outro lado, uma comparação entre os dados gerados e os resultados relatados por

Dornelas e colaboradores (2011), que através da intercalação de PVP em MMTNa obtiveram um aumento de espaçamento basal de 16,69 Å em relação à MMTNa pura, evidencia o bom desempenho dos estudos de esfoliação.

No intuito de confirmar os resultados encontrados a partir da técnica de DRX e avaliar a reprodutibilidade da metodologia proposta para a formação de nanocompósitos esfoliados procedeu-se com a realização da triplicata da melhor condição experimental. A Figura 22 ilustra os padrões de DRX obtidos para a triplicata do nanocompósito polimérico PVP:MMTNa (1:2; 18 h).

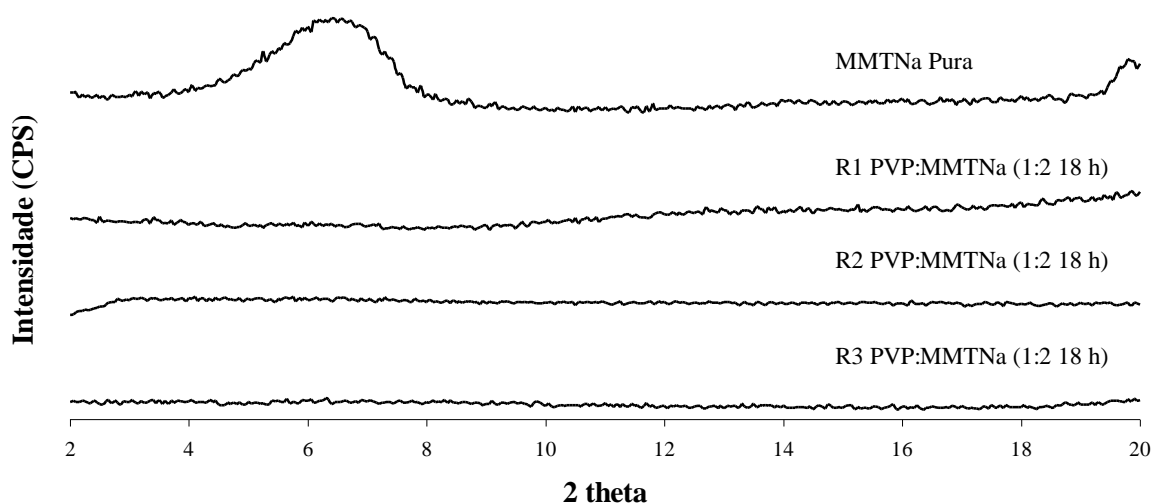


Figura 22. Padrões de DRX da triplicata do nanocompósito polimérico esfoliado PVP:MMTNa (1:2; 18 h).

A partir da Figura 22, verifica-se que todas as replicatas analisadas mostraram o completo desaparecimento do pico característico da MMTNa, sugestivo de esfoliação do silicato. Tais resultados evidenciam que o método adotado para a obtenção de nanocompósitos poliméricos esfoliados demonstrou-se reprodutível. Diante disso, as demais análises de caracterização foram realizadas a partir do sistema polimérico PVP:MMTNa (1:2; 18 h).

Szczerba e colaboradores (2010) enfatizaram que a massa de PVP adsorvida pela esmectita sódica não é influenciada pela densidade ou localização da carga constituinte da camada lamelar, mas depende substancialmente da

concentração de esmectita presente na dispersão e do tipo de cátion trocável. Blum e Eberl (2004) constataram que a PVP se liga direta e fortemente à superfície de esmectitas em quantidades que variam de 0,61 (PVP K-10 / Mw 10.000 g/mol) a 0,76 g (PVP K-90 / Mw 360.000 g/mol) por grama de silicato. Tais dados suportam e ratificam que a incorporação de esmectitas em maiores proporções favorece a potencial interação com a matriz da PVP. Pela análise da Figura 23, sugere-se que as cadeias da PVP se encontram posicionadas paralelamente à superfície da esmectita sódica (BLUM & EBERL, 2004; SZCZERBA *et al.*, 2010).

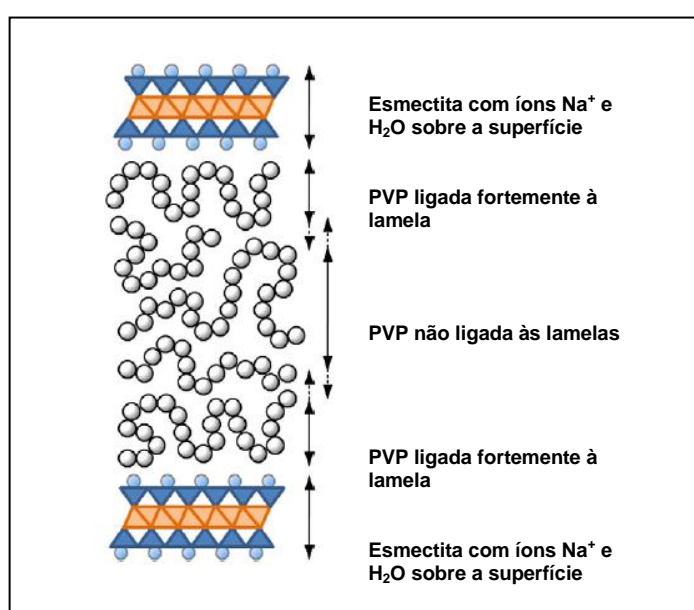


Figura 23. Representação esquemática da possível distribuição da PVP entre as lamelas da esmectita sódica (Adaptado de SZCZERBA *et al.*, 2010).

Diante do exposto, evidencia-se que o processo de pré-tratamento da MMTNa adotado no presente estudo, seguido da incorporação de PVP, contribuiu para a completa esfoliação das lamelas do silicato (RAMASUNDARAM *et al.*, 2008; KODGIRE *et al.*, 2001). A seleção da melhor condição experimental baseou-se na escolha de um tempo reacional intermediário, que revelasse indícios de esfoliação como também a garantia de maior homogeneidade do material polimérico obtido. Nesse sentido, a condição mais adequada para a realização dos estudos adicionais de caracterização foi encontrada para o nanocompósito PVP:MMTNa 1:2; 18 h. Dessa forma, as demais técnicas de caracterização foram realizadas a partir deste nanocompósito.

4.2.1.2.2 INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

A partir dos padrões de IV dispostos na Figura 24, verificam-se as bandas características da PVP, MMTNa, mistura física e nanocompósito PVP:MMTNa. Nas Tabelas 10 e 7 estão listadas, respectivamente, as principais atribuições das bandas de absorção da PVP e da MMTNa.

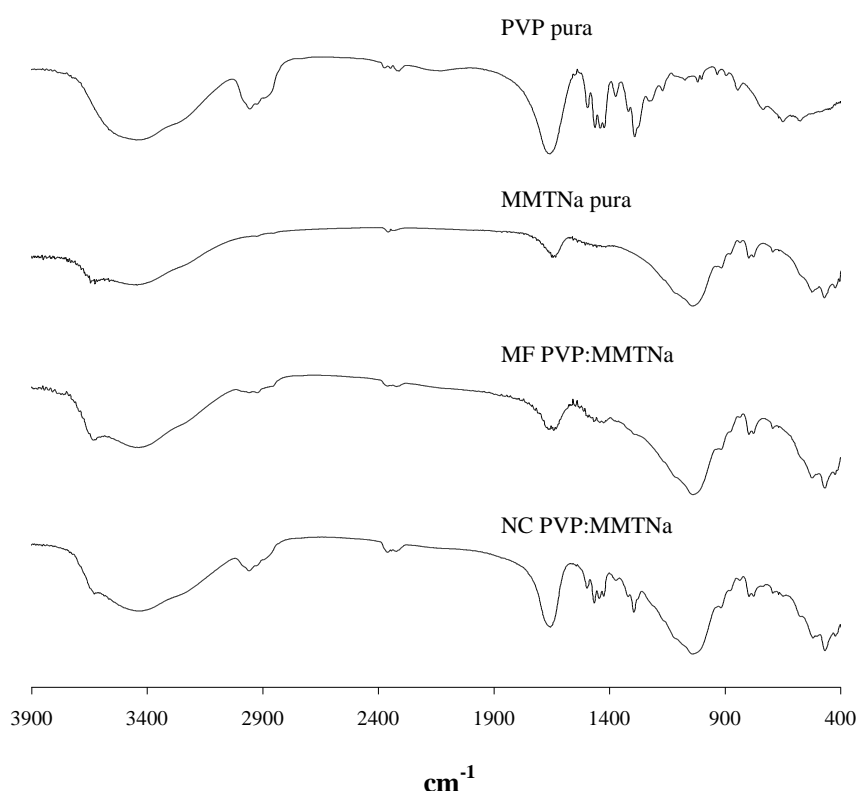


Figura 24. Padrões de IV-TF da PVP, MMTNa, mistura física (1:2) e do nanocompósito polimérico esfoliado PVP:MMTNa (1:2; 18 h).

De acordo com os perfis de IV (Figura 24), verifica-se que não houve deslocamento substancial das principais bandas de absorção dos materiais isolados, sugerindo que a técnica não se mostrou efetiva para a elucidação da formação do novo material nanoestruturado. Por outro lado, observa-se a prevalência das bandas características da PVP e da MMTNa, demonstrando que o nanocompósito abrange os grupamentos de ambas as substâncias isoladas. Além disso, constata-se que a dispersão da argila hidrofílica nas cadeias do polímero resultou na diminuição

significativa da intensidade das principais bandas de absorção da PVP para o padrão do nanocompósito PVP:MMTNa, comparado aos materiais de partida.

Tabela 10. Atribuições prováveis dos grupos funcionais do polímero PVP dos modos vibracionais IV correspondentes (KOO *et al.*, 2003; DORNELAS, 2009; PATEL *et al.*, 2011)

Número de Onda (cm ⁻¹)	Modo Vibracional / Grupo Funcional
3454	Estiramento OH
3020 2947	Deformação axial do grupo vinílico
1685	Absorção do grupo carbonil
1299	Absorção das ligações CN do anel (piridina)
900	Deformação angular do grupo vinílico

Analisando-se, comparativamente, os padrões de IV da mistura física e do nanocompósito, evidencia-se a predominância dos sinais característicos da PVP referentes à absorção das ligações –CN do anel pirrolidínico (1299 cm⁻¹) e do grupamento carbonil (1685 cm⁻¹), que se encontram mais intensos e definidos na estrutura do nanocompósito polimérico. Somado a isso, observa-se também a prevalência das bandas características da MMTNa, que apresentam uma menor intensidade de absorção de infravermelho. Tais resultados ratificam a presença da PVP nas camadas do silicato lamelar, constituindo o novo sistema desenvolvido. Entretanto, a sobreposição das bandas de absorção do grupo carbonil (1685 cm⁻¹) da PVP, e de vibração de flexão –OH (1640 cm⁻¹) da MMTNa (Tabela 7), torna a análise pouco esclarecedora.

As alterações reveladas nos perfis das substâncias isoladas para o padrão do nanocompósito confirmam os dados encontrados a partir da análise de DRX, sugerindo a formação de um novo nanomaterial. No entanto, a técnica de caracterização não se mostra conclusiva devido à associação de sinais do polímero e do silicato.

4.2.1.2.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As curvas de decomposição térmica do nanocompósito esfoliado PVP:MMTNa (1:2; 18 h), da mistura física e das substâncias puras estão ilustradas na Figura 25, como forma de comprovação da formação do nanomaterial.

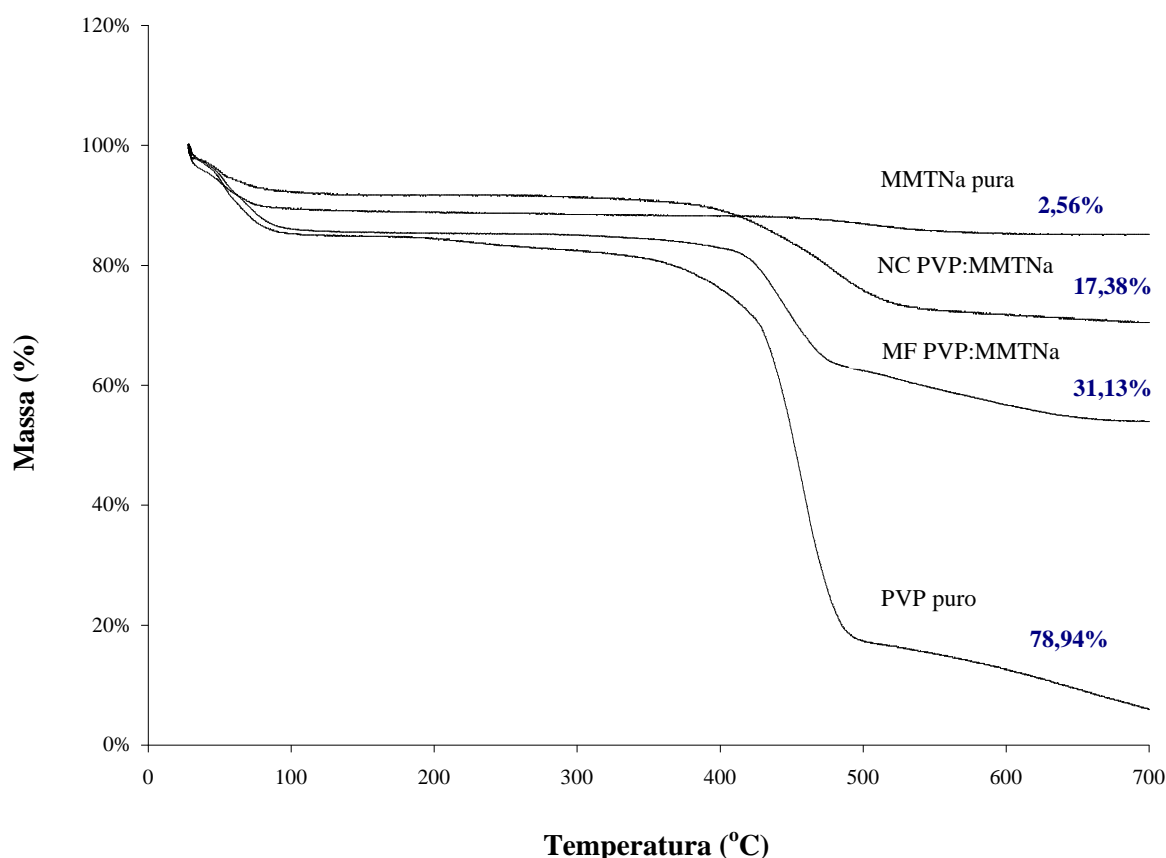


Figura 25. Curvas de ATG das substâncias isoladas, da mistura física (1:2) e do nanocompósito polimérico esfoliado PVP:MMTNa (1:2; 18 h).

Avaliando-se o perfil de ATG da PVP, verificam-se dois estágios de perda de massa. A primeira etapa é atribuída à perda de água da amostra, que ocorre em aproximadamente 110°C. O segundo evento térmico, para o qual se observa uma perda de massa em torno de 78,94% p/p próximo a 417,41°C se refere à sua degradação, que resulta na formação de um éster decorrente da quebra da ligação N-C=O (BIANCO *et al.*, 2003). Na curva representativa da decomposição térmica do nanocompósito PVP:MMTNa, evidencia-se uma perda de massa de 17,38% p/p que ocorre em aproximadamente 432,25°C. De acordo com os dados obtidos, constata-

se a melhora evidente da resistência térmica do polímero após a incorporação da MMTNa, traduzida no aumento de 14,84°C da temperatura inicial de degradação e na diminuição de 61,56% p/p da perda percentual de massa, quando comparado ao padrão de decomposição térmica da PVP pura.

A partir da análise comparativa entre os eventos de degradação da mistura física e do nanocompósito PVP:MMTNa, confirma-se a alta estabilidade térmica do novo material desenvolvido, devido à redução de 13,75% p/p da perda de massa e ao aumento de 20,11°C da temperatura de início da degradação observados para este sistema.

Ressalta-se que Dornelas e colaboradores (2011), através de estudos de intercalação da PVP K-30 na estrutura lamelar da MMTNa, obtiveram um sistema polimérico nanoestruturado com perda de massa de 25,35% p/p, que evidencia um ganho de estabilidade térmica menor do que o observado para o nanocompósito esfoliado PVP:MMTNa.

Por meio das análises de ATG, foi possível elucidar a formação de um nanomaterial com elevada estabilidade térmica, favorecendo o ganho de resistência térmica da PVP mais evidente do que reportado na literatura.

4.2.1.2.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

As curvas de distribuição de domínios de T_1H do nanocompósito polimérico PVP:MMTNa (1:2; 18 h), sua respectiva mistura física e materiais de partida, se encontram presentes na Figura 26. A Tabela 11 mostra os valores de tempos de relaxação médios das amostras avaliadas por RMN de baixo campo.

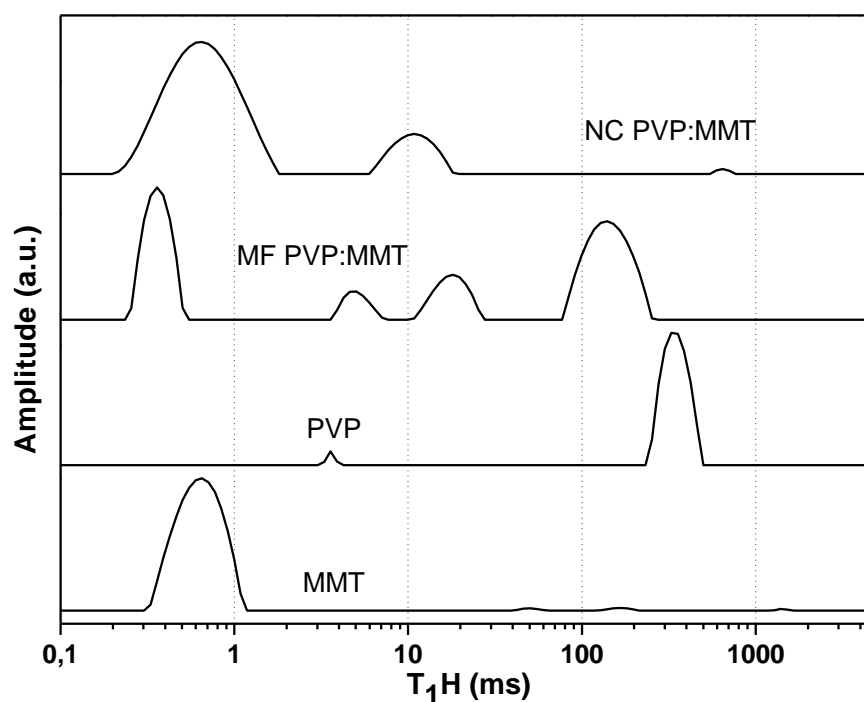


Figura 26. Curvas de distribuição de domínios obtidas por RMN de baixo campo do nanocompósito polimérico esfoliado PVP:MMTNa (1:2; 18 h), mistura física (1:2) e substâncias isoladas.

Tabela 11. Valores de T_1H obtidos por RMN H^1 de baixo campo para o nanocompósito PVP:MMTNa, PVP, MMTNa e sua respectiva mistura física

Amostras	T_1H (ms)
PVP	327,6
MMTNa	0,6
MF PVP:MMTNa	46,2
NC PVP:MMTNa	0,9

De acordo com os dados descritos na Tabela 11, verifica-se que, conforme esperado, a MMTNa demonstrou um valor baixo de tempo de relaxação, que se deve aos grupos hidroxilas presentes em sua superfície (KRZACZKOWSKA *et al.*, 2010). O alto valor de T_1H encontrado para a PVP se justifica pela alta massa molar e interações intermoleculares características de polímeros.

A partir da Figura 26, observa-se que a curva de distribuição da PVP apresenta dois domínios de mobilidades diferentes, devido à heterogeneidade deste

material. O menor valor de T_1H se refere à região de alta mobilidade que indica a presença de H_2O , tendo em vista a alta higroscopicidade deste polímero. O segundo domínio representa uma região rígida com menor flexibilidade a nível molecular.

O perfil de curvas de distribuição obtido para a mistura física demonstra o aparecimento de 4 domínios de mobilidades diferentes. O valor mais baixo de tempo de relaxação se refere ao domínio da MMTNa, que se encontra deslocado, indicando a interação entre polímero e argila. O segundo domínio, localizado na região de alta liberdade molecular, está relacionado à presença de H_2O . Em relação ao terceiro domínio, é possível sugerir que, a PVP (K30) atuou como agente plastificante, já que se trata de um polímero de massa molar não muito alta. Dessa forma, a PVP pode contribuir para a esfoliação parcial evidenciada para a mistura de componentes, devido à dispersão da MMTNa na cadeia polimérica favorecida pela presença de H_2O . Na quarta curva de domínios, verifica-se o deslocamento da curva de distribuição característica da PVP, que confirma a interação entre a MMTNa e a matriz polimérica (KRZACZKOWSKA *et al.*, 2010).

Na curva de distribuição do nanocompósito PVP:MMTNa, constata-se o alargamento substancial do domínio característico da MMTNa, sugerindo a obtenção de um sistema com alto grau de esfoliação. Somado a isso, o surgimento de um novo domínio representa a curva de distribuição referente à esfoliação do silicato. O valor determinado para o parâmetro T_1H do nanocompósito revela um aumento da mobilidade molecular nas cadeias poliméricas gerado mediante a interação entre as lamelas da argila e a PVP (KRZACZKOWSKA *et al.*, 2010; ALMEIDA *et al.*, 2012; PASSOS *et al.*, 2012). O deslocamento das curvas de domínios para tempos de relaxação menores constitui uma evidência de esfoliação da MMTNa.

De acordo com os dados encontrados a partir da análise de RMN, confirma-se a formação de um sistema com elevado grau de esfoliação, que pode ser direcionado à obtenção de nanoexcipientes voltados para a liberação controlada de fármacos (MOTTA, 2010; MONTEIRO *et al.*, 2013), e nanobiomateriais de diferentes aplicações em âmbito farmacêutico (SONAWANE, SZOKA & VERKMAN, 2003; McBAIN *et al.*, 2007; XIA *et al.*, 2009). Os resultados obtidos revelam que a técnica de RMN se mostrou mais conclusiva que a análise de DRX.

4.2.1.3 NANOCOMPÓSITOS ESFOLIADOS EC:VS4

4.2.1.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os padrões de DRX gerados para os nanocompósitos poliméricos esfoliados EC:VS4 e mistura física estão ilustrados na Figura 27.

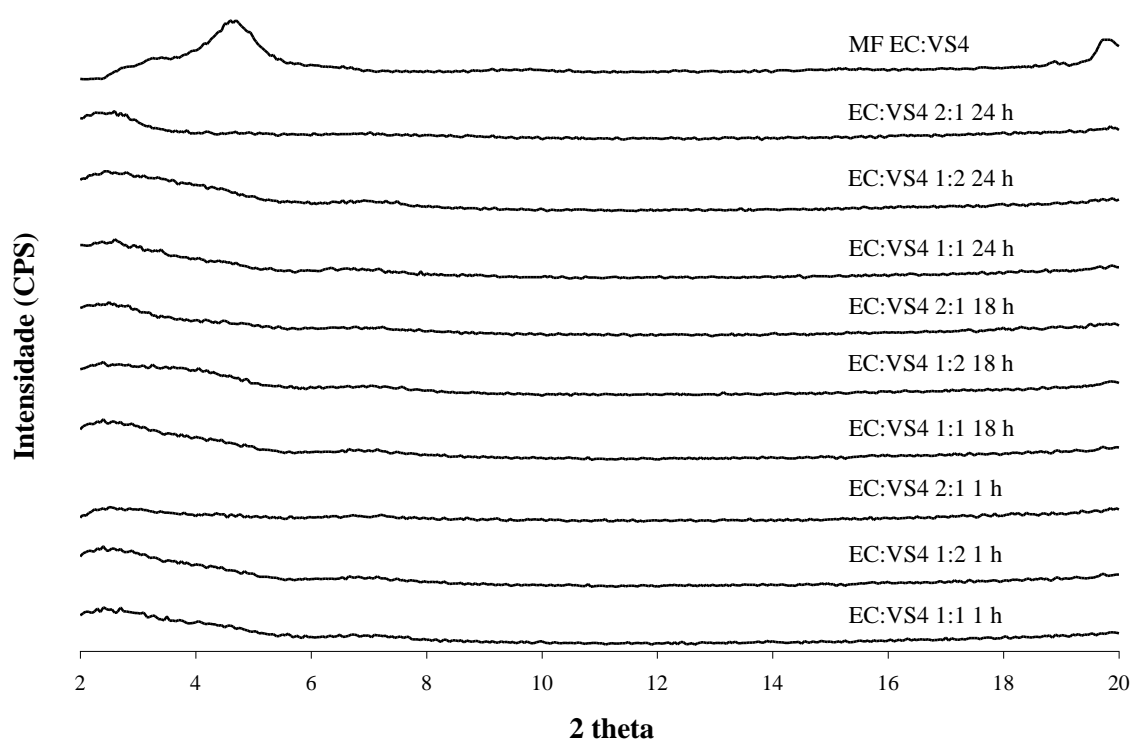


Figura 27. Padrões de DRX da mistura física (MF) e dos nanocompósitos poliméricos esfoliados EC:VS4 em diferentes proporções e tempos reacionais.

Em consonância com os resultados obtidos por Rodrigues (2010), no presente estudo também pôde-se verificar o desaparecimento dos picos característicos da VS4, representando uma forte indicação de esfoliação do silicato após a incorporação da EC. Além disso, analisando-se o padrão de difração da mistura física EC:VS4, constata-se a manutenção do pico característico ao silicato lamelar, indicando a ausência de qualquer interação entre a VS4 e a matriz polimérica. A partir da análise comparativa entre os dados encontrados para os sistemas EC:VS4 e a mistura física, comprova-se o sucesso e a reprodutibilidade da metodologia proposta por Rodrigues (2010) em estudos anteriores.

Dentre todas as amostras avaliadas, a proporção 1:1 e o tempo reacional de 18 horas foram obtidas como as melhores condições experimentais, pelo fato de ser um tempo intermediário entre 1 e 24 h, e devido ao completo desaparecimento do pico de difração característico da VS4, sugerindo-se um alto grau de esfoliação do silicato. Tais resultados corroboram os dados observados por Rodrigues (2010), que encontrou nas mesmas condições (1:1; 18 h) o melhor ponto experimental. Diante disso, a caracterização através das demais técnicas foi realizada para tal nanocompósito.

4.2.1.3.2 INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

De acordo com os padrões de IV (Figura 28), constata-se as principais bandas de absorção da EC, VS4, mistura física e nanocompósito EC:VS4. Nas Tabelas 12 e 13 estão dispostas as bandas referentes à EC e VS4, respectivamente.

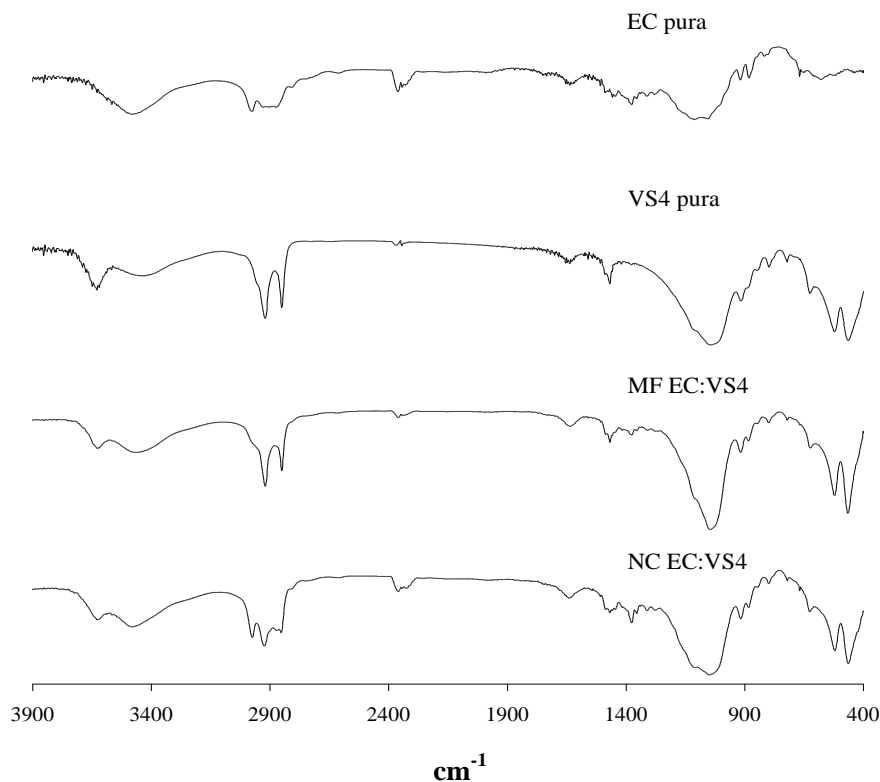


Figura 28. Padrões de IV-TF da EC, VS4, mistura física (1:1) e do nanocompósito polimérico esfoliado EC:VS4 (1:1; 18 h).

Tabela 12. Atribuições prováveis dos grupos funcionais do polímero EC dos modos vibracionais IV correspondentes (BARREIRO-IGLESIAS *et al.*, 2005; DESAI, ALEXANDER & RIGA, 2006; SARAVANAN & ANUPAMA, 2011)

Número de Onda (cm ⁻¹)	Modo Vibracional / Grupo Funcional
3500	Estiramento OH
2997 2886	Estiramento do grupo alquil
1375	Vibrações do complexo CH ₃
1450	Pequenas bandas referentes às vibrações do complexo CH ₃
1100	Estiramento COC do éter cíclico

Tabela 13. Atribuições prováveis dos grupos funcionais do silicato VS4 dos modos vibracionais IV correspondentes (DORNELAS *et al.*, 2008; RODRIGUES, 2010)

Número de Onda (cm ⁻¹)	Modo Vibracional / Grupo Funcional
3655	Deformação axial de OH estrutural
2926 2852	Estiramento da cadeia alquílica C18
1049	Estiramento Si-O-Si
526	Vibração do tipo angular da OH do sítio octaédrico

A partir da análise comparativa entre os padrões da mistura física e do nanocompósito, evidenciam-se alterações nos perfis dos materiais de partida, que corroboram os resultados encontrados a partir da análise de DRX, confirmando a formação de um novo material.

Analisando-se os perfis de IV (Figura 28), não se observa qualquer deslocamento significativo de bandas características para o novo sistema desenvolvido, em comparação aos padrões das substâncias isoladas. No entanto, verifica-se a diminuição da intensidade das bandas de absorção da EC, e que o nanocompósito apresenta uma combinação de sinais do polímero e da organoargila,

evidenciando a presença do polímero nas lamelas do silicato lamelar. Somado a isso, a prevalência da vibração –CO axial da EC, em aproximadamente 1050 cm^{-1} , ratifica a interação entre as duas substâncias. Entretanto, a sobreposição desta banda de absorção ao modo de estiramento Si-O-Si da argila organofílica, em torno de 1049 cm^{-1} , indica que a técnica não se mostra efetiva para elucidar a formação do novo sistema nanoestruturado, devido à associação de bandas da EC e da VS4 (RODRIGUES, 2010).

4.2.1.3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As curvas de decomposição térmica do nanocompósito esfoliado EC:VS4 (1:1; 18 h), da mistura física e dos materiais de partida estão ilustradas na Figura 29, como forma de elucidação da formação do nanomaterial polimérico.

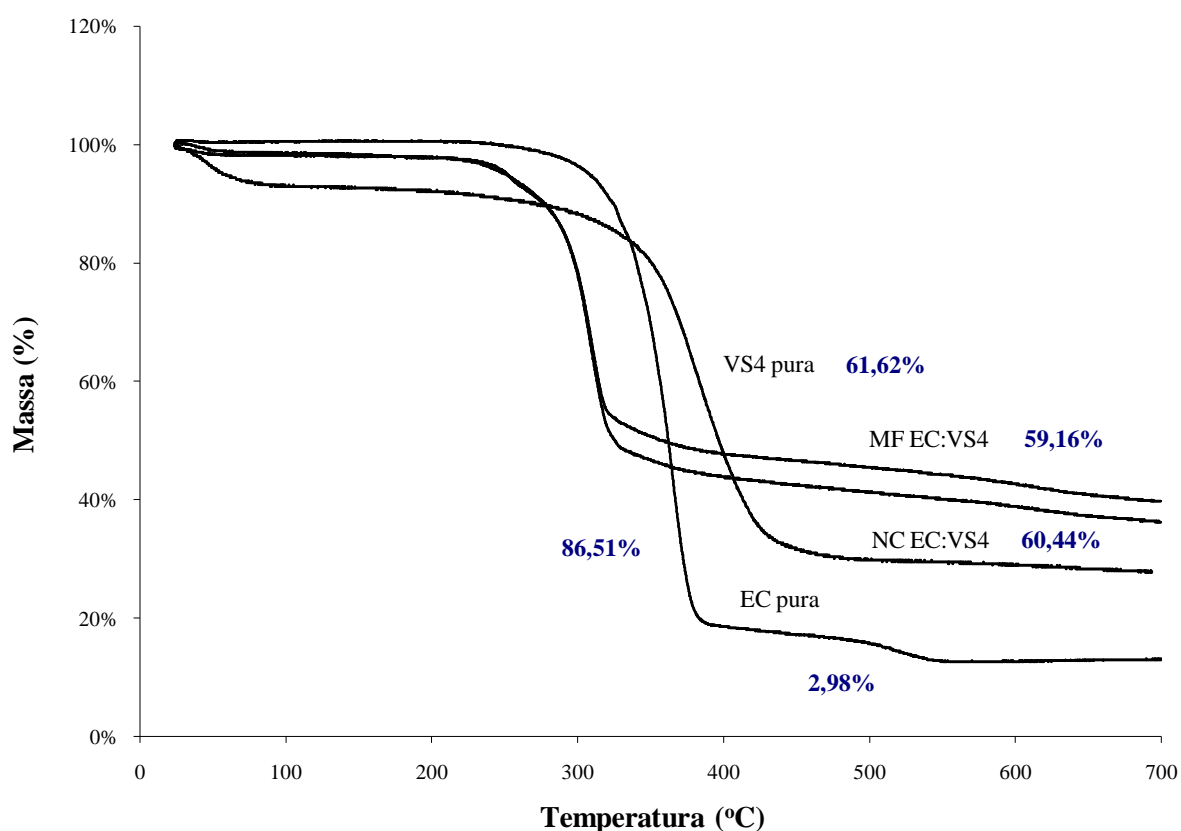


Figura 29. Curvas de ATG das substâncias isoladas, da mistura física (1:1) e do nanocompósito polimérico esfoliado EC:VS4 (1:1; 18 h).

O padrão de degradação térmica da organoargila VS4 demonstra somente um evento térmico detectado em aproximadamente 353,15°C, que está relacionado à decomposição do modificador orgânico (ALMEIDA *et al.*, 2012) e envolve uma perda total de massa de 61,62% p/p. Na curva de ATG da EC, evidencia-se um padrão de decomposição com dois estágios de perda de massa que se referem às etapas inicial e final de degradação do polímero. O primeiro estágio ocorre em torno de 340,37°C e representa uma perda percentual de massa de 86,51% p/p, indicativa da baixa estabilidade térmica da EC. O segundo evento térmico observado em 348,09°C está associado à degradação final do polímero, que envolve a perda de massa de 2,98% p/p (LAI, PITT & CRAIG, 2010; LOMAKIN *et al.*, 2011). A partir da curva de decomposição térmica da mistura física, verifica-se um único evento de degradação localizado próximo a 287,55°C, que corresponde à perda percentual de massa de 59,16% p/p. Avaliando-se o perfil de ATG do nanocompósito EC:VS4, constata-se somente um estágio de degradação que ocorre em aproximadamente 290,20°C, onde se observa uma perda percentual de massa em torno de 60,44% p/p.

De acordo com a curva representativa da decomposição térmica do nanocompósito polimérico, revela-se o nítido melhoramento da estabilidade térmica da EC após a adição do silicato lamelar, refletindo-se na redução de 29,05% p/p da perda de massa em relação ao padrão do polímero isolado. Apesar disso, observa-se uma diminuição da *Tonset* (50,17°C), indicando a redução da resistência térmica da matriz polimérica após a incorporação de VS4. O mesmo ocorre para a mistura de componentes, onde se pôde constatar uma diminuição de 52,82°C da temperatura inicial de degradação, quando comparada a EC pura.

A partir da análise comparativa entre os eventos de degradação da mistura física e do nanocompósito EC:VS4, observa-se o mesmo perfil de decomposição térmica, indicando que a metodologia adotada para a formação do nanocompósito esfoliado não surtiu diferenças substanciais da simples mistura entre as substâncias. Apesar do ligeiro aumento da *Tonset* (2,65°C) observado para o novo sistema polimérico, verifica-se que o mesmo apresenta um percentual de perda de massa ligeiramente maior (1,28 % p/p) do que o apresentado pela mistura física.

Diante dos resultados obtidos, é possível afirmar que a introdução da VS4 pré-tratada nas cadeias poliméricas favoreceu o ligeiro aumento da estabilidade térmica da EC, mas, por outro lado, contribuiu para a diminuição de sua resistência térmica. Neste sentido, entende-se que a formação do nanocompósito polimérico EC:VS4 não resultou no incremento das propriedades térmicas da matriz polimérica.

4.2.1.3.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

A Figura 30 ilustra as curvas de distribuição de domínios de T_1H do nanocompósito polimérico EC:VS4 (1:1; 18 h), mistura física e substâncias puras. Na Tabela 14 estão descritos os valores de T_1H das amostras avaliadas por RMN de baixo campo.

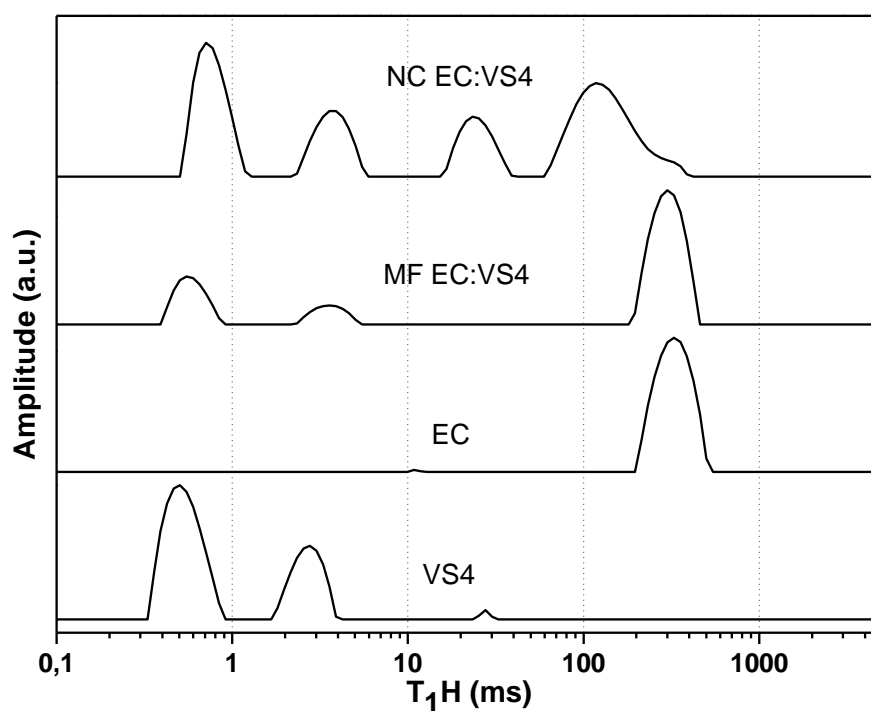


Figura 30. Curvas de distribuição de domínios obtidas por RMN de baixo campo do nanocompósito polimérico esfoliado EC:VS4 (1:1; 18 h), mistura física (1:1) e substâncias isoladas.

Tabela 14. Valores de T_1H obtidos por RMN H^1 de baixo campo para o nanocompósito EC:VS4, EC, VS4 e sua respectiva mistura física

Amostras	T_1H (ms)
EC	321,1
VS4	0,7
MF EC:VS4	193,8
NC EC:VS4	21,4

De acordo com a curva de distribuição da VS4 (Figura 30), observam-se dois domínios de mobilidades moleculares diferentes, que se referem ao silicato lamelar e ao modificador orgânico utilizado no processo de organofilização da Viscogel[®] (*Bis (Hydrogenated Tallow Alkyl) Dimethyl Ammonium (BHTADMA)*) (MORRISON & BOYD, 2009). Analisando-se a Tabela 14, é possível constatar que a VS4 apresentou um valor de tempo de relaxação baixo, revelando sua alta mobilidade a nível molecular, devido à presença de hidroxilas superficiais que favorecem a absorção de H_2O (MONTEIRO *et al.*, 2013). A partir do padrão de relaxação da EC, evidencia-se um perfil característico de polímeros, com alto valor de T_1H e baixa liberdade molecular, que se explica pela alta massa molar e cristalinidade da EC.

Na curva de distribuição de domínios da mistura física EC:VS4, verifica-se a prevalência dos domínios característicos ao silicato e ao polímero, sem qualquer indício de alteração que sugerisse a interação entre as duas substâncias. A ausência de deslocamento ou alargamento das curvas de domínios referentes aos componentes da mistura, ou ainda, do surgimento de novos domínios, indicam que não houve interação entre a VS4 e a matriz polimérica (PASSOS *et al.*, 2012). Somado a isso, o alto valor determinado para o parâmetro T_1H da mistura física (Tabela 14) revela a baixa interação entre argila e polímero, tendo em vista a baixa mobilidade molecular (MONTEIRO *et al.*, 2013).

Por outro lado, é possível detectar a partir da curva de distribuição do nanocompósito EC:VS4, o alargamento do domínio que representa a EC e o aparecimento de um novo domínio, evidenciando a predominância de um material

com elevado grau de esfoliação (ALMEIDA *et al.*, 2012; PASSOS *et al.*, 2012). Além disso, observa-se o potencial deslocamento do domínio que era organizado, devido à cristalinidade da EC, para tempos de relaxação menores, indicando que houve interação e alteração na organização do polímero. Diante do exposto, diz-se que a cadeia polimérica se encontra em torno da VS4, que se deve à presença de metais constituintes do silicato lamelar, resultando na diminuição do valor médio de T_1H , que confirma a esfoliação da VS4.

Esses resultados corroboram os dados obtidos por meio da análise de DRX, em que se comprovou o sucesso do método adotado para a formação dos nanocompósitos esfoliados, mediante a obtenção de um sistema polimérico EC:VS4 predominantemente esfoliado.

4.2.1.4 NANOCOMPÓSITOS ESFOLIADOS PQH:VS4

Os padrões de difração da mistura física e dos sistemas poliméricos PQH:VS4 estão presentes na Figura 31, e seus respectivos valores de espaçamento basal se encontram descritos na Tabela 15.

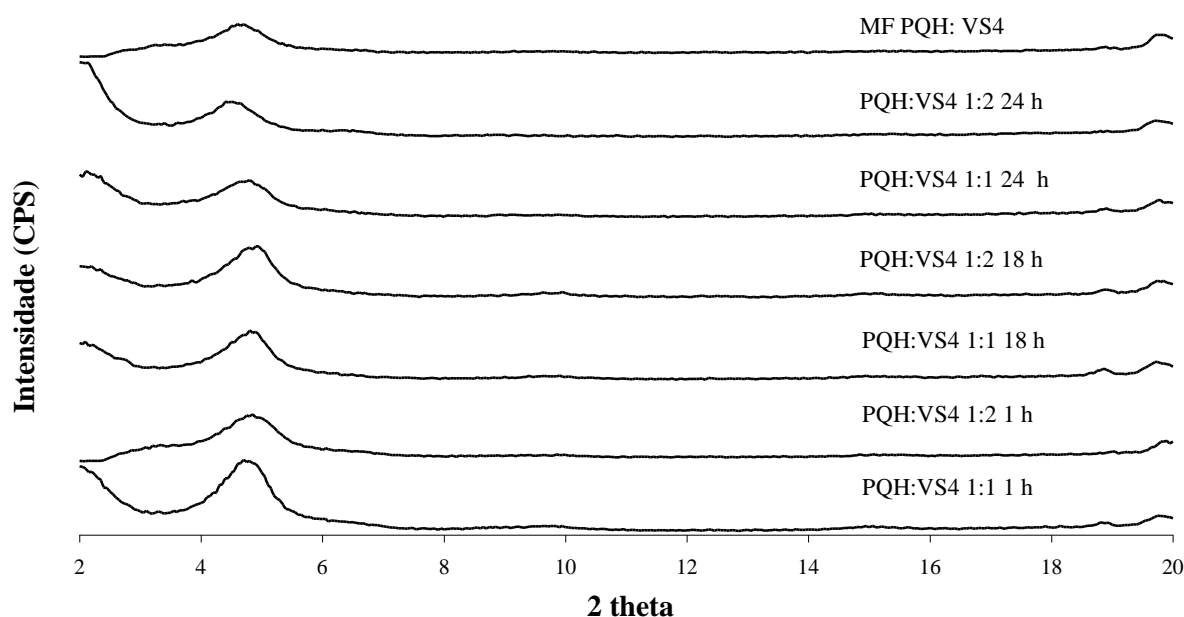


Figura 31. Padrões de DRX da mistura física (MF) e dos nanocompósitos poliméricos PQH:VS4, nas proporções 1:1 e 1:2 e em diferentes tempos reacionais.

De acordo com os resultados de DRX, verifica-se o deslocamento lamelar à direita do ângulo 2θ e a diminuição da intensidade do pico característico da VS4 para todas as condições experimentais, quando comparado ao padrão de difração do silicato, que indica a diminuição dos valores de espaçamento basal (Tabela 15). Isso sugere que, houve uma alteração da conformação dos íons alquilamônios no interior das lamelas da argila, que contribuiu para a conformação de menor espaçamento basal (RAY & OKAMOTO, 2003).

Somado a isso, é importante enfatizar que somente as proporções 1:1 e 1:2 resultaram na formação de um material sólido, que sugerisse algum indício de modificação. Nos padrões de DRX dos sistemas poliméricos avaliados, observa-se uma intensidade de pico em torno de $4,82^\circ$ e um valor médio de $18,35 \text{ \AA}$, que corresponde à diminuição de $2,44 \text{ \AA}$ do espaçamento basal em relação à VS4 pura ($20,79 \text{ \AA}$).

Tabela 15. Valores de espaçamento basal da VS4, mistura física (MF) e dos nanocompósitos poliméricos esfoliados PQH:VS4 (100%; 15 min) nas proporções 1:1 e 1:2 e em diferentes tempos reacionais

Amostra	2θ ($^\circ$)	Espaçamento Basal (\AA)
VS4	4,25	20,79
MF PQH:VS4	2,3	19,21
PQH:VS4 1:1; 1 h	2,35	18,80
PQH:VS4 1:1; 18 h	2,4	18,41
PQH:VS4 1:1; 24 h	2,4	18,41
PQH:VS4 1:2; 1 h	2,42	18,22
PQH:VS4 1:2; 18 h	2,45	18,03
PQH:VS4 1:2; 24 h	2,25	19,63

Como o trabalho objetivou a obtenção de nanocompósitos poliméricos esfoliados, os materiais PQH:VS4 não foram direcionados às demais técnicas de caracterização, devido à redução do espaçamento basal e nenhuma evidência de esfoliação.

4.2.1.5 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS SELECIONADAS A PARTIR DOS ESTUDOS DE PROPORÇÃO POLÍMERO:ARGILA

A Tabela 16 estabelece as melhores condições experimentais encontradas através dos estudos de esfoliação, que consistiu no pré-tratamento dos silicatos lamelares mediante a aplicação de energia ultrasônica de alta intensidade, seguido da adição polimérica utilizando as proporções 1:1, 1:2 e 2:1.

Tabela 16. Condições experimentais e resultados obtidos a partir dos estudos de esfoliação mediante a submissão de energia ultrasônica e posterior incorporação polimérica através de proporções

Nanocompósito Polimérico	Parâmetros	Resultados das Análises de Caracterização			
		DRX	IV-TF	ATG	RMN
PQH:MMTNa	*2:1 **24	Indícios de esfoliação	Bandas de absorção do polímero e silicato menos intensas e deslocadas no padrão do nanocompósito	Potencial resistência térmica	Sistema misto com predominância de esfoliação e presença de aglomerados de argila inalterada
PVP:MMTNa	*1:2 **18	Indícios de esfoliação	Bandas de absorção do polímero e silicato menos intensas e pouco definidas no padrão do nanocompósito	Elevada resistência térmica	Sistema misto predominantemente esfoliado
EC:VS4	*1:1 **18	Indícios de esfoliação	Diminuição da intensidade das bandas características do polímero e do silicato no padrão do nanocompósito	Diminuição da resistência térmica	Sistema misto predominantemente esfoliado
PQH:VS4	-	Ausência de alteração	-	-	-

* Proporção polímero:argila (g)

** Tempo reacional (h)

A partir da incorporação de PQH e PVP, constatou-se a esfoliação completa das lamelas da argila hidrofílica, confirmando o sucesso do método adotado para a formação de nanocompósitos poliméricos esfoliados. Após a análise criteriosa dos sistemas poliméricos mediante a combinação de diferentes técnicas de caracterização, revelou-se o alto grau de esfoliação e elevada resistência térmica dos nanocompósitos PQH:MMTNa e PVP:MMTNa, nas proporções 2:1 e 1:2, utilizando-se os tempos reacionais de 24 e 18 horas, respectivamente. Além disso, o deslocamento e a diminuição da intensidade das bandas de absorção características do polímero e do silicato para ambos os nanocompósitos, sugerem a formação de novos materiais nanoestruturados. A inserção combinada de EC e MMTNa não foi avaliada no estudo em questão tendo em vista o caráter altamente hidrofóbico da EC, que inviabiliza sua incorporação na argila hidrofílica.

Os dados encontrados para o nanocompósito PVP:MMTNa revelaram a obtenção de um sistema predominantemente esfoliado, evidenciando que a incorporação de PVP pôde contribuir mais efetivamente para a esfoliação da MMTNa do que para a VS4, observada em estudos anteriores desenvolvidos por Rodrigues (2010).

A adição polimérica de PQH não foi suficiente para promover a desorganização estrutural da argila organofílica (VS4), resultando no empacotamento dos íons alquilamônios e ausência de qualquer indício de alteração. Por outro lado, após a inserção de EC nas camadas da VS4, utilizando a proporção 1:1 e tempo reacional de 18 horas, observou-se a formação de um novo material nanoestruturado esfoliado. De acordo com as análises de caracterização, evidenciou-se a diminuição da resistência térmica do sistema polimérico desenvolvido. A diminuição da intensidade das bandas de absorção de infravermelho referentes ao polímero e a organoargila, e o próprio aparecimento destes sinais, sugerem a presença da EC nas camadas do silicato lamelar.

4.2.2 ESTUDOS DE INCORPORAÇÃO DE BAIXAS CONCENTRAÇÕES DE NANOCARGA

4.2.2.1 MEMBRANAS POLIMÉRICAS PQH:MMTNa

A primeira membrana polimérica avaliada a partir dos estudos de incorporação de baixa concentração de nanocarga foi a resultante da adição de PQH ao sistema de MMTNa pré-tratada a 20% de amplitude de energia ultrasônica de alta intensidade durante 30 minutos de exposição.

De acordo com os dados encontrados, observou-se que nenhuma condição experimental pôde resultar na formação de um material sólido, que indicasse alguma modificação ou pudesse ser avaliado mediante a análise de DRX.

4.2.2.2 MEMBRANAS POLIMÉRICAS PVP:MMTNa

4.2.2.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Na Figura 32 estão ilustrados os padrões de DRX da mistura física e das membranas poliméricas PVP:MMTNa, desenvolvidas mediante a incorporação de nanocarga.

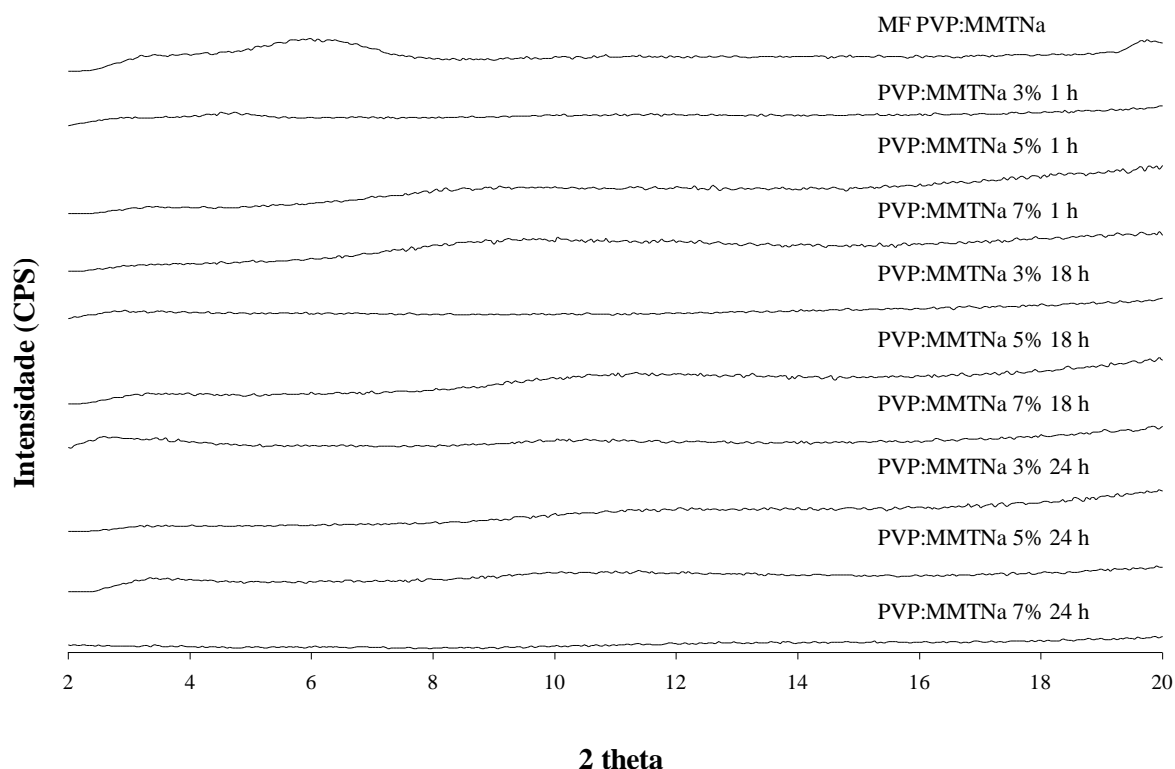


Figura 32. Padrões de DRX da mistura física (MF) e das membranas poliméricas PVP:MMTNa, em diferentes percentuais e tempos reacionais.

Analisando-se os perfis de difração (Figura 32), é possível verificar o desaparecimento dos picos característicos da MMTNa para todos os sistemas poliméricos avaliados, sugerindo-se um alto grau de esfoliação da nanocarga após a incorporação da PVP (RAMASUNDARAM *et al.*, 2008; SZCZERBA *et al.*, 2010; KODGIRE *et al.*, 2001; ZABSKA *et al.*, 2011).

De acordo com o padrão da análise de DRX da mistura física, observa-se a prevalência do pico referente à argila hidrofílica e sua baixa interação com as cadeias da PVP, evidenciando-se uma intensidade de pico em torno de $6,0^\circ$ e espaçamento basal de $14,73 \text{ \AA}$, que corresponde a $0,92 \text{ \AA}$ de aumento comparado ao padrão da MMTNa pura ($13,81 \text{ \AA}$). A partir da avaliação comparativa entre os resultados obtidos para as membranas PVP:MMTNa e a mistura dos componentes, processada nas mesmas condições experimentais mas sem exposição à energia ultrasônica e tempo reacional, confirma-se o sucesso do método adotado para o desenvolvimento das membranas poliméricas de nanocompósitos.

Dentre as amostras avaliadas, destacam-se o percentual de 7% de nanocarga e o tempo reacional de 24 horas como as melhores condições encontradas, devido ao total desaparecimento do pico de difração característico da MMTNa. Avaliando-se o sistema PVP:MMTNa 7%; 24 h, é possível sugerir a desagregação dos aglomerados (tactóides) da nanocarga, e, conseqüentemente, a obtenção de um material nanoestruturado com alto grau de esfoliação (LEW, MURPHY & McNALLY, 2004; ARICÒ *et al.*, 2005; RAMASUNDARAM *et al.*, 2008). Dessa forma, as demais técnicas de caracterização foram realizadas a partir desta membrana polimérica.

Os resultados encontrados corroboram os dados da literatura, que relatam a potencial capacidade de esfoliação da MMTNa quando incorporada à matriz polimérica da PVP, devido à alta compatibilidade entre as duas substâncias (KOO *et al.*, 2003; BLUM & EBERL, 2004; JIANZHONG *et al.*, 2007; SZCZERBA *et al.*, 2010; PATEL *et al.*, 2011; ZABSKA *et al.*, 2011). Estudos anteriores desenvolvidos por Koo e colaboradores (2003), elucidaram a diminuição gradual do espaçamento entre as lamelas da MMTNa com o aumento de sua concentração no sistema. Tal afirmação se explica pelo fato de que o método adotado por Koo e colaboradores (2003) conduziu à formação de nanocompósitos poliméricos com indícios de esfoliação em concentrações de até 15% p/p de nanocarga, e concentrações maiores resultaram na obtenção de nanocompósitos intercalados PVP:MMTNa. O mesmo foi observado por Zabska e colaboradores (2011), que através da aplicação de energia ultrasônica durante 30 minutos, antes e após a inserção do polímero, e utilizando 5, 10, 15 e 20% p/p de MMTNa, verificaram a produção de membranas poliméricas PVP:MMTNa com sinais de esfoliação mais evidentes em menores concentrações de nanocarga.

Diante do exposto, constata-se que a metodologia proposta pelo presente trabalho contribuiu para o maior grau de esfoliação da nanocarga em relação aos estudos reportados na literatura, confirmado pelo desaparecimento total do sinal de difração característico da MMTNa para todas as amostras examinadas, empregando-se um procedimento mais simples e menor quantidade de nanocarga (3,5 e 7%).

4.2.2.2 INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

As melhores condições experimentais obtidas mediante os estudos de incorporação de nanocarga foram caracterizadas adicionalmente pela combinação de diferentes técnicas como IV-TF, ATG, RMN e MEV, visando suportar os resultados encontrados através da análise de DRX.

A partir dos padrões de IV dispostos na Figura 33, evidenciam-se as bandas referentes à PVP, MMTNa, mistura física e membrana polimérica PVP:MMTNa. Nas Tabelas 10 e 7 estão listadas, respectivamente, as principais atribuições das bandas de absorção da PVP e da MMTNa.

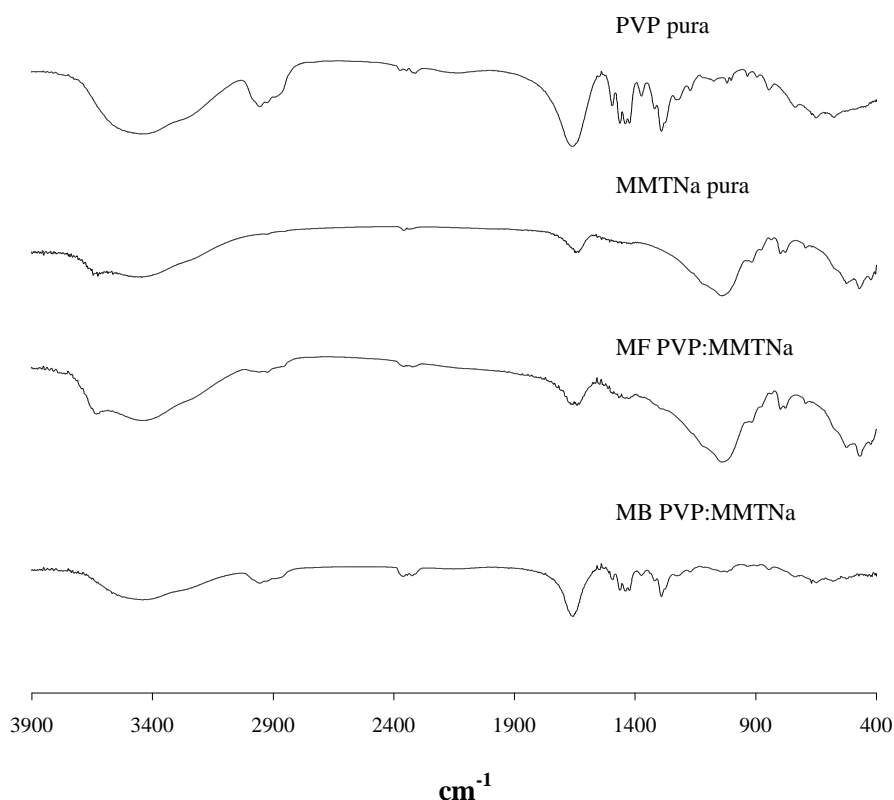


Figura 33. Padrões de IV-TF da PVP, MMTNa, mistura física (MF) e da membrana polimérica PVP:MMTNa (7%; 24 h).

De acordo com os perfis de absorção de infravermelho, é possível constatar que todas as amostras apresentam uma banda larga e intensa, localizada próximo a 3500 cm⁻¹, característica da presença de água (KOO *et al.*, 2003). Além disso, tanto

na mistura dos componentes PVP e MMTNa, quanto na membrana polimérica, identificam-se, nitidamente, as bandas características da PVP, sugerindo a presença do polímero na constituição do novo material.

Por outro lado, verifica-se no padrão de IV da membrana que a interação das cadeias poliméricas com o interior das lamelas da nanocarga reflete-se na diminuição substancial da intensidade e ligeiro deslocamento das principais bandas de absorção da PVP, quando comparado à substância isolada. Neste sentido, revela-se o evidente deslocamento da banda referente à absorção do grupo carbonil da PVP (1685 cm^{-1}) para 1720 cm^{-1} , que se deve, provavelmente, à interação do tipo ligação de Hidrogênio entre a banda de absorção C=O da PVP e o modo de estiramento –OH da superfície da MMTNa (KOO *et al.*, 2003). Essa forte interação é responsável pela alta compatibilidade entre a PVP e a nanocarga e, possivelmente, pela esfoliação das lamelas deste silicato (KOO *et al.*, 2003; PATEL *et al.*, 2011). Somado a isso, constata-se o desaparecimento das bandas de absorção da MMTNa referentes à associação de Al-O e Si-O (624 cm^{-1}) fora do plano e Al-O-Si (524 cm^{-1}), e dos sinais que correspondem às bandas de vibração de flexão Al-Al-OH (915 cm^{-1}), Al-Fe-OH (875 cm^{-1}) e Al-Mg-OH (836 cm^{-1}) (Tabela 7), constituindo uma forte evidência da formação do novo sistema polimérico.

Observa-se que, as principais bandas características do silicato lamelar ainda se encontram presentes e bem definidas no perfil da mistura física, elucidando o sucesso da metodologia proposta para a obtenção de membranas de nanocompósitos poliméricos.

A partir da análise comparativa entre os dados gerados e os resultados relatados nos estudos de esfoliação por meio de proporções PVP:MMTNa (seção 4.2.1.2.2), evidencia-se que a incorporação de baixas concentrações de MMTNa pôde contribuir de forma consistente para o desenvolvimento de um novo material nanoestruturado, corroborando os resultados obtidos através da análise de DRX.

4.2.2.2.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As curvas de decomposição térmica da membrana polimérica PVP:MMTNa (7%; 24 h), mistura física e materiais de partida estão ilustradas na Figura 34.

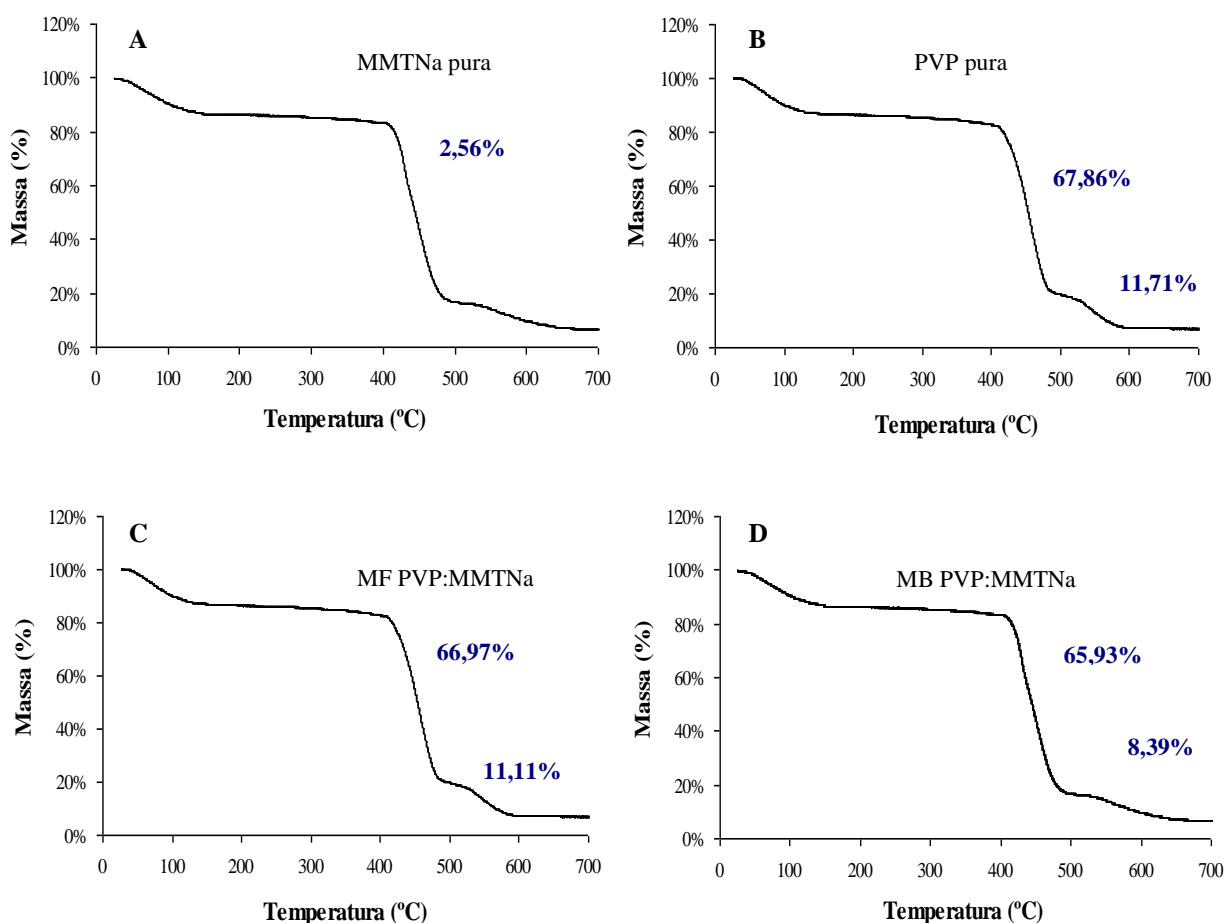


Figura 34. Curvas de ATG da (A) MMTNa, (B) PVP, (C) mistura física (MF) e (D) membrana polimérica PVP:MMTNa (7%; 24 h).

O padrão da membrana de PVP evidencia dois estágios de decomposição térmica, que se referem à temperatura inicial de degradação (420,34°C) e a temperatura de degradação máxima (568,96°C), além do evento térmico atribuído à perda de água da amostra (110°C) devido à alta higroscopicidade da PVP (HSIAO & HUANG, 2005). O primeiro evento de degradação do polímero corresponde à perda percentual de massa de 67,86% p/p. O resíduo de perda de massa (11,71% p/p) detectado na curva de decomposição da membrana de PVP está relacionado, provavelmente, à presença de determinados aditivos, pois era esperado que toda

massa de PVP estivesse totalmente degradada nesta faixa de temperatura (HSIAO & HUANG, 2005; DORNELAS *et al.*, 2008; ZABSKA *et al.*, 2011). O perfil de ATG da membrana processada com a mistura física revela uma perda percentual de massa de 66,97% p/p localizada próximo a 422,51°C, e outra perda de 11,11% p/p, equivalente à degradação final do polímero, observada em torno de 522,92°C. Na curva representativa da decomposição térmica da membrana polimérica PVP:MMTNa, verificam-se dois eventos de degradação que ocorrem em aproximadamente 419,01°C e 672,04°C, representando 65,93% e 8,39% p/p de perda percentual de massa, respectivamente.

A partir da análise dos eventos térmicos, constata-se a ligeira diminuição da resistência térmica da matriz polimérica após a incorporação da nanocarga, traduzida na redução de 1,33°C da temperatura de degradação inicial (*Tonset*) do sistema desenvolvido, em relação à PVP pura. A comparação entre as curvas de ATG da mistura física e da membrana, também se reflete na ligeira diminuição da *Tonset* (3,5°C) e, conseqüentemente, da estabilidade térmica do sistema PVP:MMTNa. Por outro lado, evidencia-se o potencial aumento da temperatura máxima de degradação (103,08°C) em relação ao polímero puro. Somado a isso, é possível detectar a redução da perda percentual de massa do sistema nanoestruturado, quando comparado aos padrões do polímero isolado e da mistura dos componentes, para os dois eventos de decomposição térmica, que sugere o ganho de resistência térmica do novo material desenvolvido.

Analisando-se os resultados obtidos a partir dos estudos de esfoliação mediante proporções polímero:argila (seção 4.2.1.2.3), observa-se uma diminuição de 13,24°C da temperatura de início de degradação térmica para a membrana polimérica comparada ao padrão do nanocompósito esfoliado PVP:MMTNa (1:2; 18 h), para o qual se constatou uma perda de massa de 17,38% em torno de 432,25°C. Os dados relatados indicam que maiores concentrações de material inorgânico são capazes de favorecer os efeitos de isolamento e blindagem térmica e, conseqüentemente, o ganho de estabilidade térmica da matriz da PVP.

Ressalta-se, ainda, que Koo e colaboradores (2003), a partir da técnica de preparo por moinhos de bolas, evidenciaram a formação de membranas de

nanocompósitos PVP:MMTNa com menor ganho de estabilidade térmica, em comparação ao resultado encontrado no presente trabalho. Somado a isso, estudos desenvolvidos por Zabska e colaboradores (2011), visando à produção de membranas de nanocompósitos esfoliados mediante a técnica de solução, e pré-tratamento através de agitação vigorosa (2 horas) e submissão de energia ultrasônica (30 minutos), constataram a diminuição da resistência térmica da matriz da PVP após a inserção de baixas concentrações de MMTNa (5 e 10%). Tais resultados ressaltam a rapidez, simplicidade e eficiência do método empregado no estudo em questão para a preparação de nanossistemas esfoliados.

O presente estudo permite corroborar e suportar os dados reportados na literatura, expressando o potencial aumento da estabilidade térmica da PVP após a inserção de alta quantidade de MMTNa (KOO *et al.*, 2003; PATEL *et al.*, 2011; ZABSKA *et al.*, 2011). Diante do exposto, a metodologia proposta para a formação do nanocompósito PVP:MMTNa (1:2; 18 h) (seção 4.2.1.2.3) mostrou-se mais apropriada para a obtenção de um novo sistema polimérico com elevada resistência térmica.

4.2.2.2.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

As curvas de distribuição de domínios de T_1H da membrana polimérica PVP:MMTNa, mistura física e substâncias isoladas estão dispostas na Figura 35. A Tabela 17 elenca os valores de T_1H das amostras analisadas por RMN de baixo campo.

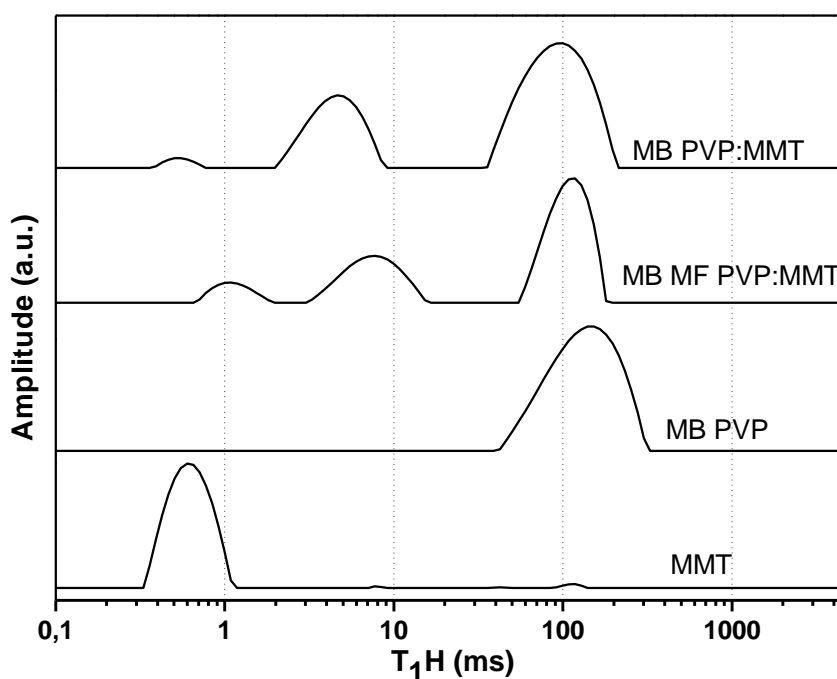


Figura 35. Curvas de distribuição de domínios obtidas por RMN de baixo campo da membrana polimérica PVP:MMTNa (7%; 24 h), mistura física (MF) e substâncias isoladas.

Tabela 17. Valores de T_1H obtidos por RMN H^1 de baixo campo para a membrana polimérica PVP:MMTNa, PVP, MMTNa e sua respectiva mistura física

Amostras	T_1H (ms)
PVP	129,4
MMTNa	0,6
MF PVP:MMTNa	44,9
MB PVP:MMTNa	45,9

Segundo os resultados listados na Tabela 17, a membrana polimérica PVP:MMTNa apresenta como alteração um ligeiro incremento no tempo de relaxação, levando-se em consideração a predominância do domínio característico ao polímero uma vez que a introdução e dispersão da nanocarga no sistema polimérico, e a interação entre ambos os componentes podem ter refletido na redução do amorfismo da PVP e aumento da mobilidade a nível molecular. Observa-se que as curvas de distribuição da membrana polimérica obtida e da membrana processada a partir da mistura física demonstraram um perfil similar, sugerindo que

a simples mistura entre a nanocarga e a matriz polimérica resultou na interação entre as substâncias contribuindo para a esfoliação do silicato.

A avaliação comparativa entre os resultados obtidos e os dados encontrados para o nanocompósito desenvolvido com alta concentração de MMTNa (seção 4.2.1.2.4), elucida a influência da proporção de nanocarga sobre sua dispersão e distribuição na matriz da PVP. Analisando-se ambos os perfis de curvas de distribuição, é possível observar que a membrana PVP:MMTNa mostrou-se com maior predominância de esfoliação, ratificada pelo surgimento de um novo domínio, e pelo alargamento e deslocamento do domínio característico da PVP para valores de T_1H menores, que indicam a formação de uma matriz nanoestruturada de maior flexibilidade (ALMEIDA *et al.*, 2012; PASSOS *et al.*, 2012). Além disso, evidencia-se que o domínio referente ao silicato quase não se faz presente, suportando o desenvolvimento de um sistema altamente esfoliado. Esse comportamento corrobora os resultados obtidos a partir da análise de DRX, onde se constatou que baixas concentrações de nanocarga foram suficientes para a obtenção de um perfil sugestivo de alto grau de esfoliação.

4.2.2.2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As fotomicrografias de topo da membrana polimérica PVP:MMTNa e do polímero isolado estão ilustradas na Figura 36. Analisando-se as imagens, é possível observar que a membrana desenvolvida mediante a formação do nanocompósito polimérico esfoliado apresenta uma morfologia mais homogênea, em comparação à membrana de PVP. O mesmo foi constatado por Patel e colaboradores (2011), que através de estudos de aplicação de revestimentos de nanocompósitos PVP:MMTNa, destinados à liberação sustentada de venlafaxina, evidenciaram a formação de um sistema matricial polimérico de maior homogeneidade, quando comparado aos materiais isolados.

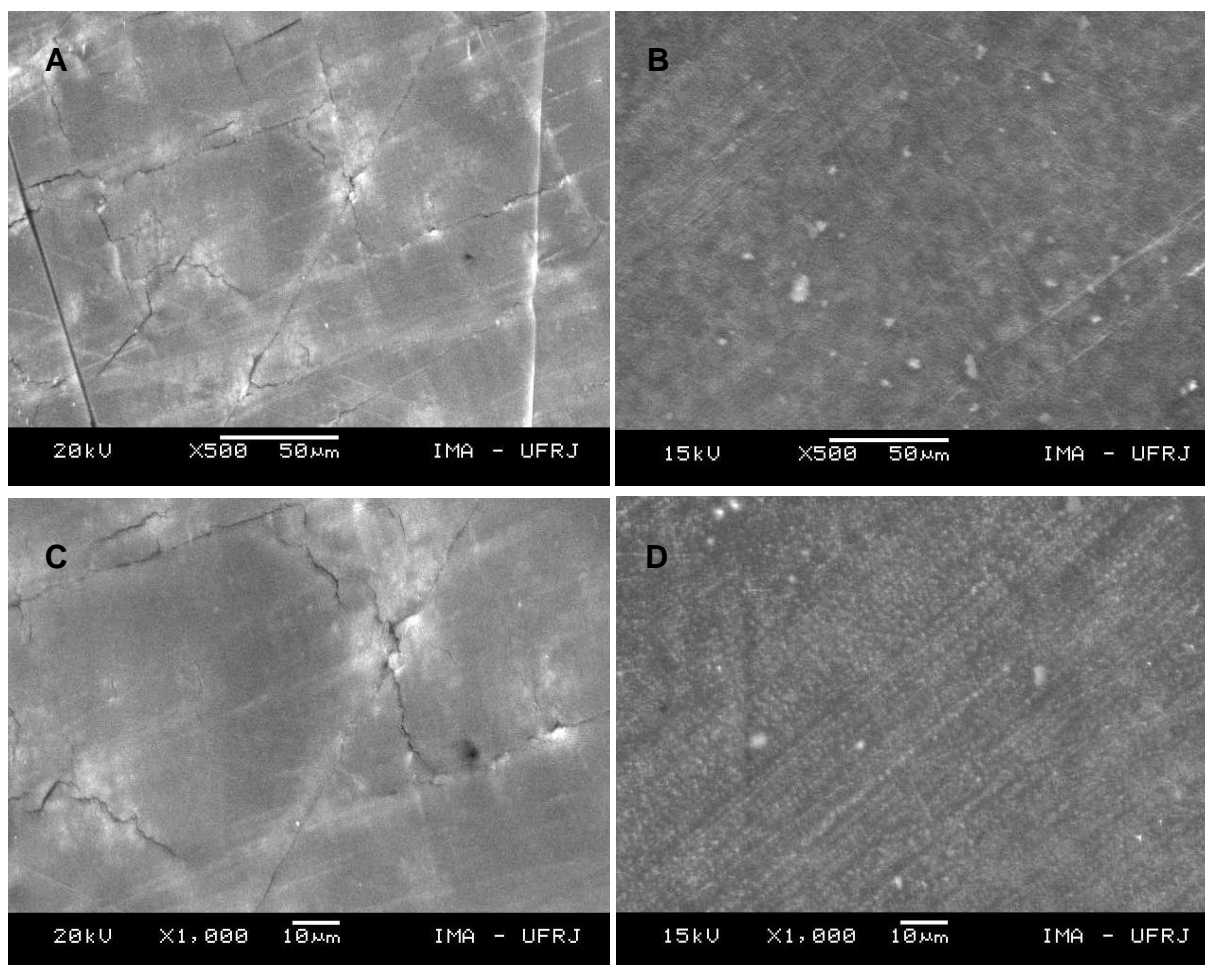


Figura 36. Fotomicrografias das superfícies superiores das membranas obtidas pela análise de MEV: (A) membrana de PVP pura (X500); (B) membrana polimérica PVP:MMTNa (7%; 24 h) (X500); (C) membrana de PVP pura (X1000) e (D) membrana polimérica PVP:MMTNa (7%; 24 h) (X1000).

A partir das fotomicrografias, verifica-se que a nanocarga se encontra dispersa de forma altamente homogênea na matriz polimérica, diante da ausência de lacunas vazias no perfil morfológico da membrana, que é indicativo da interação entre polímero e argila, e da formação de poucos aglomerados (tactóides) de silicato no interior das cadeias poliméricas (GULTEK *et al.*, 2001). Esses dados corroboram relatos na literatura, onde se evidencia que materiais híbridos com alta concentração de argila podem induzir a formação de inúmeros agregados, devido à combinação da redução da área de seção transversal e da interação eletrostática entre as camadas adjacentes de silicato lamelar (GAROFALO *et al.*, 2013). Somado a isso, observa-se que a incorporação de baixa concentração de nanocarga pré-tratada contribuiu para a diminuição substancial da rugosidade da matriz, tendo em vista a superfície altamente rugosa da membrana de PVP. A presença de segmentos

uniformemente direcionados na superfície da membrana PVP:MMTNa e a distribuição mais uniforme das camadas da argila sugerem que o tamanho de partícula no nanocompósito tornou-se muito menor após o pré-tratamento mediante energia ultrasônica (KOO *et al.*, 2003).

Os resultados encontrados confirmam que a metodologia adotada para a esfoliação da argila hidrofílica foi apropriada para a redução da rugosidade superficial da membrana polimérica PVP:MMTNa.

4.2.2.3 MEMBRANAS POLIMÉRICAS PQH:VS4

A partir dos estudos de nanocarga, realizados através da incorporação de PQH ao sistema de VS4 pré-tratada a 100% de amplitude de energia ultrasônica durante 15 minutos de exposição, constatou-se o mesmo perfil encontrado para as membranas poliméricas PQH:MMTNa.

De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que nenhuma condição experimental proposta pôde contribuir para a obtenção de um material sólido, que sugerisse qualquer alteração nas propriedades iniciais das substâncias isoladas. Diante disso, tornou-se inviável a avaliação dos sistemas PQH:VS4 mediante a análise de DRX.

4.2.2.4 MEMBRANAS POLIMÉRICAS PVP:VS4

4.2.2.4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os padrões de difração da mistura física e das membranas poliméricas PVP:VS4, produzidas a partir dos estudos de incorporação de nanocarga, estão presentes na Figura 37.

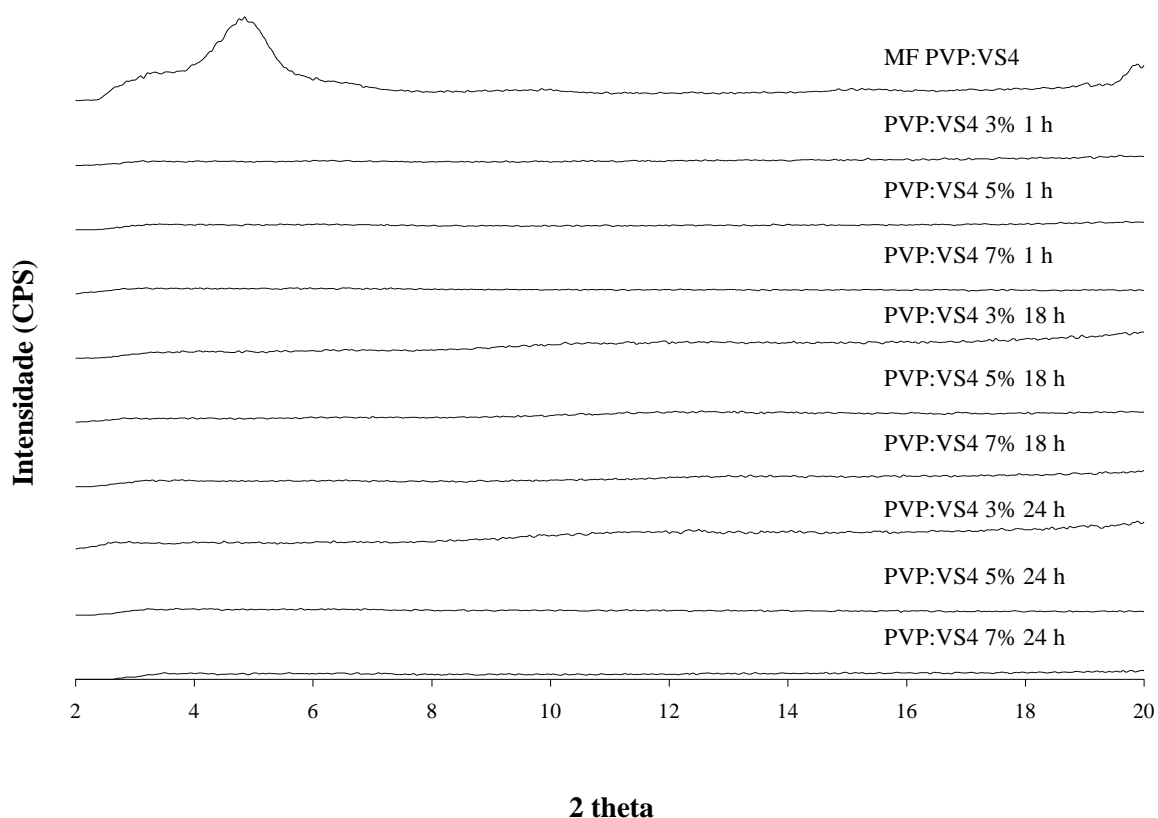


Figura 37. Padrões de DRX da mistura física (MF) e das membranas poliméricas PVP:VS4, em diferentes percentuais e tempos reacionais.

Avaliando-se os padrões de DRX, observa-se o desaparecimento dos picos característicos da argila organofílica, que sugere um elevado grau de esfoliação das camadas da nanocarga após a adição de PVP (RAMASUNDARAM *et al.*, 2008; ZABSKA *et al.*, 2011). É possível verificar que a interação entre a nanocarga e a matriz polimérica, após exposição à energia ultrasônica de alta intensidade, resultou na desagregação da VS4 em todos os percentuais e tempos reacionais empregados.

No perfil de difração da mistura física, processada nas mesmas condições experimentais, mas sem pré-tratamento mediante energia ultrasônica e tempo de reação, revela-se a prevalência do pico referente à VS4 e a ausência de sinais de interação com o polímero, evidenciadas pela possibilidade de cálculo do espaçamento basal (18,22 Å), que se mostrou menor do que o observado para o

padrão de VS4 (20,79 Å). Isso sugere que, houve uma alteração conformacional dos íons alquilamônios nas lamelas da nanocarga (RAY & OKAMOTO, 2003).

Dentre os parâmetros avaliados, o valor de 3% de nanocarga e o tempo reacional de 1 hora destacam-se como as condições experimentais mais adequadas, através das quais se obtém a otimização do processo de produção em relação ao tempo e custo requeridos. Dessa forma, a caracterização através das demais técnicas foi realizada para tal membrana polimérica.

Além disso, comparando-se os dados em estudo e os resultados encontrados por Rodrigues (2010), que a partir da adição da PVP nas camadas da VS4 obteve um nanocompósito polimérico com substancial deslocamento lamelar (43,09 Å) e esfoliação parcial da argila organofílica, confirma-se o sucesso do método adotado para a obtenção de um material nanoestruturado altamente esfoliado.

4.2.2.4.2 INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

De acordo com os padrões de IV dispostos na Figura 38, observam-se as principais bandas de absorção da PVP, VS4, mistura física e membrana polimérica PVP:VS4. Nas Tabelas 10 e 13 estão elencadas as bandas características da PVP e da VS4, respectivamente.

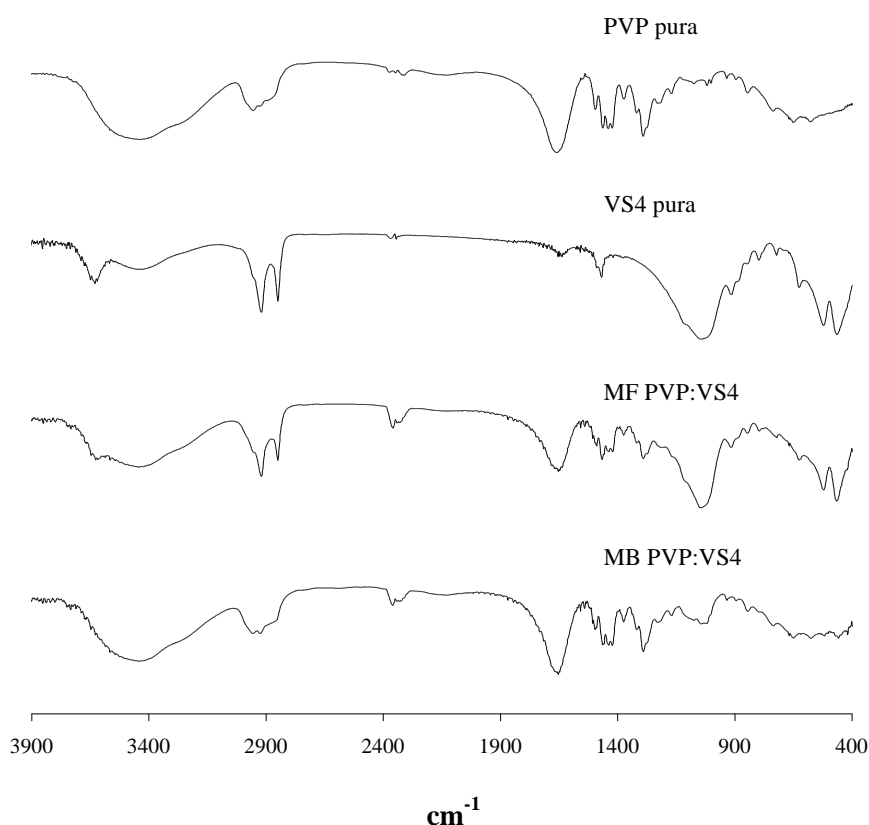


Figura 38. Padrões de IV-TF da PVP, VS4, mistura física (MF) e da membrana polimérica PVP:VS4 (3%; 1 h).

Analisando-se os padrões de IV-TF, verifica-se a prevalência de uma banda intensa e ampla localizada em aproximadamente 3500 cm^{-1} , que é característica da presença de água nas amostras. A partir da avaliação comparativa entre os perfis de absorção de infravermelho da mistura física e da membrana polimérica PVP:VS4, observam-se, claramente, as principais bandas referentes à PVP, indicando a presença do polímero na estrutura do novo sistema desenvolvido. Além disso, constata-se que a interação entre as cadeias poliméricas e o interior da estrutura lamelar da VS4 resultou na ligeira diminuição da intensidade das bandas características da PVP, para ambas as amostras avaliadas.

Por outro lado, é possível avaliar que no padrão da membrana polimérica ocorre o ligeiro deslocamento da banda referente à absorção do grupo carbonil da PVP (1685 cm^{-1}) para 1735 cm^{-1} , em comparação à substância isolada, que está relacionada, possivelmente, à interação por ligação de Hidrogênio entre a banda de absorção C=O da PVP e o modo de estiramento -OH da superfície da

montmorilonita organomodificada (KOO *et al.*, 2003). Somado a isso, evidencia-se o desaparecimento das principais bandas de absorção da argila organofílica, que se referem à vibração do tipo angular da –OH do sítio octaédrico (526 cm^{-1}), ao modo de estiramento Si-O-Si (1049 cm^{-1}), e à deformação axial de -OH estrutural (3655 cm^{-1}), indicativo da formação do novo sistema polimérico. A sobreposição dos demais sinais característicos da VS4 às bandas de absorção da PVP torna a avaliação do desaparecimento destas bandas de absorção inconclusiva.

Ressalta-se que, a prevalência das bandas de IV referentes à nanocarga no padrão da mistura de componentes, comprova que o método proposto para o desenvolvimento das membranas poliméricas foi apropriado.

A análise comparativa entre os resultados obtidos e os dados reportados por Rodrigues (2010), que através do estudo de esfoliação adotando proporções PVP:VS4 não constatou o desaparecimento das bandas de absorção características da argila VS4, indica que a inserção de baixas concentrações de nanocarga na matriz da PVP conduziu à obtenção de um novo material polimérico, suportando os resultados relatados a partir da análise de DRX.

4.2.2.4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Na Figura 39 estão ilustradas as curvas de ATG da membrana polimérica PVP:VS4 (3%; 1 h), mistura física e substâncias isoladas.

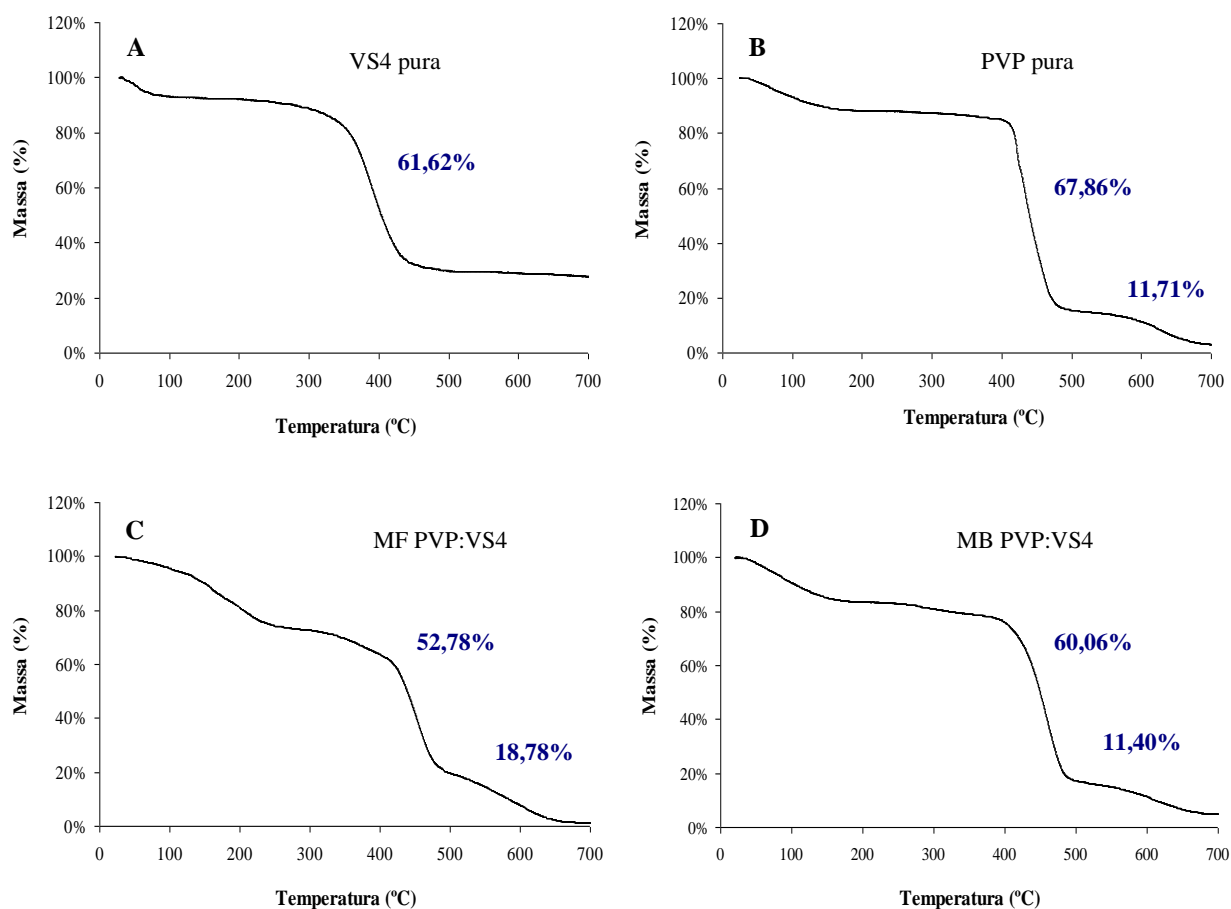


Figura 39. Curvas de ATG das substâncias isoladas, da mistura física (MF) e da membrana polimérica PVP:VS4 (3%; 1 h).

De acordo com as curvas representativas de decomposição térmica das amostras avaliadas, revela-se a melhora da estabilidade térmica da matriz da PVP após a inserção da nanocarga. Conforme descrito anteriormente (seção 4.2.2.2.3), o padrão de ATG da membrana de PVP demonstra três estágios de perda de massa, que são atribuídos, respectivamente, à perda de água (110°C), e ao início e término de sua degradação (420,34°C e 568,96°C) (HSIAO & HUANG, 2005). Analisando-se a curva de degradação da membrana desenvolvida a partir da mistura física polímero:argila, constata-se um padrão definido envolvendo três etapas de decomposição térmica. Na primeira etapa ocorre a perda de água da amostra, observada em aproximadamente 117,49°C, correspondente a perda de massa de 26,13% p/p. A segunda etapa é atribuída à degradação da cadeia principal da PVP, que se reflete em uma perda percentual de massa equivalente a 52,78% p/p,

localizada próximo a 417,21°C. O terceiro evento térmico, visualizado em torno de 475,93°C, está relacionado à etapa final de degradação da matriz polimérica, onde se evidencia uma perda de massa residual de aproximadamente 18,78% p/p. No perfil de ATG da membrana polimérica PVP:VS4, observa-se o início da temperatura de degradação da amostra em 439,32°C, onde ocorre uma perda de 60,06% p/p, e o término do processo de decomposição térmica em 578,37°C, que corresponde à perda percentual de massa de 11,40% p/p.

A partir da análise comparativa entre os padrões de decomposição térmica do polímero e da membrana PVP:VS4, verifica-se a melhora da resistência térmica da PVP, refletindo-se na redução de 8,11% p/p da perda total de massa para o novo sistema polimérico desenvolvido. Somado a isso, observa-se um ligeiro aumento da temperatura de início da degradação (18,98°C), que evidencia a formação de um nanomaterial polimérico com ganho de resistência térmica. Em comparação ao padrão da mistura dos componentes, é possível detectar o aumento da *Tonset* (22,11°C) e da temperatura máxima de degradação (102,44°C) para a membrana de nanocompósitos, apesar de ambos os materiais apresentarem um comportamento similar no que tange à perda total de massa.

Os resultados obtidos conduzem à afirmação de que a introdução da nanocarga na matriz polimérica favoreceu o aumento da estabilidade térmica da PVP, que se deve, provavelmente, aos efeitos de isolamento e barreira do material inorgânico, que contribuem para o retardamento da liberação dos produtos de degradação térmica (SHI & GAN, 2007; CERVANTES-UC *et al.*, 2009; FUKUSHIMA, TABUANI & CAMINO, 2012).

4.2.2.4.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

As curvas de distribuição de domínios de T₁H da membrana polimérica PVP:VS4 (3%; 1 h), sua respectiva mistura física e materiais de partida, se encontram presentes na Figura 40. A Tabela 18 mostra os valores de tempos de relaxação médios das amostras avaliadas por RMN de baixo campo.

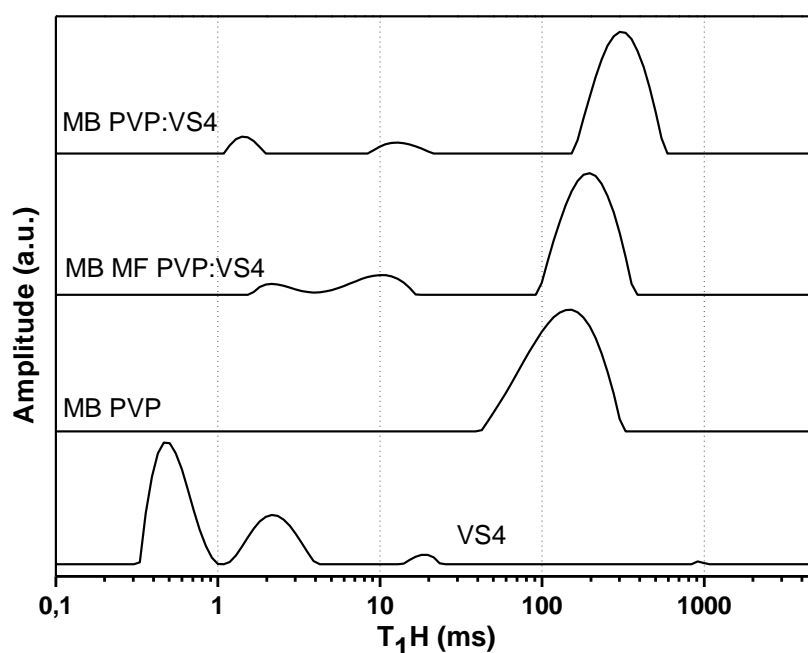


Figura 40. Curvas de distribuição de domínios obtidas por RMN de baixo campo da membrana polimérica PVP:VS4 (3%; 1 h), mistura física (MF) e substâncias isoladas.

Tabela 18. Valores de T_1H obtidos por RMN H^1 de baixo campo para a membrana polimérica PVP:VS4, PVP, VS4 e sua respectiva mistura física

Amostras	T_1H (ms)
PVP	129,4
VS4	0,7
MF PVP:VS4	137,9
MB PVP:VS4	256,6

A curva de distribuição de domínios e o alto valor observado para o parâmetro T_1H da mistura de componentes revelam a baixa interação entre a organoargila e a matriz polimérica (PASSOS *et al.*, 2012; MONTEIRO *et al.*, 2013). Analisando-se as curvas de distribuição da mistura física e da membrana polimérica PVP:VS4, é possível constatar padrões de relaxação semelhantes, caracterizados pelo estreitamento do domínio referente à PVP. Tal comportamento sugere o aumento da cristalinidade da matriz polimérica após a incorporação da nanocarga e, conseqüentemente, a obtenção de um sistema esfoliado. Além disso, o potencial aumento do tempo de relaxação detectado para a membrana revela uma diminuição

da liberdade molecular para o novo sistema obtido. Isso se deve ao método de obtenção da membrana polimérica, que consiste no preparo de uma solução de PVP para posterior mistura à dispersão de nanocarga pré-tratada. A solução polimérica restringe mais intensamente a mobilidade a nível molecular da matriz de PVP. Por outro lado, o alargamento e deslocamento do domínio característico da VS4 indicam que o processo de pré-tratamento conduziu à esfoliação do silicato lamelar. Somado a isso, o desaparecimento da curva de domínio da organoargila localizada em valores mais baixos de tempo de relaxação constitui uma forte evidência da formação de um sistema nanoestruturado predominantemente esfoliado.

Neste sentido, os resultados corroboram os dados obtidos por meio da análise de DRX, em que se comprovou o sucesso do método adotado para a formação dos nanocompósitos esfoliados, mediante a obtenção de uma matriz mista intercalada/esfoliada, que pode favorecer o desenvolvimento de nanoexcipientes farmacêuticos direcionados para a liberação controlada de fármacos (MOTTA, 2010; MONTEIRO *et al.*, 2013).

4.2.2.4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As fotomicrografias de topo da membrana polimérica PVP:VS4 e da membrana de PVP estão dispostas na Figura 41. A partir das imagens obtidas, observa-se que a membrana polimérica de nanocompósito apresenta uma morfologia de superfície mais homogênea, quando comparada à membrana de PVP. Além disso, a ausência de lacunas vazias na superfície da membrana evidencia a elevada interação entre polímero e silicato (GULTEK *et al.*, 2001).

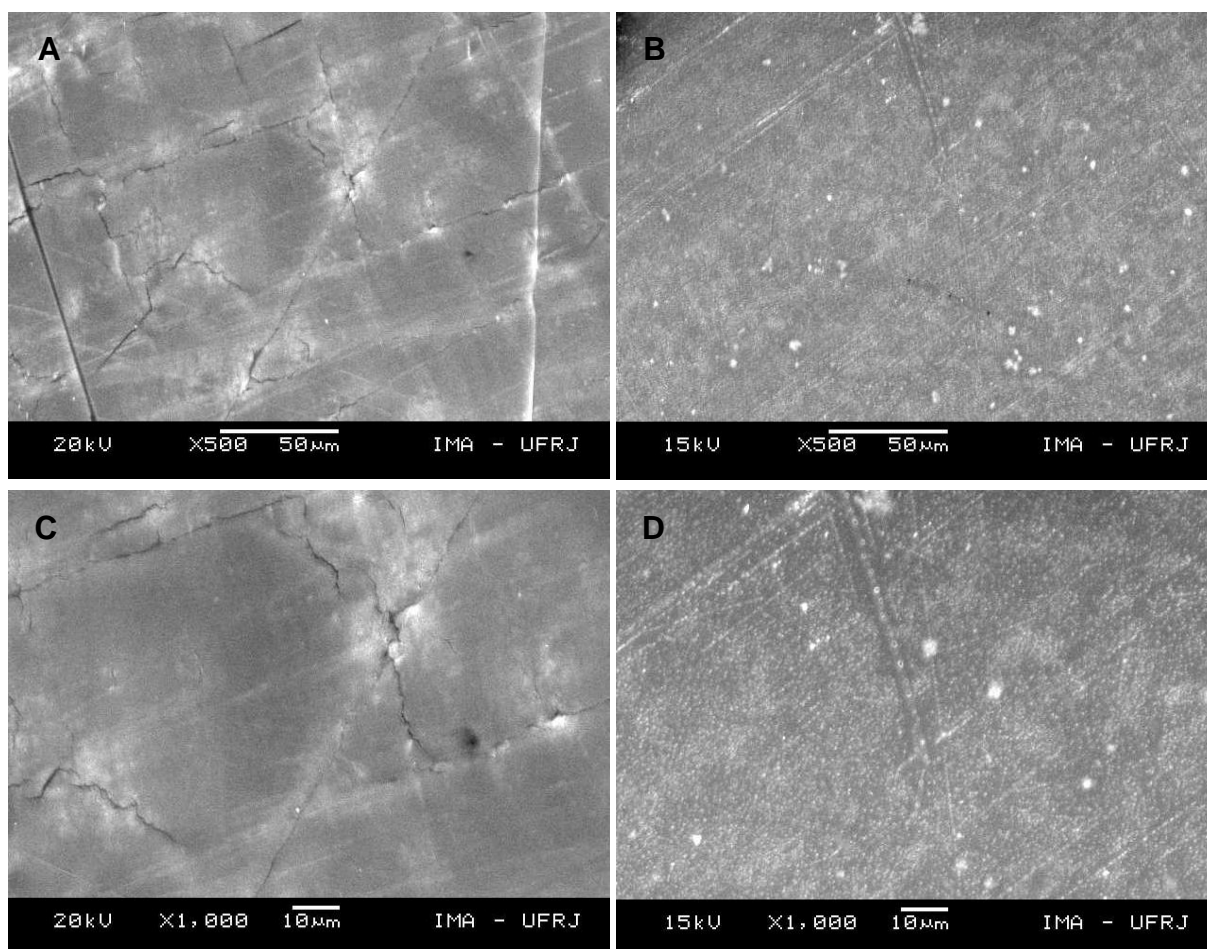


Figura 41. Fotomicrografias das superfícies superiores das membranas obtidas pela análise de MEV: (A) membrana de PVP pura (X500); (B) membrana polimérica PVP:VS4 (3%; 1 h) (X500); (C) membrana de PVP pura (X1000) e (D) membrana polimérica PVP:VS4 (3%; 1 h) (X1000).

Apesar da membrana PVP:VS4 demonstrar uma morfologia superficial homogênea, é possível constatar a presença de pequenos aglomerados (tactóides) de silicato lamelar no interior das cadeias poliméricas. Por outro lado, a distribuição uniforme da nanocarga no polímero indica que o pré-tratamento mediante energia ultrasônica de alta intensidade, e a incorporação de pequena quantidade de VS4, resultaram na potencial redução da rugosidade da matriz polimérica, tendo em vista a superfície altamente rugosa da membrana de PVP.

Os dados obtidos evidenciam que a metodologia empregada para a formação de membranas de nanocompósitos esfoliados contribuiu para redução da rugosidade superficial da membrana polimérica PVP:VS4.

4.2.2.5 MEMBRANAS POLIMÉRICAS EC:VS4

4.2.2.5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os padrões de DRX da mistura física e membranas poliméricas EC:VS4, produzidas através dos estudos de incorporação de nanocarga, estão dispostos na Figura 42.

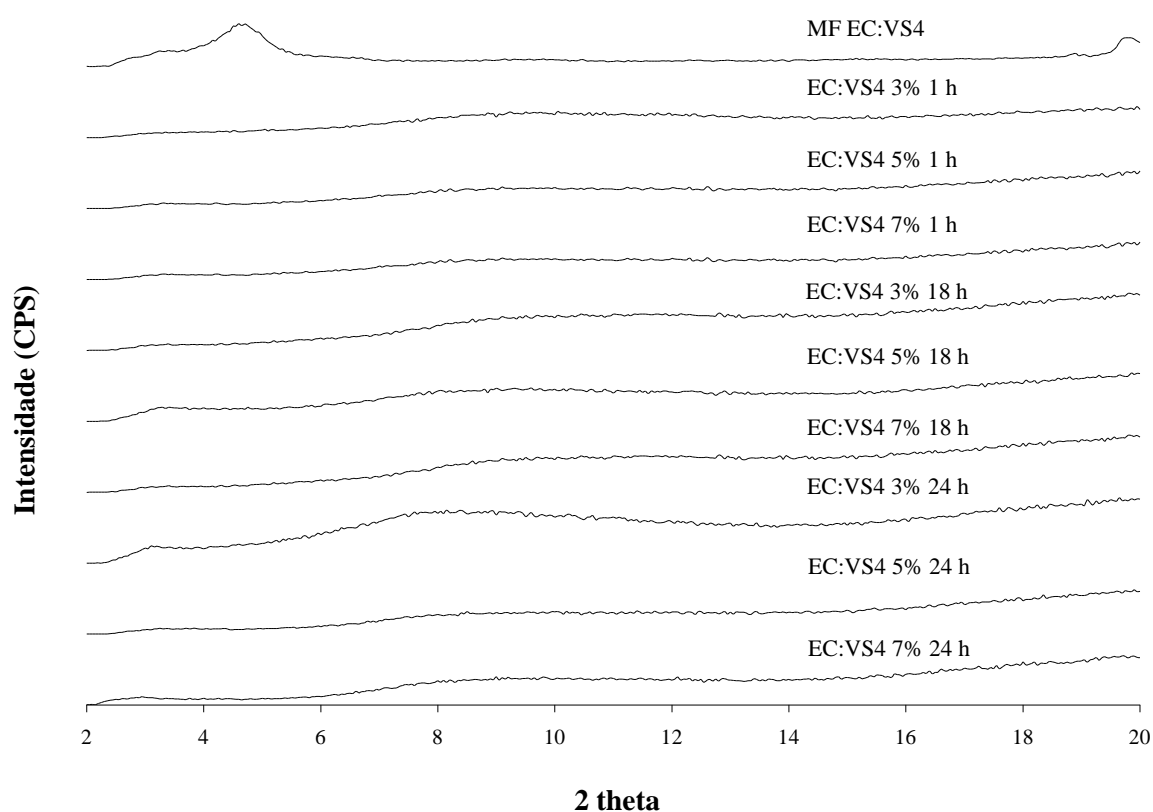


Figura 42. Padrões de DRX da mistura física (MF) e das membranas poliméricas EC:VS4, em diferentes percentuais e tempos reacionais.

A partir dos padrões de difração (Figura 42), verifica-se que todos os sistemas poliméricos analisados demonstram um alto grau de esfoliação após a incorporação da EC, que se explica pelo desaparecimento dos picos característicos da nanocarga (KODGIRE *et al.*, 2001; ZABSKA *et al.*, 2011). Diante disso, constata-se que a interação entre as duas substâncias, após exposição à energia ultrasônica, contribuiu para a desorganização da organoargila em todas as condições experimentais avaliadas.

De acordo com o padrão de DRX da mistura física, processada nas mesmas condições, com exceção do processo de pré-tratamento, observa-se a presença do pico característico da nanocarga e ausência de indícios de interação com o polímero. Isto se explica pela possibilidade de cálculo do espaçamento basal (19,21 Å), que comparado ao padrão de VS4 (20,79 Å) indica que houve a alteração da conformação dos íons alquilamônios nas lamelas da argila organofílica (RAY & OKAMOTO, 2003).

Dentre todas as amostras avaliadas, o sistema polimérico obtido a partir da utilização de 3% de nanocarga e tempo reacional de 1 hora destaca-se como o melhor ponto experimental, visando à otimização do processo de produção no tocante ao tempo e custo requeridos. Diante disso, as demais técnicas de caracterização foram realizadas a partir desta membrana polimérica.

A análise comparativa entre os dados obtidos e os resultados relatados por Rodrigues (2010), que a partir de seu método obteve um nanocompósito polimérico EC:VS4 com elevado grau de esfoliação da argila organofílica, elucida o êxito do método em estudo. Segundo a metodologia proposta por Rodrigues (2010) (seção 4.2.1.3), que consistiu no pré-tratamento do silicato mediante exposição à energia ultrasônica, seguido da adição de EC, tempo de reação e secagem por rotaevaporação, evidenciou-se o menor desvanecimento dos picos característicos da VS4, quando comparado ao perfil de difração encontrado para as membranas poliméricas EC:VS4. Diante do exposto, comprova-se o sucesso da metodologia adotada para a obtenção de um material nanoestruturado altamente esfoliado.

4.2.2.5.2 INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

A partir dos padrões de IV presentes na Figura 43, verificam-se as bandas características da EC, VS4, mistura física e membrana polimérica EC:VS4. Nas Tabelas 12 e 13 estão listadas, respectivamente, as principais atribuições das bandas de absorção da EC e da VS4.

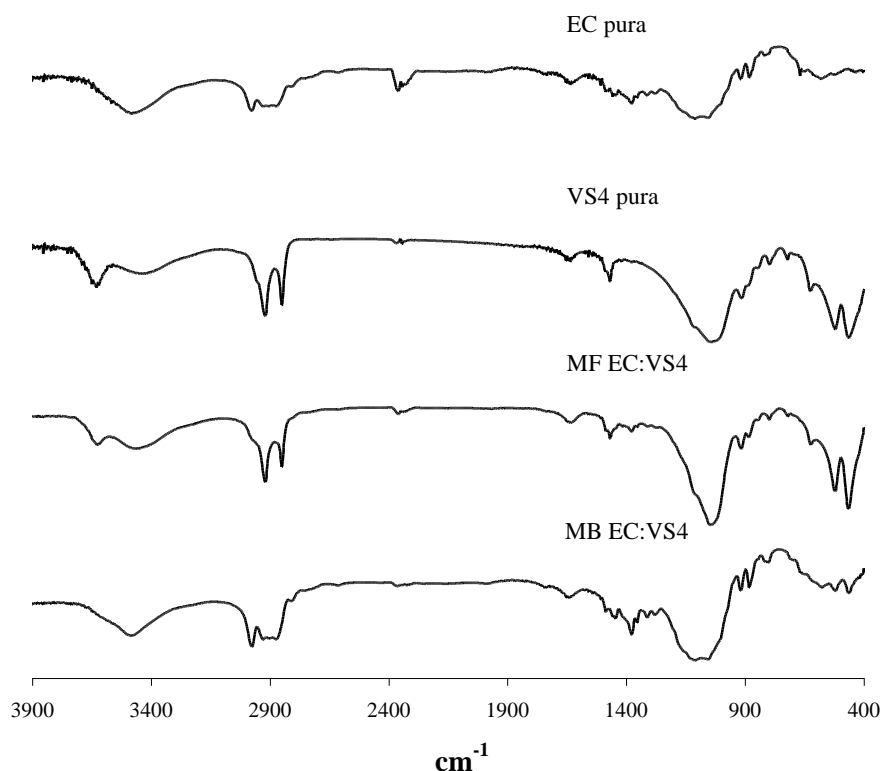


Figura 43. Padrões de IV-TF da EC, VS4, mistura física (MF) e da membrana polimérica EC:VS4 (3%; 1 h).

Analisando-se os padrões de IV, é possível observar a sobreposição de sinais característicos da EC e da organoargila, que torna a técnica pouco abrangente no que tange a verificação de alterações nos perfis de absorção destes materiais. Por outro lado, a partir da avaliação comparativa entre os padrões da mistura física e da membrana polimérica, evidencia-se uma redução da intensidade das bandas referentes à EC e VS4 para o nanossistema, confirmando que o método adotado para o desenvolvimento das membranas poliméricas foi apropriado.

A predominância das principais bandas de absorção do polímero e da argila organofílica no perfil da membrana polimérica indica que há interação entre as duas substâncias. Apesar da ausência de qualquer deslocamento significativo de sinais característicos, em comparação aos padrões dos materiais de partida, é possível verificar a potencial diminuição da intensidade das bandas de absorção da VS4, principalmente da que se refere ao modo de vibração do tipo angular da -OH do sítio octaédrico (526 cm^{-1}). Somado a isso, constata-se o desaparecimento da banda

associada à deformação axial da $-OH$ estrutural (3655 cm^{-1}), corroborando os resultados reportados através da análise de DRX, que sugerem a formação de um novo sistema polimérico.

4.2.2.5.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As curvas de decomposição térmica da membrana polimérica EC:VS4 (3%; 1 h), mistura física e substâncias isoladas se encontram na Figura 44, juntamente com seus respectivos percentuais de perda de massa.

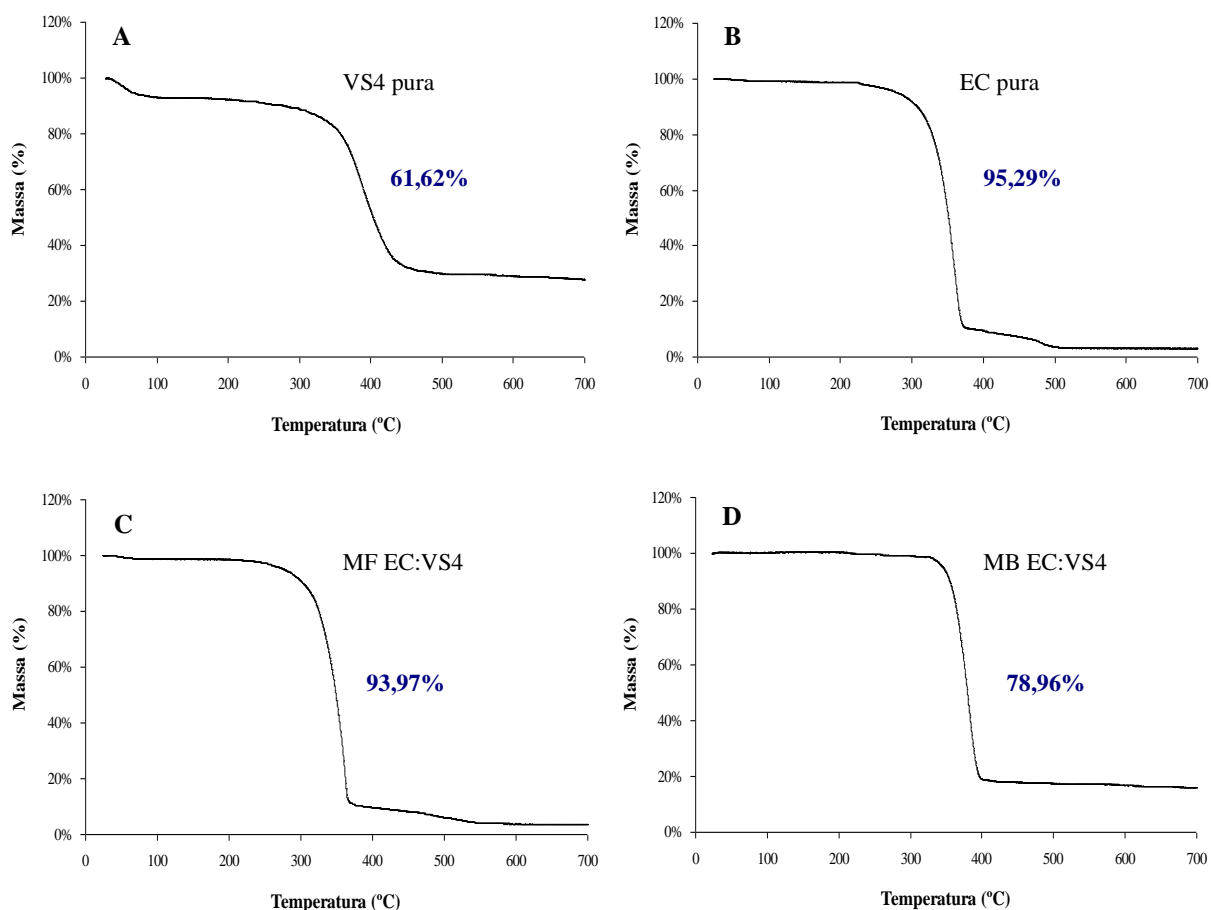


Figura 44. Curvas de ATG das substâncias isoladas, da mistura física (MF) e da membrana polimérica EC:VS4 (3%; 1 h).

O padrão de ATG da membrana de EC revela, em aproximadamente $332,21^{\circ}\text{C}$, uma perda de massa de 95,29% p/p, elucidando a baixa estabilidade térmica deste polímero. De acordo com a curva de decomposição térmica da mistura

física, verifica-se um padrão definido com um único evento de degradação em torno de 336,08°C, referente à perda de massa de 93,97% p/p. Avaliando-se a curva representativa da degradação térmica da membrana polimérica EC:VS4, é possível constatar, unicamente, o evento térmico que ocorre em 364,12°C, onde se evidencia uma perda percentual de massa de aproximadamente 78,96% p/p.

Diante do exposto, observa-se a melhora da estabilidade térmica da EC após a adição da nanocarga, resultando na diminuição de 16,33% p/p da perda total de massa. Ainda, comparando-se o perfil de ATG da mistura física e da membrana EC:VS4, verifica-se uma redução da perda de massa de 15,01% p/p, demonstrando que a metodologia adotada para o desenvolvimento do novo sistema nanoestruturado apresentou êxito. No que tange à resistência térmica da membrana polimérica obtida, é possível detectar um aumento da temperatura inicial de degradação de 31,91°C e 28,04°C, em relação aos padrões das membranas de EC e da mistura dos componentes, respectivamente, que se traduz no ganho de resistência térmica deste material.

Além disso, a partir da análise comparativa entre os resultados obtidos e os dados encontrados para o nanocompósito esfoliado EC:VS4 (1:1; 18 h) (seção 4.2.1.3.3), evidencia-se a formação de um sistema polimérico com maior ganho de resistência térmica, tendo em vista o aumento de 73,92°C da temperatura de início de degradação (364,12°C) para a membrana polimérica EC:VS4, onde se observa uma perda de massa de 78,96% p/p. Por outro lado, o nanocompósito polimérico apresentou uma perda percentual de massa de 60,44% p/p, observada em aproximadamente 290,2°C, que indica o maior efeito de blindagem térmica da argila organofílica quando incorporada em altas concentrações à matriz da EC.

Neste sentido, comprova-se que a potencialização da estabilidade e isolamento térmicos proporcionados pela inserção da nanocarga nas cadeias do polímero é concentração dependente (ALEXANDRE *et al.*, 2009; FUKUSHIMA, TABUANI & CAMINO, 2012; MONTEIRO *et al.*, 2013). No entanto, é importante salientar o maior ganho de resistência térmica da membrana polimérica obtida, levando-se em consideração o potencial aumento da *Tonset*.

4.2.2.5.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Na Figura 45 estão ilustradas as curvas de distribuição de domínios de T_1H da membrana polimérica EC:VS4 (3%; 1 h), mistura física e substâncias isoladas. A Tabela 19 descreve os valores de T_1H das amostras analisadas por RMN de baixo campo.

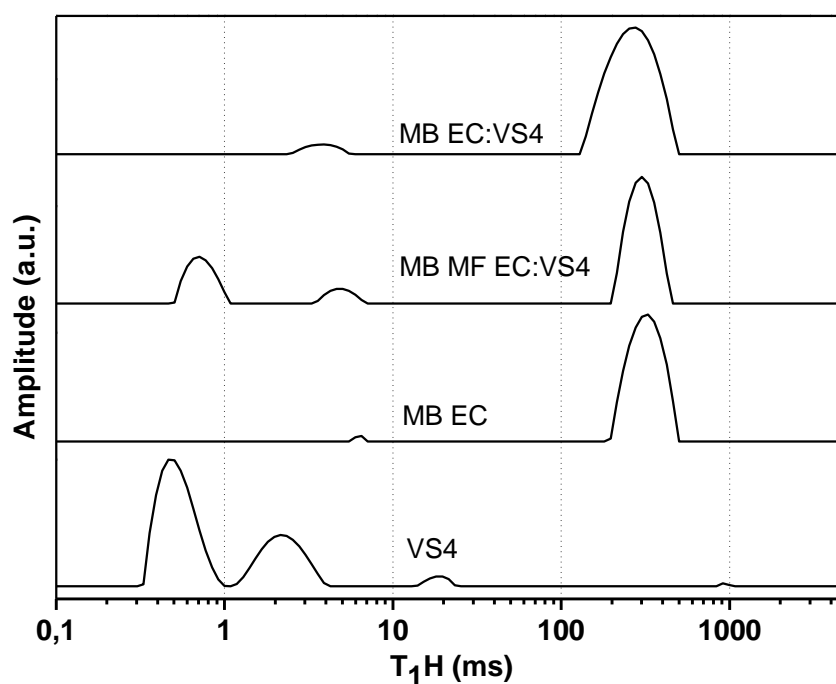


Figura 45. Curvas de distribuição de domínios obtidas por RMN de baixo campo da membrana polimérica EC:VS4 (3%; 1 h), mistura física (MF) e substâncias isoladas.

Tabela 19. Valores de T_1H obtidos por RMN H^1 de baixo campo para a membrana polimérica EC:VS4, EC, VS4 e sua respectiva mistura física

Amostras	T_1H (ms)
EC	307,4
VS4	0,7
MF EC:VS4	194,6
MB EC:VS4	242,2

A partir do perfil de RMN da membrana polimérica EC:VS4, revela-se uma alteração da organização estrutural da EC, confirmada pelo alto valor de tempo de relaxação e baixa mobilidade molecular. Além disso, verifica-se o alargamento substancial do domínio referente ao polímero, indicativo da redução da cristalinidade e rigidez da matriz polimérica (ALMEIDA *et al.*, 2012; PASSOS *et al.*, 2012). Somado a isso, o deslocamento das curvas de domínios para tempos de relaxação menores e o desaparecimento do domínio característico da VS4 constituem uma forte evidência da formação de um material nanoestruturado predominantemente esfoliado, corroborando os dados apresentados mediante a análise de DRX.

Avaliando-se, comparativamente, os resultados encontrados para o nanocompósito polimérico EC:VS4 (1:1; 18 h) (seção 4.2.1.3.4) e a membrana, observa-se um aumento do valor de T_1H , indicando uma diminuição da liberdade molecular para o novo sistema obtido, que está associada ao método empregado para a formação da membrana polimérica. A solução polimérica restringe a mobilidade molecular da matriz de EC. Uma análise criteriosa de ambos os materiais poliméricos desenvolvidos no presente trabalho evidencia a obtenção de sistemas predominantemente esfoliados, sendo que a membrana de nanocompósito processada com baixa concentração de nanocarga demonstrou-se potencialmente esfoliada, tendo em vista o desaparecimento da curva de domínio referente à organoargila.

Os dados encontrados sugerem a promissora aplicação da membrana de nanocompósitos EC:VS4 como dispositivo para liberação controlada de fármacos do tipo barreira, devido à obtenção de uma matriz preponderantemente esfoliada, que pode contribuir para o incremento de propriedades físico-químicas, térmicas e mecânicas da EC (MOTTA, 2010; ALDOUSIRI *et al.*, 2012; MONTEIRO *et al.*, 2013).

4.2.2.5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As fotomicrografias de topo da membrana polimérica EC:VS4 e do polímero isolado estão mostradas na Figura 46. Através das imagens de MEV, é possível observar que a membrana desenvolvida com o material de partida constituiu-se de

inúmeras partículas aglomeradas, na forma de agulhas, características do empilhamento dos finos cristais de EC (ROWE, SHESKEY & QUINN, 2009).

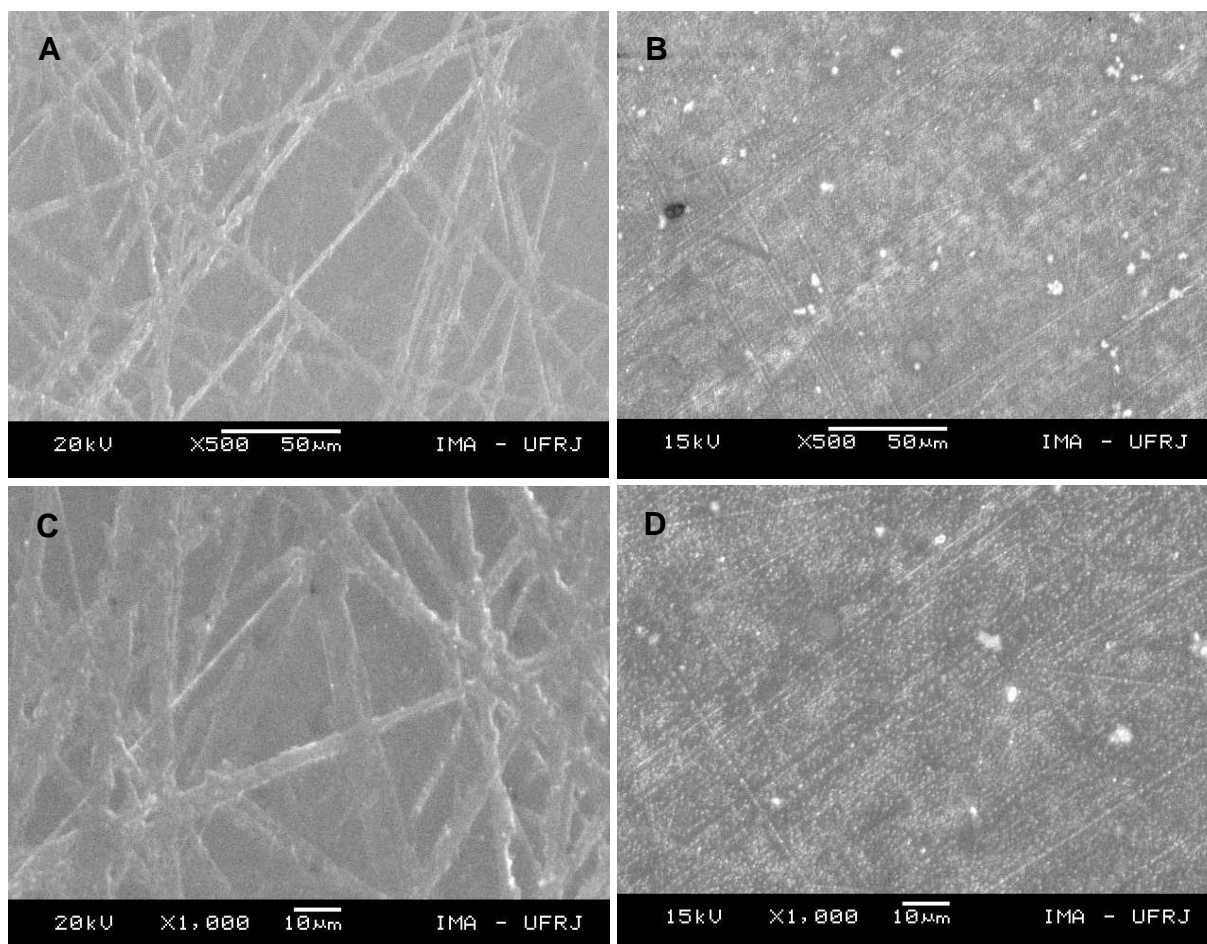


Figura 46. Fotomicrografias das superfícies superiores das membranas obtidas pela análise de MEV: (A) membrana de EC pura (X500); (B) membrana polimérica EC:VS4 (3%; 1 h) (X500); (C) membrana de EC pura (X1000) e (D) membrana polimérica EC:VS4 (3%; 1 h) (X1000).

A análise comparativa entre a morfologia de superfície da membrana EC:VS4 e do polímero puro, evidencia a diminuição substancial da rugosidade da matriz polimérica e o aumento da homogeneidade para o novo sistema obtido. Neste sentido, constata-se que o processo de pré-tratamento da VS4 através da aplicação de energia ultrasônica conduziu à redução da rugosidade superficial da matriz da EC, e à distribuição homogênea da nanocarga nas cadeias do polímero. Observa-se que a membrana polimérica de nanocompósito apresenta uma morfologia superficial mais uniforme, quando comparada à membrana de EC, indicando a elevada interação entre as duas substâncias. Por outro lado, verificam-se pontos disformes e

interligados que sugerem a presença de pequenos agregados (tactóides) de nanocarga no interior das cadeias poliméricas.

O preenchimento de espaços vazios na superfície da membrana acarreta a diminuição da distância interpartículas, ratificando a dispersão homogênea do silicato lamelar na matriz polimérica (ZERDA & LESSER, 2001; GULTEK *et al.*, 2001). Esse comportamento é de extrema relevância para o mecanismo de rigidez de membranas poliméricas (ZERDA & LESSER, 2001). A presença de agregados pode contribuir para a redução da ductilidade, que está diretamente associada à concentração de nanocarga incorporada no sistema polimérico (ZERDA & LESSER, 2001). De acordo com Zerda e Lesser (2001), o aumento da quantidade de silicato lamelar conduz à redução da ductilidade de materiais poliméricos, que independe da presença de tactóides. Dessa forma, entende-se que baixas concentrações de nanocarga podem favorecer o aumento da capacidade de deformação de membranas poliméricas sob ação de cargas de força antes de seu rompimento, conferindo alta resistência à ruptura.

4.2.2.6 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS SELECIONADAS A PARTIR DOS ESTUDOS DE INCORPORAÇÃO DE BAIXAS CONCENTRAÇÕES DE NANOCARGA

A Tabela 20 elenca as melhores condições experimentais obtidas a partir dos estudos de esfoliação mediante a incorporação de baixas concentrações de nanocarga (3, 5 e 7%), que consistiu no processo de pré-tratamento através da aplicação de energia ultrasônica de alta intensidade, e posterior adição polimérica.

Tabela 20. Condições experimentais e resultados obtidos a partir dos estudos de esfoliação mediante a incorporação de nanocarga e submissão de energia ultrasônica

Membrana Polimérica	Parâmetros	Resultados das Análises de Caracterização				
		DRX	IV-TF	ATG	RMN	MEV
PQH:MMTNa	-	Ausência de alteração	-	-	-	-
PVP:MMTNa	*7 **24	Esfoliação total	Desaparecimento das bandas de absorção características da nanocarga	Baixa resistência térmica	Sistema misto com predominância de esfoliação	Sistema homogêneo de baixa rugosidade superficial
PQH:VS4	-	Ausência de alteração	-	-	-	-
PVP:VS4	*3 **1	Esfoliação total	Desaparecimento das bandas de absorção características da nanocarga	Baixa resistência térmica	Sistema misto com predominância de esfoliação	Sistema homogêneo de baixa rugosidade superficial
EC:VS4	*3 **1	Esfoliação total	Bandas de absorção do silicato menos intensas e pouco definidas no padrão do nanocompósito	Ligeira resistência térmica	Sistema misto com predominância de esfoliação	Sistema homogêneo de baixa rugosidade superficial

* Nanocarga (%)

** Tempo reacional (h)

A partir da incorporação de PQH em baixas concentrações dos silicatos MMTNa e VS4 pré-tratados, observou-se que nenhuma condição experimental conduziu à formação de um material polimérico sólido, que evidenciasse qualquer modificação nas propriedades iniciais das substâncias isoladas. A avaliação meticulosa dos demais sistemas poliméricos através de inúmeras técnicas de caracterização revelou o sucesso da metodologia empregada para o desenvolvimento de membranas poliméricas nanoestruturadas esfoliadas.

A inserção de PVP na dispersão pré-tratada de argila hidrofílica, utilizando-se 7% de nanocarga e tempo reacional de 24 horas, resultou na formação de uma membrana polimérica predominantemente esfoliada, conforme constatado por meio das análises de DRX e RMN. Somado a isso, o deslocamento e o desaparecimento das bandas de absorção de IV características do silicato lamelar, e a resistência térmica moderada do sistema polimérico desenvolvido, indicam a obtenção de um novo material nanoestruturado. A avaliação da morfologia superficial da membrana polimérica PVP:MMTNa evidenciou a dispersão homogênea da nanocarga na matriz polimérica e a baixa rugosidade do sistema obtido. Por outro lado, a mesma se mostrou friável, inviabilizando os estudos posteriores de aplicação como material filmogênico industrialmente viável.

A adição de PVP após o processo de pré-tratamento permitiu uma maior desorganização estrutural da argila organofílica quando comparada à MMTNa, resultando na obtenção de uma matriz preponderantemente esfoliada em apenas 1 hora de tempo reacional e, crescendo-se 3% de nanocarga. Além disso, o desaparecimento das principais bandas de IV-TF referentes à VS4 e o ligeiro aumento da resistência térmica do material confirmam o desenvolvimento de um novo sistema polimérico. A morfologia de superfície da PVP demonstrou-se pouco rugosa e homogênea após a inserção da nanocarga, indicando sua dispersão uniforme nas cadeias poliméricas. Apesar dos resultados satisfatórios, verificou-se que as membranas apresentaram elevada friabilidade, limitando os estudos adicionais de funcionalidade e aplicação futura.

As mesmas condições experimentais se mostraram apropriadas para a desagregação da VS4 após a incorporação de EC. As análises de caracterização da

membrana polimérica EC:VS4 revelaram a formação de um novo material nanoestruturado potencialmente esfoliado, ratificado pelos resultados de DRX e RMN. O desaparecimento das bandas de absorção de infravermelho características do polímero e organoargila sugere a presença da EC nas camadas do silicato lamelar. Somado a isso, constata-se que a membrana de nanocompósito contribuiu para o ganho de resistência térmica e baixa rugosidade da superfície da matriz da EC, evidenciada pela distribuição homogênea da nanocarga nas cadeias poliméricas. A dispersão uniforme da nanocarga em matrizes poliméricas constitui um pré-requisito para o incremento de características físicas e mecânicas (TJONG, 2006). Na Figura 47 está ilustrada a membrana polimérica do nanossistema EC:VS4.

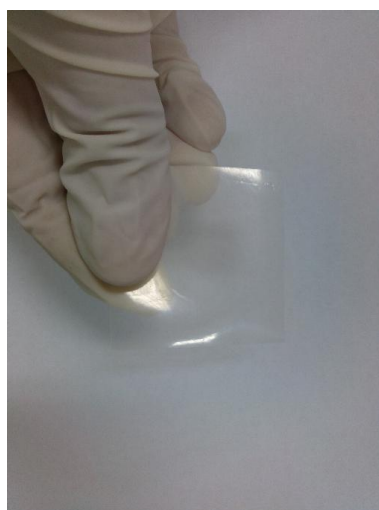


Figura 47. Imagem da membrana polimérica do nanocompósito EC:VS4 (3%; 1 h).

Os dados encontrados elucidam a obtenção de um dispositivo polimérico de aplicação promissora em sistemas matriciais para liberação controlada de fármacos, que se explica pela alta flexibilidade, resistência à quebra, baixa rigidez, superfície lisa e regular da membrana desenvolvida e, principalmente, pelo incremento das propriedades térmicas da EC. Diante disso, a membrana polimérica EC:VS4 foi obtida como o sistema mais apropriado para os estudos subsequentes de funcionalidade de membranas nanoestruturadas, que consistiu na avaliação das propriedades de absorção de água, mecânicas e de superfície do novo material.

4.2.3 ESTUDO DA FUNCIONALIDADE DAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS (EC:VS4)

4.2.3.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Diversos trabalhos relatam o incremento de propriedades mecânicas de matrizes poliméricas a partir da adição de pequena quantidade de nanocarga. Tais estudos ressaltam que a potencialização das propriedades mecânicas de materiais poliméricos nanoestruturados pode ser melhor alcançada mediante a obtenção de estruturas lamelares esfoliadas, devido à maior interação e dispersão da nanocarga na matriz polimérica, quando comparado aos nanocompósitos poliméricos intercalados (MASENELLI-VARLOT *et al.*, 2001; HOCINE, MÉDÉRIC & AUBRY, 2008; MAJDZADEH-ARDAKANI & NAZARI, 2010).

Uma das principais vantagens provenientes da adição de baixas concentrações de argilas (menor que 5%) em matrizes poliméricas é o incremento de propriedades mecânicas como, por exemplo, barreira térmica a gases, Módulo de Young, resistência à tensão na ruptura, resistência à tração e limite de elasticidade (AYRES & ORÉFICE, 2007; HOCINE, MÉDÉRIC & AUBRY, 2008; CAUVIN *et al.*, 2010; LANDRY, BLANCHET & RIEDL, 2010; MAJDZADEH-ARDAKANI & NAZARI, 2010; ALDOUSIRI *et al.*, 2012).

Na Tabela 21 estão elencados os valores obtidos a partir do método de ensaio de resistência à tração empregado para a avaliação das propriedades mecânicas das membranas de EC, mistura física e nanocompósito EC:VS4.

Tabela 21. Valores de forças de tração máxima e resistência à tração obtidos a partir do método de ensaio tração fio retangular das membranas de EC pura, mistura física e membrana polimérica EC:VS4

Membranas	Força de Ruptura (N) (n = 12)	DPR (%)	Resistência à Tração (N/mm ²) (n = 12)	DPR (%)
EC	2,43 ± 0,05	2,35	0,64 ± 0,02	3,60
MF EC:VS4	9,52 ± 0,33	3,52	2,36 ± 0,09	3,81
MB EC:VS4 (3%; 1 h)	15,35 ± 0,16	1,06	4,29 ± 0,26	6,08

A comparação dos valores encontrados para a força de ruptura ($p < 0$) e resistência à tração ($p < 0$) entre as membranas avaliadas mostrou diferenças estatisticamente significantes ($p < 0$). Em geral, observou-se que após a tensão aplicada, as membranas poliméricas EC:VS4 demonstraram uma capacidade de estiramento de 9 mm, evidenciando a alta elasticidade dos novos sistemas desenvolvidos. A elevada interação interfacial entre VS4 e EC resultou no incremento das propriedades mecânicas da matriz polimérica, constatado através do aumento da resistência da membrana nanoestruturada. A avaliação comparativa entre os resultados obtidos para a mistura física e o nanocompósito, evidencia o aumento de 38% na força de ruptura aplicada à membrana de nanocompósito e 45% para a resistência à tração.

Os dados encontrados elucidam o melhoramento das propriedades mecânicas da matriz da EC após a incorporação do silicato lamelar pré-tratado mediante energia ultrasônica de alta intensidade, e revelam o sucesso da metodologia adotada para a formação de membranas nanoestruturadas esfoliadas. Isso sugere que a desorganização da estrutura interlamelar da argila organofílica conduziu ao incremento da resistência à ruptura de membranas de EC. Além disso, verificou-se um estiramento maior das membranas de nanocompósitos até total ruptura, que indica o aumento da elasticidade para o novo sistema polimérico.

Inúmeros trabalhos corroboram os resultados obtidos a partir do ensaio de resistência à tração das membranas nanoestruturadas EC:VS4. Segundo estudos desenvolvidos por Aldousiri e colaboradores (2012), em que se avaliou o efeito de reforço de silicatos lamelares sobre as propriedades mecânicas da poliamida-12, a incorporação de até 5% p/p de nanocarga contribuiu para a melhoria da resistência à tração da matriz polimérica, enquanto o aumento da concentração acarretou a diminuição da resistência destes sistemas poliméricos nanoestruturados. Ayres e Oréface (2007), através da avaliação das características mecânicas de membranas de nanocompósitos esfoliados de poliuretano e montmorilonita, constataram que a adição de 1% de nanocarga pré-tratada limitou a reagregação e a formação de aglomerados de partículas de argila, resultando no aumento da tensão de ruptura das membranas sem que houvesse o comprometimento das propriedades elásticas do poliuretano. O estudo evidenciou que o incremento na resistência à tração das membranas de nanocompósitos de estruturas esfoliadas depende diretamente das características de elasticidade da matriz polimérica.

A incorporação de um agente plastificante pode favorecer mais efetivamente o aumento da flexibilidade e da resistência ao rompimento, contribuindo para o melhoramento das propriedades mecânicas do sistema polimérico nanoestruturado (XIANMIAO *et al.*, 2009; AUDIC & CHAUFER, 2010). Somado a isso, a dispersão uniforme das camadas de argila na matriz polimérica é de extrema importância para o incremento de características físicas e mecânicas de sistemas matriciais poliméricos, ao passo que contribui para o aumento da área de superfície de contato entre ambas as substâncias, acarretando uma potencial interação polímero:silicato. Dessa forma, o que se pode observar é o deslocamento da tensão aplicada às cadeias do polímero para o material inorgânico, favorecendo o aumento da resistência à tração. Por outro lado, a aglomeração de partículas de silicato nas cadeias do polímero pode desencadear a redução da resistência mecânica de nanocompósitos poliméricos (TJONG, 2006; ALDOUSIRI *et al.*, 2012).

As análises de caracterização por DRX, RMN e MEV elucidaram a obtenção de um sistema polimérico misto, predominantemente esfoliado, de baixa rugosidade superficial e presença de poucos agregados, onde se pôde observar uma dispersão uniforme das partículas de nanocarga na matriz da EC e a forte interação entre os

dois componentes. Como resultado, constatou-se o incremento das propriedades mecânicas para os novos sistemas nanoestruturados desenvolvidos.

4.2.3.2 PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE

A análise superficial das membranas de EC pura, EC:VS4 (3%; 1 h) e sua respectiva mistura física foi realizada mediante a técnica de perfilometria óptica tridimensional de não contato, através da qual foram avaliados os parâmetros de rugosidade superficial linear (Ra) e superficial tridimensional (Sa). As propriedades de rugosidade superficial foram determinadas mediante a triplicata de cada amostra, sendo que cada replicata foi analisada em três (Ra) e cinco (Sa) diferentes pontos.

A avaliação topográfica por perfilometria consistiu em corroborar os dados encontrados a partir da caracterização por MEV. Os resultados de Ra e Sa obtidos através da análise superficial das membranas estão dispostos nas Tabelas 22 e 23, respectivamente.

Tabela 22. Valores de rugosidade superficial linear (Ra) da triplicata das membranas de EC, mistura física e EC:VS4 (3%; 1 h) obtidos através da análise superficial por perfilometria, com desvio padrão (DP) e desvio padrão relativo (DPR)

Membranas (n = 3)	Triplicata Ra (µm) (n = 3)	Ra média (µm)	DPR (%)
EC	0,42 ± 0,02 0,40 ± 0,01 0,42 ± 0,02	0,41 ± 0,01	2,03
MF EC:VS4	0,55 ± 0,02 0,47 ± 0,01 0,48 ± 0,02	0,50 ± 0,02	4,94
MB EC:VS4 (3%; 1 h)	0,47 ± 0,01 0,43 ± 0,02 0,41 ± 0,01	0,43 ± 0,02	3,87

Tabela 23. Valores de rugosidade superficial tridimensional (Sa) da triplicata das membranas de EC, mistura física e EC:VS4 (3%; 1 h) obtidos através da análise superficial por perfilometria, com desvio padrão (DP) e desvio padrão relativo (DPR)

Membranas (n = 3)	Triplicata Sa (μm) (n = 5)	Sa média (μm)	DPR (%)
EC	0,54 \pm 0,01 0,53 \pm 0,02 0,49 \pm 0,01	0,52 \pm 0,01	3,03
MF EC:VS4	1,05 \pm 0,01 1,04 \pm 0,02 1,06 \pm 0,02	1,05 \pm 0,006	0,54
MB EC:VS4 (3%; 1 h)	0,54 \pm 0,01 0,58 \pm 0,01 0,57 \pm 0,01	0,57 \pm 0,01	2,35

A comparação dos valores obtidos para a Ra ($p < 0$) (Tabela 22) e Sa ($p < 0,0001$) (Tabela 23) entre as membranas analisadas demonstrou uma associação estatisticamente significativa. A representação óptica tridimensional da rugosidade superficial das membranas de EC, mistura física e EC:VS4 (3%; 1 h) está ilustrada nas figuras abaixo (48, 49 e 50), onde é possível observar regiões em uma escala de cores que varia do branco, que representa pontos mais altos, até o azul escuro, referente aos pontos mais baixos da superfície da amostra.

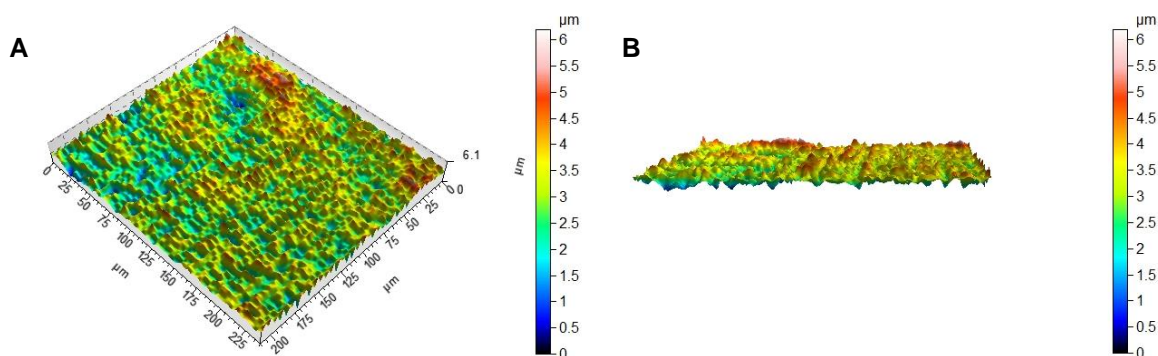


Figura 48. Representação tridimensional da rugosidade superficial da membrana de EC pura da área (A) superior e (B) lateral.

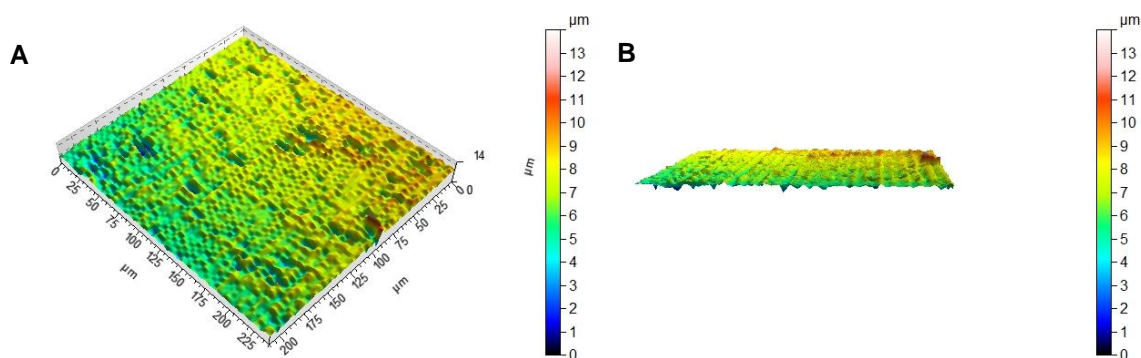


Figura 49. Representação tridimensional da rugosidade superficial da membrana da mistura física EC:VS4 da área (A) superior e (B) lateral.

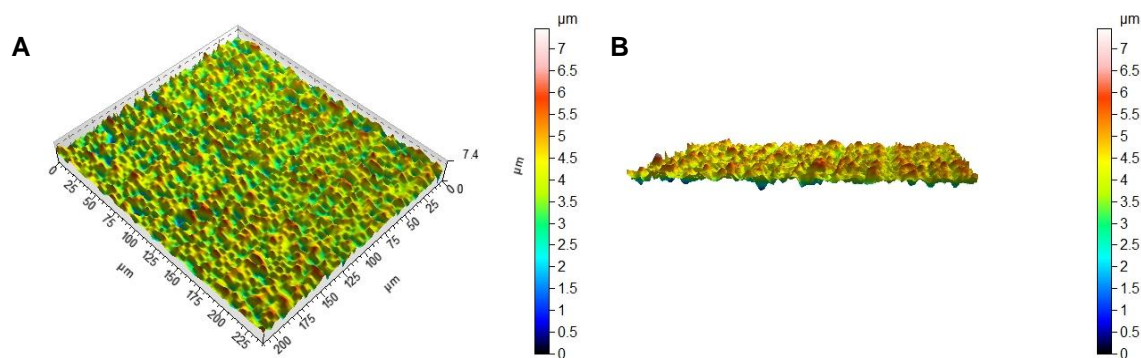


Figura 50. Representação tridimensional da rugosidade superficial da membrana polimérica EC:VS4 (3%; 1 h) da área (A) superior e (B) lateral.

A avaliação comparativa entre os valores encontrados para os parâmetros Ra e Sa, evidencia que as amostras analisadas apresentaram perfis de rugosidade diferentes. No que tange à Ra, propriedade que estabelece o perfil de rugosidade

ponto a ponto da amostra, verifica-se a elevada homogeneidade e baixa rugosidade superficial da membrana de EC ($R_a = 0,41 \mu\text{m} \pm 0,01$), comportamento característico de polímeros. Analisando-se os resultados obtidos para a membrana processada com a mistura física dos componentes, é possível constatar um valor de R_a médio de $0,50 \mu\text{m} \pm 0,02$, indicando que a adição da argila organofílica conduziu ao aumento da rugosidade de superfície linear em comparação a membrana do polímero isolado. O perfil de rugosidade linear da membrana polimérica EC:VS4 (3%; 1 h) ($R_a = 0,43 \pm 0,02$) demonstra que o pré-tratamento da organoargila mediante energia ultrasônica de alta intensidade e a formação do nanocompósito polimérico resultaram na redução da rugosidade do silicato lamelar. Diante disso, ratifica-se que a dispersão de baixa concentração de nanocarga na matriz polimérica e a esfoliação do silicato contribuíram para a obtenção de um perfil de R_a semelhante ao observado para a membrana de EC.

A avaliação do parâmetro S_a , que determina a rugosidade superficial tridimensional de uma determinada área e, conseqüentemente, permite uma avaliação mais representativa da amostra, suporta os dados verificados para a R_a . Nesse sentido, revela-se que a metodologia adotada para a formação do novo sistema polimérico nanoestruturado possibilitou a diminuição da rugosidade de superfície ($S_a = 0,57 \pm 0,01$), quando comparado ao perfil de rugosidade da mistura física ($S_a = 1,05 \pm 0,006$), indicando um comportamento mais similar ao encontrado para o polímero isolado ($S_a = 0,52 \pm 0,01$).

O perfil morfológico encontrado mediante a técnica de perfilometria corrobora os resultados obtidos por MEV, através da qual se evidenciou a redução substancial da rugosidade superficial e a dispersão homogênea da membrana de EC após a adição de nanocarga nas cadeias poliméricas.

4.2.3.3 ESTUDOS DE ABSORÇÃO DINÂMICA

A integridade de membranas poliméricas pode ser influenciada diretamente por sua capacidade de absorção de água (OJAGH *et al.*, 2010). A avaliação da absorção ou inchamento dinâmico (*dynamic swelling*) da membrana polimérica

obtida, polímero puro e sua respectiva mistura de componentes foi realizada através de testes de absorção dinâmica em meio aquoso, tampão fosfato pH 7,4 (PBS).

Todas as membranas analisadas mostraram-se impermeáveis à absorção de solução tampão, constatado pela ausência de ganho de peso durante todo o experimento. No intuito de avaliar o comportamento das membranas em meio aquoso, as mesmas foram deixadas imersas em PBS durante 7 dias. Entretanto, verificou-se que as membranas se mantiveram impermeáveis ao PBS. Isso se explica pelo fato de que a membrana polimérica EC:VS4 apresenta um caráter hidrofóbico, que se deve à elevada hidrofobicidade da EC e da argila organofílica (ARIAS *et al.*, 2010; FERNÁNDEZ-PÉREZ *et al.*, 2011). A Figura 51 ilustra o ensaio de absorção dinâmica realizado com as membranas de EC pura, polimérica EC:VS4 (3%; 1 h) e sua respectiva mistura física.



Figura 51. Imagem do estudo de absorção dinâmica realizado com a membrana polimérica do nanocompósito EC:VS4 (3%; 1 h).

Os resultados do ensaio de absorção dinâmica revelaram a formação de um sistema nanoestruturado com propriedades de barreira à absorção de água. As propriedades filmogênicas e a baixa permeabilidade da EC possibilitam a formação de membranas flexíveis e resistentes com potencial capacidade de atuar como barreira física à umidade (GUNDER, LIPPOLD & LIPPOLD, 1995; SAVAGE & RHODES, 1995). Diante disso, sugere-se a aplicação promissora de membranas de nanocompósitos de EC:VS4 como dispositivo direcionado à liberação controlada de fármacos (KEVADIYA, JOSHI & BAJAJ, 2010; FERNÁNDEZ-PÉREZ *et al.*, 2011; ALDOUSIRI *et al.*, 2012); filme de revestimento para comprimidos

(KHUNAWATTANAKUL *et al.*, 2011); material de embalagem (AZEREDO, 2009; LOMAKIN *et al.*, 2011) ou suporte para revestimento de *stents* (ZHEN *et al.*, 2009).

A elevada hidrofobicidade do novo material nanoestruturado pode limitar a aplicação deste sistema matricial polimérico como nanoexcipiente farmacêutico, impactando diretamente nas suas características de liberação (RAO & MURTHY, 2002; BARREIRO-IGLESIAS *et al.*, 2005). Neste sentido, inúmeras estratégias vêm sendo adotadas visando ao incremento da permeabilidade de membranas de EC como, por exemplo, a adição de agentes plastificantes, formação de poros mediante a utilização de solventes orgânicos e redução da espessura de filmes poliméricos (SÁNCHEZ-LAFUENTE *et al.*, 2002; RODRIGUES, 2010; MUSCHERT *et al.*, 2011).

5 CONCLUSÃO

Excipientes nanoestruturados têm se tornado uma importante ferramenta para o desenvolvimento de formas farmacêuticas sólidas e biomateriais, principalmente devido ao incremento de propriedades de barreira, mecânica, térmica e de superfície. Em suma, o presente estudo revelou que o processo de esfoliação dos silicatos lamelares MMTNa e VS4 através das duas metodologias adotadas foi, provavelmente, alcançado mediante a aplicação de energia ultrasônica de alta intensidade. A caracterização dos novos sistemas poliméricos obtidos por meio de RMN em fase sólida reforça a aplicação preferencial desta técnica como uma forma de elucidar a formação de novos nanocompósitos predominantemente esfoliados. Os estudos de esfoliação realizados mediante a incorporação de altas proporções de nanocarga resultaram no desenvolvimento de nanomateriais esfoliados PQH:MMTNa e PVP:MMTNa obtidos de forma rápida e econômica, possibilitando uma variedade de novas aplicações no campo da tecnologia farmacêutica. A inserção de baixas concentrações de nanocarga evidenciaram a formação de membranas poliméricas PVP:MMTNa e PVP:VS4 com maior predominância de esfoliação, quando comparado aos nanocompósitos poliméricos obtidos a partir da adição de altas concentrações de silicato. Os resultados encontrados para os sistemas poliméricos EC:VS4 revelaram a esfoliação total da VS4 após a incorporação de EC, a partir dos dois métodos empregados para a obtenção de materiais poliméricos nanoestruturados. Entretanto, evidenciou-se que baixas concentrações de VS4 pré-tratada foram suficientes para a desagregação interlamelar e formação de membranas de nanocompósitos preponderantemente esfoliados, com propriedades mecânicas, térmicas, de barreira, filmogênicas e de superfície únicas, em comparação à matriz polimérica pura. Essas características podem favorecer a aplicação do novo material nanoestruturado como um dispositivo promissor para sistemas de liberação controlada de fármacos, material de embalagem ou suporte para *stents*. Para isso, faz-se necessária a realização de estudos adicionais de funcionalidade para a abordagem de aspectos cruciais tais como, avaliação do material desenvolvido como nanoexcipiente do tipo matriz de liberação prolongada e filme de revestimento de formulações farmacêuticas de comprimidos ou visando à preparação de tecnologias de membranas.

6 PERSPECTIVAS

- Delineamento da formulação mediante a adição de excipientes do tipo plastificante à membrana nanoestruturada esfoliada EC:VS4, visando ao incremento das propriedades de elasticidade, absorção de água e funcionalidade;
- Investigar a aplicação da membrana polimérica EC:VS4 como nanoexcipiente do tipo matriz de liberação prolongada e sistema de revestimento em formulação de comprimidos, através da realização de ensaios de dissolução com fármaco modelo;
- Investigar a aplicação da membrana polimérica EC:VS4 como material de embalagem, de forma a explorar suas propriedades de barreira.

7 REFERÊNCIAS

- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos**. *Química Nova*, v. 25 (6b), p. 1145-1154, 2002.
- AGUZZI, C.; CERESO, P.; VISERAS, C.; CARAMELLA, C. **Use of clays as drug delivery systems: Possibilities and limitations**. *Applied Clay Science*, v. 36, p. 22-36, 2007.
- AKELAH, A.; EL-DEEN, N. S.; HILTNER, A.; BAER, E.; MOET, A. **Organophilic rubber-montmorillonite nanocomposites**. *Materials Letters*, v. 22, p. 97-102, 1995.
- ALBERTINI, B.; CAVALLARI, C.; PASSERINI, N.; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, M. L.; RODRIGUEZ, L. **Evaluation of b-lactose, PVP K12 and PVP K90 as excipients to prepare piroxicam granules using two wet granulation techniques**. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, v. 56, p. 479-48, 2003.
- ALDOUSIRI, B.; DHAKAL, H. N.; ONUH, S.; ZHANG, Z. Y.; BENNETT, N.; RICHARDSON, M. O. W. **Effect of layered silicate reinforcement on the structure and mechanical properties of spent polyamide-12 nanocomposites**. *Composites Part B: Engineering*, v. 43 (3), p. 1363-1367, 2012.
- ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. **Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials**. *Material Science Engineering R: Reports* 28 (1), p. 1-63, 2000.
- ALEXANDRE, B.; LANGEVIN, D.; MÉDÉRIC, P.; AUBRY, T.; COUDERC, H.; NGUYEN, Q. T.; SAITER, A.; MARAIS, S. **Water barrier properties of polyamide 12/montmorillonite nanocomposite membranes: Structure and volume fraction effects**. *Journal of Membrane Science*, v. 328 (1-2), p. 186-204, 2009.
- ALMEIDA, A. S.; TAVARES, M. I. B.; SILVA, E. O.; NETO, R. P. C.; MOREIRA, L. A. **Development of hybrid nanocomposites based on PLLA and low-field NMR characterization**, *Polymer Testing*, v. 31 (2), p. 267-275, 2012.
- ALTOÉ, R. **Preparação, caracterização e avaliação de sistemas nanocompósitos EVA/argila para aplicação em embalagens**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Eloisa Mano, Rio de Janeiro, 2009.

ARIAS, J. L.; LÓPEZ-VIOTA, M.; DELGADO, A. V.; RUIZ, M. A. **Iron/ethylcellulose (core/shell) nanoplatform loaded with 5-fluorouracil for cancer targeting.** Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v. 77 (1), p. 111-116, 2010.

ARICÒ, A. S.; BRUCE, P.; SCROSATI, B.; TARASCON, J. M.; SCHALKWIJK, W. V. **Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices.** Nature Materials, v. 4, p. 366-377, 2005.

ARMENTANO, I.; DOTTORI, M.; FORTUNATI, E.; MATTIOLI, S.; KENNY, J. M. **Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: A review.** Polymer Degradation and Stability, v. 95, p. 2126-2146, 2010.

ARORA, A.; PADUA, G. W. **Review: Nanocomposites in food packaging.** Journal of Food Science, v. 75 (1), 2009.

AUDIC, J. L.; CHAUFER, B. **Caseinate based biodegradable films with improved water resistance.** Journal of Applied Polymer Science, v. 117 (3), p. 1828-1836, 2010.

AYRES, E.; ORÉFICE, R. L. **Nanocompósitos Derivados de Dispersões Aquosas de Poliuretano e Argila: Influência da Argila na Morfologia e Propriedades Mecânicas.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 17 (4), p. 339-345, 2007.

AZEVEDO, M. M. M. **Nanoesferas e a Liberação Controlada de Fármacos.** 20 f. Monografia (Curso Tópicos Especiais em Química Orgânica IV) - Universidade Federal de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2002.

AZEREDO, H. M. C. **Nanocomposites for food packaging applications.** Food research International, v. 42, p. 1240-1253, 2009.

BARICK, A. K.; TRIPATHY, D. K. **Effect of organically modified layered silicate nanoclay on the dynamic viscoelastic properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites.** Applied Clay Science, v. 52, p. 312-321, 2011.

BARREIRO-IGLESIAS, R.; BROMBERG, L.; TEMCHENKO, M.; HATTON, A.; ALVAREZ-LORENZO, C.; CONCHEIRO, A. **Pluronic-g-poly(acrylic acid) copolymers as novel excipients for site specific, sustained release tablets.** European Journal of Pharmaceutical Sciences, v. 26, p. 374-385, 2005.

BEAUDOIN, J. J., DRAMÉ, H., RAKI, L. **Formation and characterization of calcium silicate hydrate-hexadecyltrimethylammonium nanostructure.** Journal of Materials Research, v. 23 (10), p. 2804-2815, 2008.

BEAUVALET, M. S. **Desenvolvimento de processos para produção de nanocompósitos de polietileno de alta densidade via polimerização in situ.** Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Rio Grande do Sul, 2010.

BIANCO, G., SOLDI, M.S., PINHEIRO, E.A., PIRES, A.T.N., GEHLEN, M.H., SOLDI, V. **Thermal stability of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone-co-methacrylic acid) copolymers in inert atmosphere.** Polymer Degradation and Stability, v. 80, p. 567-574, 2003.

BIERBRAUER, K. L.; ALASINO, R. V.; STRUMIA, M. C.; BELTRAMO, D. M. **Characterization of physicochemical properties of perfluorodecanoic acid-polyquaternium cellulose hydrogel.** Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v. 89 (1); p. 23-28, 2012.

BLUM, A. E., EBERL, D.D. **Measurement of clay surface areas by polyvinylpyrrolidone (PVP) sorption and its use for quantifying illite and smectite abundance.** Clays and Clay Minerals, v. 52, n. 5, p. 589-602, out. 2004.

BOTELHO, K. T. **Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização in situ para a obtenção em nanocompósitos antichamas de poliestireno.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2006.

BOURBIGOT, S.; VANDERHART, D. L.; GILMAN, J. W.; BELLAYER, S.; STRETZ, H.; PAUL, D. R. **Solid state NMR characterization and flammability of styrene-acrylonitrile copolymer montmorillonite nanocomposite.** Polymer, v. 45, p. 7627-7638, 2004.

BRAMBILLA, D.; DROUMAGUET, B.; NICOLAS, J. ; HASHEMI, S. H. ; WU, L. P. ; MOGHIMI, S. M.; COUVREUR, P.; ANDRIEUX, K. **Nanotechnologies for Alzheimer's disease: diagnosis, therapy, and safety issues.** Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, v. 7 (5), p. 521-540, 2011.

CAMARGO, P. H. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. **Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities.** Materials Research, v. 12 (1), p. 1-39, 2009.

CAMPBELL, K.; CRAIG, D. Q. M.; McNALLY, T. **Poly(ethylene glycol) layered silicate nanocomposites for retarded drug release prepared by hot-melt extrusion**. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 363, p. 126-131, 2008.

CARMO, F. A. **Preparo e avaliação de novas formulações farmacêuticas de liberação prolongada de nanocompósitos de aciclovir e dapsona**. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Faculdade de Farmácia, Rio de Janeiro, 2009.

CAUVIN, L.; KONDO, D.; BRIEU, M.; BHATNAGAR, N. **Mechanical properties of polypropylene layered silicate nanocomposites: characterization and micro-macro modelling**. *Polymer Testing*, v. 29 (2), p. 245-250, 2010.

CERVANTES-UC, J. M.; ESPINOSA, J. I. M.; RODRÍGUEZ, J. V. C.; ORTEGA, A. A.; TORRES, H. V.; FERNÁNDEZ, A. M.; ROMÁN, J. S. **TGA/FTIR studies of segmented aliphatic polyurethanes and their nanocomposites prepared with commercial montmorillonites**. *Polymer Degradation and Stability*, v. 94 (10), p. 1666-1677, 2009.

CHAMBIN, O.; CHAMPION, D.; DEBRAY, C.; ROCHAT-GONTHIER, M. H.; LE MESTE, M.; POURCELOT, Y. **Effects of different cellulose derivatives on drug release mechanism studied at a preformulation stage**. *Journal of Controlled Release*, v. 95 (1), p. 101-108, 2004.

CHAN, W. C. **Bionanotechnology progress and advances**. *Biological Blood Marrow Transplant*, v. 12, p. 87-91, 2006.

CHANG, J. H.; KIM, S. J.; JOO, Y. L.; IM, S. **Poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by in situ interlayer polymerization: the thermo-mechanical properties and morphology of the hybrid fibers**. *Polymer*, v. 45, p. 919-926, 2004.

CHEN, T.; TIEN, Y.; WEI, K. **Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposites**. *Polymer*, v. 41 (4), p. 1345-1353, 2000.

CHEN, B.; EVANS, J. R. G.; GREENWELL, H. C.; BOULET, P.; COVENEY, P. V.; BOWDEN, A. A.; WHITIN, A. **A critical appraisal of polymer-clay nanocomposites**. *Chemical Society Reviews*, v. 37 (3), p. 568-594, 2008.

CHOY, J. H.; CHOI, S. J.; OH, J. M.; PARK, T. **Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications**. *Applied Clay Science*, v. 36 (1-3), p. 122-132, 2007.

CHUNG, J. W.; SON, S.; CHUN, S.; KANG, T. J.; KWAK, S. **Thermally stable exfoliated poly(ethylene terephthalate) (PET) nanocomposites as prepared by selective removal of organic modifiers of layered silicate**. *Polymer Degradation and Stability*, v. 93 (1), p. 252-259, 2008.

COELHO, G. L. N.; DORNELAS, C. B.; SOARES, K. C. C.; SANTOS, E. P.; VERGNANINI, A.; SANTOS, T. C.; RODRIGUES, C. R.; CASTRO, H. C.; DIAS, L. R. S.; CABRAL, L. M. **Preparation and Evaluation of Inclusion Complexes of Commercial Sunscreens in Cyclodextrins and Montmorillonites: Performance and Substantivity Studies**. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, v. 34 (5), p. 536-546, 2008.

COSTA, R. F. O. **Estudo da rugosidade do plano (100) do silício monocristalino submetido à corrosão anisotrópica em KOH**. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Física, Belo Horizonte, 2008.

COUTINHO, S. S. **Estudo do desenvolvimento de comprimidos de liberação prolongada de blendas polissacarídicas de montmorilonita. Avaliação do uso de Monoestearato de glicerila, quitosano e HPMC**. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Faculdade de farmácia, Rio de Janeiro, 2004.

CROWLEY, M. M.; SCHROEDER, B.; FREDERSDORF, A.; OBARA, S.; TALARICO, M.; KUCERA, S.; MCGINITY, J. W. **Physicochemical properties and mechanism of drug release from ethyl cellulose matrix tablets prepared by direct compression and hot-melt extrusion**. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 269 (2), p. 509-522, 2004.

DANTAS, C. B. **Estudo de alternativas para a obtenção de novos nanossistemas terapêuticos para o combate de neoplasias sistêmicas**. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Faculdade de farmácia, Rio de Janeiro, 2009.

DESAI, J.; ALEXANDER, K.; RIGA, A. **Characterization of polymeric dispersions of dimenhydrinate in ethyl cellulose for controlled release**. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 308 (1-2), p. 115-123, 2006.

DORNELAS, C. B. **Estudo do processo de intercalação via solução PVP-bentonita e de sua viabilidade como promotor de dissolução em formulações farmacêuticas**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Eloisa Mano, Rio de Janeiro, 2009.

DORNELAS, C. B.; RESENDE, D. K.; TAVARES, M. I. B.; GOMES, A. S. **Preparação e avaliação reacional de nanocompósitos de PVP K-30-montmorilonita (natural e organicamente modificada) por difração de raios-X.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 18 (2), p. 187-192, 2008.

DORNELAS, C. B.; SILVA, A. M.; DANTAS, C. B.; RODRIGUES, C. R.; COUTINHO, S. S.; SATHLER, P. C.; CASTRO, H. C.; DIAS, L. R. S.; SOUSA, V. P.; CABRAL, L. M. **Preparation and evaluation of a new nano pharmaceutical excipients and drug delivery system based in polyvinylpyrrolidone and silicate.** *Journal of Pharmaceutical Science*, v. 14 (1), p. 17-35, 2011.

EMERICH, D. F. **Nanomedicine-prospective therapeutic and diagnostic applications.** *Expert Opinion on Biological Therapy*, v. 5, p. 1-5, 2005.

FAROKHZAD, O. C.; LANGER, R. **Impact of nanotechnology on drug delivery.** *ACS Nano*, v. 3 (1), p. 16-20, 2009.

FERNÁNDEZ-PÉREZ, M.; VILLAFRANCA-SÁNCHEZ, M.; FLORES-CÉSPEDES, F.; DAZA-FERNÁNDEZ, I. **Ethylcellulose and lignin as bearer polymers in controlled release formulations of chloridazon.** *Carbohydrate Polymers*, v. 83 (4), p. 1672-1679, 2011.

FISCHER, H. **Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications.** *Materials Science and Engineering: C*, v. 23 (6-8), p. 763-772, 2003.

FORTUNATO, E. **As metas da nanotecnologia: Aplicações e Implicações.** Centro de Investigação de Materiais. Departamento de Ciência dos Materiais. Universidade Nova de Lisboa, 2005.

FREIBERG, S.; ZHU, X. X. **Polymer microspheres for controlled drug release.** *International Journal of Pharmaceutics*, v. 282 (1-2), p. 1-18, 2004.

FUDALA, À.; PALINKO, I.; KIRICS, I. **Preparation and characterization of hybrid organic-inorganic composite materials using amphoteric property of amino acids: amino acids intercalated layered double hydroxide and montmorillonite.** *Inorganic Chemistry*, v. 38, p. 4653-4658, 1999.

FUKUSHIMA, K.; TABUANI, D.; CAMINO, G. **Poly(lactic acid)/clay nanocomposites: effect of nature and content of clay on morphology, thermal and thermo-mechanical properties.** *Materials Science and Engineering: C*, v. 32 (7), p. 1790-1795, 2012.

GALWEY, A. K.; CRAIG, D. Q. M. **Thermogravimetric Analysis: Basic principles.** In: **Thermal Analysis of Pharmaceuticals.** 1 ed. CRC Press.; p. 139 -193, 2007.

GAO, B.; CHEN, G. Z.; PUMA, G. L. **Carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/TiO₂) nanocomposites prepared by conventional and novel surfactant wrapping sol-gel methods exhibiting enhanced photocatalytic activity.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 89 (3-4), p. 503-509, 2009.

GAROFALO, E.; FARIELLO, M. L.; MAIO, L. D.; INCARNAT, L. **Effect of biaxial drawing on morphology and properties of copolyamide nanocomposites produced by film blowing.** *European Polymer Journal*, v. 49 (1), p. 80-89, 2013.

GOPAKUMAR, T. G.; LEE, J. A.; KONTOPOULOU, M.; PARENT, J. S. **Influence of clay exfoliation on the physical properties of Montmorillonite/polyethylene composites.** *Polymer*, v. 43, p. 5483-5491, 2002.

GULTEK, A.; SECKIN, T.; ONAL, Y.; ICDUYGU, M. G. **Preparation and phenol captivating properties of polyvinylpyrrolidone-montmorillonite hybrid materials.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 81 (2), p. 512-519, 2001.

GUNDER, W.; LIPPOLD, B. H.; LIPPOLD, B. C. **Release of drugs from ethylcellulose microcapsules (diffusion pellets) with pore formers and pore fusion.** *European Journal of Pharmaceutical Science*, v. 3, p. 203-214, 1995.

HOARE, T.; TIMKO, B. P.; SANTAMARIA, J.; GOYA, G. F.; IRUSTA, S.; LAU, S.; STEFANESCU, C. F.; LIN, D.; LANGER, R.; KOHANE, D. S. **Magnetically triggered nanocomposite membranes: a versatile platform for triggered drug release.** *NanoLetters*, v. 11, p. 1395-1400, 2011.

HOCINE, N. A.; MÉDÉRIC, P.; AUBRY, T. **Mechanical properties of polyamide-12 layered silicate nanocomposites and their relations with structure.** *Polymer Testing*, v. 27 (3), p. 330-339, 2008.

HONG, H.; WEI, J.; LIU, C. **Development of asymmetric gradational-changed porous chitosan membrane for guided periodontal tissue regeneration.** *Composites: Part B*, v. 38, p. 311-316, 2007.

HSIAO, C. N.; HUANG, K. S. **Synthesis, characterization, and applications of polyvinylpyrrolidone/SiO₂ hybrid materials**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 96 (5), p. 1936-1942, 2005.

IVANOVA, M. V.; LAMPRECHT, C.; LOUREIRO, M. J.; HUZIL, J. T.; FOLDVARI, M. **Pharmaceutical characterization of solid and dispersed carbon nanotubes as nanoexcipients**. *International Journal of Nanomedicine*, v. 7, p. 403-415, 2012.

JIANZHONG, M.; DANGGE, G.; BIN, L.; YUN, C.; JIANFANG, D. **Study on PVP/C-MMT Nanocomposite Material via Polymer Solution-Intercalation Method**. *Materials and Manufacturing Process*, v. 22 (6), p. 715-720, 2007.

JOSHI, G. V.; PATEL, H. A.; KEVADIYA, B. D.; BAJAJ, H. C. **Montmorillonite intercalated with vitamin B1 as drug carrier**. *Applied Clay Science*, v. 45, p. 248-253, 2009a.

JOSHI, G. V.; KEVADIYA, B. D.; PATEL, H. A.; BAJAJ, H. C.; JASRA, R. V. **Montmorillonite as a drug delivery system: intercalation and in vitro release of timolol maleate**. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 374, p. 53-57, 2009b.

KAYNAK, C.; NAKAS, G. I.; ISITMAN, N. A. **Mechanical properties, flammability and char morphology of epoxy resin/montmorillonite nanocomposites**. *Applied Clay Science*, v. 46, p. 319-324, 2009.

KEVADIYA, B. D.; JOSHI, G. V.; BAJAJ, H. C. **Layered bionanocomposites as carrier for procainamide**. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 388, p. 280-286, 2010.

KHUNAWATTANAKUL, W.; PUTTIPIPAKHACHORN, S.; RADES, T.; PONGJANYAKUL, T. **Novel chitosan-magnesium aluminum silicate nanocomposite film coatings for modified-release tablets**. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 407 (1-2), p. 132-141, 2011.

KILIARIS, P.; PAPASPYRIDES, C. D. **Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy**. *Progress in Polymer Science*, v. 35 (7), p. 902-958, 2010.

KODGIRE, P.; KALGAONKAR, R.; HAMBIR, S.; BULAKH, N.; JOG, J. P. **PP/clay nanocomposites: Effect of clay treatment on morphology and dynamic mechanical properties**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 81 (7), p. 1786-1792, 2001.

KOO, C. M.; HAM, H. T.; CHOI, M. H.; KIM, S. O.; CHUNG, I. J. **Characteristics of polyvinylpyrrolidone-layered silicate nanocomposites prepared by attrition ball milling**. *Polymer*, v. 44 (3), p. 681-689, 2003.

KOO, O. M.; RUBINSTEIN, I.; ONYUKSEL, H. **Role of nanotechnology in targeted drug delivery and imaging: a concise review**. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, v. 1, p. 193– 212, 2005.

KORNMAN, X.; LINDBERG, H.; BERGLUND, L. A. **Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure**. *Polymer*, v. 42 (4), p. 1303-1310, 2001.

KRZACZKOWSKA, J.; STRANKOWSKI, M.; JURGA, S.; JURGA, K.; PIETRASZKO, A. **NMR dispersion studies of poly(ethylene oxide)/sodium montmorillonite nanocomposites**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 356 (20-22), p. 945-951, 2010.

KUMAR, S.; JOG, J. P.; NATARAJAN, U. **Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate)-clay nanocomposites via melt intercalation: The effect of organoclay on the structure and thermal properties**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 89 (5), p. 1186-1194, 2003.

KUMAR, A. P.; DEPAN, D.; TOMER, N. S.; SINGH, R. P. **Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—Trends and future perspectives**. *Progress in Polymer Science*, v. 34, p. 479–515, 2009.

KUO, S. M.; CHANG, S. J.; NIU, G. C. C.; LAN, C. W.; CHEN, W. T.; YANG, C. Z. **Guided Tissue Regeneration with use of β - TCP/Chitosan Composite membrane**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 112, p. 3127-3134, 2009.

LAI, H. L.; PITT, K. ; CRAIG, D. Q. M. **Characterisation of the thermal properties of ethylcellulose using differential scanning and quasi-isothermal calorimetric approaches**. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 386 (1-2), p. 178-184, 2010.

LANDRY, V.; BLANCHET, P.; RIEDL, B. **Mechanical and optical properties of clay-based nanocomposites coatings for wood flooring**. *Progress in Organic Coatings*, v. 67 (4), p. 381-388, 2010.

LEBARON, P. C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T. J. **Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview**. *Applied Clay Science*, v. 15 (1-2), p. 11-29, 1999.

LEE, E. C.; MIELEWSKI, D. F.; BAIRD, R. J. **Exfoliation and dispersion enhancement in polypropylene nanocomposites by in-situ melt phase ultrasonication.** *Polymer Engineering & Science*, v. 44 (9), p. 1773-1782, 2004.

LEW, C. Y.; MURPHY, W. R.; McNALLY, G. M. **Preparation and properties of polyolefin-clay nanocomposites.** *Polymer Engineering & Science*, v. 44 (6), p. 1027-1035, 2004.

LI, X.; ZHAN, Z.; PENG, G.; WANG, W. **Nano-disassembling method-A new method for preparing completely exfoliated epoxy/clay nanocomposites.** *Applied Clay Science*, v. 55, p. 168-172, 2012.

LINAZASORO, G. **Potential applications of nanotechnologies to Parkinson's disease therapy.** *Parkinsonism & Related Disorders*, v. 14 (5), p. 383-392, 2008.

LOMAKIN, S. M.; ROGOVINA, S. Z.; GRACHEV, A. V.; PRUT, E. V.; ALEXANYAN, C. V. **Thermal degradation of biodegradable blends of polyethylene with cellulose and ethylcellulose.** *Thermochimica Acta*, v. 521 (1-2), p. 66-73, 2011.

LOPES, C. M.; LOBO, J. M. S.; COSTA P. **Formas farmacêuticas de liberação modificada: polímeros hidrofílicos.** *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v. 41 (2), p. 143-154, 2005.

MACLEOD, G. S.; FELL, J. T.; COLLETT, J. H. **Studies on the physical properties of mixed pectin/ethylcellulose films intended for colonic drug delivery.** *International Journal of Pharmaceutics*, v. 157 (1), p. 53-60, 1997.

MAJDZADEH-ARDAKANI, K.; NAZARI, B. **Improving the mechanical properties of thermoplastic starch/poly(vinyl alcohol)/clay nanocomposites.** *Composites Science and Technology*, v. 70 (10), p. 1557-1563, 2010.

MARTINS, A. B.; FERREIRA, H. S.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. A. **Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático.** 4º PDPETRO, São Paulo: Campinas, p. 1-10, 2007.

MASENELLI-VARLOT, K.; REYNAUD, E.; VIGIER, G.; VARLET, J. **Mechanical properties of clay-reinforced polyamide.** *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 40 (3), p. 272-283, 2001.

McBAIN, S. C.; YIU, H. H. P.; HAJ, A. E.; DOBSON, J. **Polyethyleneimine functionalized iron oxide nanoparticles as agents for DNA delivery and transfection.** Journal of Materials Chemistry, v. 17, p. 2561-2565, 2007.

MENDES, L. C.; TAVARES, M. I. B.; MANO, E. B. **Compatibility of iPP/HOCP binary blends by OM, DSC, DMTA and ^{13}C nuclear magnetic resonance.** Polymer Testing, v. 15 (1), p. 53-68, 1996.

MENEGHETTI, P.; QUTUBUDDI, S. **Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites.** Thermochimica Acta, v. 442, p. 74-77, 2006.

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. 152-159, 2008.

MENG, N.; ZHOU, N.; ZHANG, S.; SHEN, J. **Controlled release and antibacterial activity of chlorhexidine acetate (CA) intercalated in montmorillonite.** International Journal of Pharmaceutics, v. 382 (1-2), p. 45-49, 2009.

MESSERSMITH, P. B.; GIANNELIS, E. P. **Synthesis and Barrier Properties of Poly(e-Capro1actone)- Layered Silicate Nanocomposites.** Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, v. 33 (7), p.1047-1057, 2003.

MONTEIRO, M. S. S. B.; CHÁVEZ, F. V.; SEBASTIÃO, P. J; TAVARES, M. I. B. **^1H NMR relaxometry and X-ray study of PCL/nevirapine.** Polymer Testing, v. 32, p. 553-566, 2013.

MORRISON, R.T., BOYD, R.N. **Química Orgânica.** 15. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p. 108, 2009.

MOTTA, L. M. **Nanocompósitos PHB/argila e sua aplicação no desenvolvimento de medicamentos de baixa solubilidade.** Tese (Doutorado em Ciências e Tecnologia de Polímeros) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Eloisa Mano, Rio de Janeiro, 2010.

MUSCHERT, S.; SIEPMANN, F.; LECLERCQ, B.; SIEPMANN, J. **Dynamic and static curing of ethylcellulose:PVA-PEG graft copolymer film coatings.** European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, v. 78 (3), p. 455-461, 2011.

NAIR, R.; NYAMWEYA, N.; GÖNEN, S.; MARTINEZ-MIRANDA, L. J. ; HOAG, S. W. **Influence of various drugs on the glass transition temperature of poly(vinylpyrrolidone): a thermodynamic and spectroscopic investigation.** International Journal of Pharmaceutics, v. 225, p. 83–96, 2001.

NAIR, L. S.; LAURENCIN, C. T. **Biodegradable polymers as biomaterials.** Progress in Polymer Science, v. 32 (8-9), p. 762-798, 2007.

OJAGH, S. M.; REZAEI, M.; RAZAVI, S. H.; HOSSEINI, S. M. H. **Development and evaluation of a novel biodegradable film made from chitosan and cinnamon essential oil with low affinity toward water.** Food Chemistry, v. 122, p. 161-166, 2010.

OKUDA, Y.; IRISAWA, Y.; OKIMOTO, K.; OSAWA, T.; YAMASHITA, S. **Further improvement of orally disintegrating tablets using micronized ethylcellulose.** International Journal of Pharmaceutics, v. 423 (2), p. 351-359, 2012.

OU, Y.; YANG, F.; YU, Z. Z. **A new conception on the toughness of nylon 6/silica nanocomposite prepared via in situ polymerization.** Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, v. 36 (5), p. 789-795, 1998.

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 (330), p. 213-226, 2008.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. **Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorillonita organofílica.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 16 (2), p. 136-140, 2006.

PARRA, B. S.; GENNARI, R. C.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. **Rugosidade superficial de revestimentos cerâmicos.** Cerâmica Industrial, v. 11 (2), p. 15-8, 2006.

PASSOS, A. A.; TAVARES, M. I. B.; NETO, R. C. P.; FERREIRA, A. G. **The use of solid state NMR to evaluate of EVA/silica films.** Journal of Nano Research, v. 18-19, p. 219-226, 2012.

PATEL, H. A.; SHAH, S.; SHAH, D. O.; JOSH, P. A. **Sustained release of venlafaxine from venlafaxine–montmorillonite–polyvinylpyrrolidone composites.** Applied Clay Science, v. 51 (1-2); p. 126-130, 2011.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. **Polymer nanotechnology: nanocomposites.** *Polymer*, v. 49, p. 3187-3204, 2008.

PAVLIDOU, S., PAPASPYRIDES, C. D. **A review on polymer-layered silicate nanocomposites.** *Progress in Polymer Science*. 33 (12), 1119-1198, 2008.

PEARNOCHOB, N.; BODMEIER, R. **Coating of pellets with micronized ethylcellulose particles by a dry powder coating technique.** *International Journal of Pharmaceutics*, v. 268 (1-2), p. 1-11, 2003.

PEETERBROECK, S.; ALEXANDRE, M.; NAGY, J. B.; PIRLOT, C.; FONSECA, A.; MOREAU, N.; PHILIPPIN, G.; DELHALLE, J.; MEKHALIF, Z.; SPORKEN, R.; BEYER, G.; DUBOIS, P. **Polymer-layered silicate-carbon nanotube nanocomposites: unique nanofiller synergistic effect.** *Composites Science and Technology*, v. 64 (15), p. 2317-2323, 2004.

PEREIRA, A. D. A.; LOUSADA, P. P.; ANGULO, I.; CRUZ, J. M. **Development of new polyolefin films with nanoclays for application in food packaging.** *European Polymer Journal*, v. 43, p. 2229-2243, 2007.

PUTTIPIPATKHACHORN, S., PONGIANYAKUL, T., PRIPREM, A. **Molecular interaction in alginate beads reinforced with sodium starch glycolate or magnesium aluminum silicate, and their physical characteristics.** *International Journal of Pharmaceutics*. v. 293, p. 51-62, 2005.

RAMASUNDARAM, S.; YOON, S.; KIM, K. J.; PARK, C. **Preferential formation of electroactive crystalline phases in poly(vinylidene fluoride)/organically modified silicate nanocomposites.** *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 46 (20), p. 2173-2187, 2008.

RAO, B. S.; MURTHY, K. V. R. **Studies on rifampicin release from ethylcellulose coated nonpareil beads.** *International Journal of Pharmaceutics*, v. 231 (1), p. 97-106, 2002.

RATNAYAKE, U. N.; HAWORTH, B. **Polypropylene-clay nanocomposites: influence of low molecular weight polar additives on intercalation and exfoliation behavior.** *Polymer Engineering & Science*, v. 46 (8), p. 1008-1015, 2006.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. **Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: a review from preparation to processing**. Progress in Polymer Science, v. 28, p. 1539-1641, 2003.

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, v. 20 (3), p. 231-235, 2010.

ROCHA, H. A. **Preparação e caracterização de nanocompósitos de uso em sistemas de liberação controlada de fármacos**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Rio de Janeiro, 2008.

ROCHA, H. V. A.; GOMES, A. S.; DORNELAS, C. B.; CARMO, F. A.; RODRIGUES, C. R.; CASTRO, H.; SANTOS, T. C.; CABRAL, L. M. **The preparation and evaluation of sodium and alkylammonium montmorillonite and polysaccharide nanocomposites as sustained release excipients**. Polymer: Plastics Technology and Engineering, v. 47 (10-12), p. 1256-1264, 2008.

RODRIGUES, A. P. O. **Estudo do processo de esfoliação via solução para obtenção de nanocompósitos e de sua viabilidade como excipientes em formulações farmacêuticas**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Polímeros) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Rio de Janeiro, 2010.

ROWE, R. C.; SHESKEY, P. J.; QUINN, M. E. **Handbook of Pharmaceutical Excipients**, 6^a ed. London: Pharmaceutical Press, 2009, p. 262.

RYTTING, E.; NGUYEN, J.; WANG, X.; KISSEL, T. **Biodegradable polymeric nanocarriers for pulmonary drug delivery**. Informa Healthcare, v. 5 (6), p. 629-639, 2008.

SAHOO, S. K.; LABHASETWAR, V. **Nanotech approaches to drug delivery and imaging**. Drug Discovery Today, v. 8 (24), p. 1112-1120, 2003.

SAHOO, S. K.; PARVEEN, S.; PANDA, J. J. **The present and future of nanotechnology in human health care**. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, v. 3, p. 20-31, 2007.

SÁNCHEZ- LAFUENTE, C.; FAUCCI, M. T.; FERNÁNDEZ-ARÉVALO, M.; ÁLVAREZ-FUENTES, J.; RABASCO, A. M.; MURA, P. **Development of sustained**

release matrix tablets of didanosine containing methacrylic and ethylcellulose polymers. International Journal of Pharmaceutics, v. 234 (1-2), p. 213-221, 2002.

SARAVANAN, M.; ANUPAMA, B. **Development and evaluation of ethylcellulose floating microspheres loaded with ranitidine hydrochloride by novel solvent evaporation-matrix erosion method.** Carbohydrate Polymers, v. 85 (3), p. 592-598, 2011.

SAVAGE, G. V.; RHODES, C. T. **The sustained release coating of solid dosage Forms: A historical review.** Drug Development and Industrial Pharmacy, v. 21, p. 93-118, 1995.

SCHEU, M.; VEEFKIND, V.; VERBANDT, Y.; MOLINA GALAN, E.; ABSALOM, R.; FÖRSTER, W. **Mapping nanotechnology patents: The EPO approach.** World Patent Information, v. 28 (3), p. 204-211, 2006.

SCHMIDT, C.; LAMPRECHT, A. **Nanocarriers in Drug Delivery - Design, Manufacture and Physicochemical Properties.** Pan Stanford Publishing, 2009, In: Nanotherapeutics – Drugs Delivery Concepts in Nanoscience, cap. 1, p. 3-37.

SHI, X.; GAN, Z. **Preparation and characterization of poly(propylenecarbonate)/montmorillonite nanocomposites by solution intercalation.** European Polymer Journal, v. 43 (12), p. 4852-4858, 2007.

SHOKUH FAR, A.; ZARE-SHAHABADI, A.; ATAI, A.; EBRAHIMI-NEJAD, S.; TERMEH, M. **Predictive modeling of creep in polymer/layered silicate nanocomposites.** Polymer Testing, v. 31, p. 345-354, 2012.

SIEW, L. F.; BASIT, A. W.; NEWTON, J. M. **The properties of amylase-ethylcellulose films cast from organic-based solvents as potential coatings for colonic drug delivery.** European Journal of Pharmaceutical Sciences, v. 11 (2), p. 133-139, 2000.

SILVA, A. A.; DAHMOUCHE, K.; SOARES, B. G. **The effect of addition of acrylic acid and thioglycolic acid on the nanostructure and thermal stability of PMMA-montmorillonite nanocomposites.** Applied Clay Science, v. 47 (3-4), p. 414-420, 2010.

SONAWANE, N. D.; SZOKA, F. C.; VERKMAN, A. S. **Chloride accumulation and swelling in endosomes enhances DNA transfer by polyamine-DNA.** Journal of Biological Chemistry, v. 278, p. 44826-44831, 2003.

SORRENTINO, A.; GORRASI, G.; VITTORIA, V. **Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications.** Trends in Food Science & Technology, v. 18, p. 84-95, 2007.

SUIN, S.; SHRIVASTAVA, N. K.; MAITI, S.; KHATUA, B. B. **Phosphonium modified organoclay as potential nanofiller for the development of exfoliated and optically transparent polycarbonate/clay nanocomposites: preparation and characterizations.** European Polymer Journal, v. 49, p. 49-60, 2013.

SWAIN, S. K.; ISAYEV, A. I. **Effect of ultrasound on HDPE/clay nanocomposites: Rheology, structure and properties.** Polymer, v. 48, p. 281-289, 2007.

SZCZERBA, M.; SRODON, J.; SKIBA, M.; DERKOWSKI, A. **One-dimensional structure of exfoliated polymer-layered silicate nanocomposites: A polyvinylpyrrolidone (PVP) case study.** Applied Clay Science, v. 47, p. 235-241, 2010.

TANG, X.; ALAVI, S.; HERALD, T. J. **Effects of plasticizers on the structure and properties of starch-clay nanocomposite film.** Carbohydrate Polymers, v. 74, p. 552-558, 2008.

TAVARES, M. I. B.; NOGUEIRA, R. F.; GIL, R. A. S. S.; PRETO, M.; SILVA, E. O.; SILVA, M. B. R.; MIGUEZ, E. **Polypropylene-clay nanocomposites structure probed by H NMR relaxometry.** Polymer Testing, v. 26 (8), p. 1100-1102, 2007.

TIAN, H.; TANG, Z.; ZHUANG, X.; CHEN, X.; JING, X. **Biodegradable synthetic polymers: preparation, functionalization and biomedical application.** Progress in Polymer Science, v. 37, p. 237-280, 2012.

TIWARI, R. R.; NATARAJAN, U. **Thermal and mechanical properties of melt processed intercalated poly(methyl methacrylate)-organoclay nanocomposites over a wide range of filler loading.** Polymer International, v. 57 (5), p. 738-743, 2008.

TJONG, S. C. **Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites.** Materials Science and Engineering, v. 53, p. 73-197, 2006.

VISERAS, C.; LOPES-GALINDO, A. **Pharmaceutical applications of some Spanish clays (sepiolite, palygorskite, bentonite): some preformulations studies.** Applied Clay Science, v. 14, p. 69-82, 1999.

VISERAS, C.; AGUZZI, C.; CEREZO, P.; BEDMAR, M. C. **Biopolymer-clay nanocomposites for controlled drug delivery**. *Materials Science and Technology*, v. 24 (9), p. 1020-1026, 2008a.

VISERAS, M. T.; AGUZZI, C.; CEREZO, P.; VISERAS, C.; VALENZUELA, C. **Equilibrium and kinetics of 5-aminosalicylic acid adsorption by halloysite**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 108 (1-3), p. 112-116, 2008b.

WANG, X.; DU, Y.; LUO, J. **Biopolymer /montmorillonite nanocomposite: preparation, drug-controlled release property and cytotoxicity**. *Nanotechnology*, v. 19 (6), p. 1-7, 2008.

WU, P.; HUANG, Y.; CHANG, J.; TSAI, M.; TSAI, Y. **Preparation and evaluation of sustained release microspheres of potassium chloride prepared with ethylcellulose**. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 260 (1), p. 115-121, 2003.

WU, T. M.; WU, C. Y. **Biodegradable poly(lactic acid)/chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization**. *Polymer Degradation and Stability*, v. 91 (9), p. 2198-2204, 2006.

XIA, T.; KOVOCHICH, M.; LIONG, M.; MENG, H.; KABEHIE, S.; GEORGE, S. **Polyethyleneimine coating enhances the cellular uptake of mesoporous silica nanoparticles and allows safe delivery of siRNA and DNA constructs**. *ACS Nano*, v. 3, p. 3273-3286, 2009.

XIANMIAO, C.; YUBAO, L.; YI, Z.; LI, Z.; JIDONG, L.; HUANAN, W. **Properties and in vitro biological evaluation of nano-hydroxyapatite/chitosan membranes for bone guided regeneration**. *Materials Science and Engineering: C*, v. 29 (1), p. 29-35, 2009.

XIAO, J.; HU, Y.; WANG, Z.; TANG, Y.; CHEN, Z.; FAN, W. **Preparation and characterization of poly(butylene terephthalate) nanocomposites from thermally stable organic-modified montmorillonite**. *European Polymer Journal*, v. 41 (5), p. 1030-1035, 2005.

XIAOYING, W.; YUMIN, D.; JIWEN, L. **Biopolymer /montmorillonite nanocomposite: preparation, drug-controlled release property and cytotoxicity**. *Nanotechnology*, v. 19, p. 1-7, 2008.

XIONG, J.; LIU, Y.; YANG, X.; WANG, X. **Thermal and mechanical properties of polyurethane/montmorillonite nanocomposites based on a novel reactive modifier**. *Polymer Degradation and Stability*, v. 86, p. 549-555, 2004.

YANG, X.; CHEN, X.; ZHANG, X.; YANG, W.; EVANS, D. G. **Direct electrochemistry and electrocatalysis with horseradish peroxidase immobilized in polyquaternium-manganese oxide nanosheet nanocomposite films**. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 134 (1), p. 182-188, 2008.

YANG, L., ZHANG, L., WEBSTER, T.J. **Nanobiomaterials: State of the art and future trends**. *Advanced Engineering Materials*. v. 13 (6), p. 197-217, 2011.

YUAN, W.; YUAN, J.; ZHANG, F.; XIE, X. **Syntheses, characterization, and in vitro degradation of ethylcellulose-graft-poly(ϵ -caprolactone)-block-poly(L-lactide) copolymers by sequential ring-opening-polymerization**. *Biomacromolecules*, v. 8 (4), p. 1101-1108, 2007.

YU, Z.; YIN, J.; YAN, S.; XIE, Y.; MA, J.; CHEN, X. **Biodegradable poly(L-lactide)/poly(ϵ -caprolactone)-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization**. *Polymer*, v. 48 (21), p. 6439-6447, 2007.

ZABSKA, M.; JASKIEWICZ, K.; KIERSNOWSKI, A.; SZUSTAKIEWICZ, K.; RATHGEBER, S.; PIGLOWSKI, J. **Spontaneous exfoliation and self-assembly phenomena in polyvinylpyrrolidone/synthetic layered silicate nanocomposites**. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 80, p. 1125-1128, 2011.

ZAMPORI, L.; DOTELLI, G.; STAMPINO, P. G.; CRISTIANI, C.; ZORZI, F.; FINOCCHIO, E. **Thermal characterization of a montmorillonite, modified with polyethylene-glycols (PEG1500 and PEG4000), by in situ HT-XRD and FT IR: Formation of a high-temperature phase**. *Applied Clay Science*, v. 59-60, p. 140-147, 2012.

ZANETTI, M.; LOMAKIN, S.; CAMINO, G. **Polymer silicate layered nanocomposites**. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 279 (1), p. 1-9, 2000.

ZERDA, A. S.; LESSER, A. J. **Intercalated clay nanocomposites: Morphology, mechanics, and fracture behavior**. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 39 (11), p. 1137-1146, 2001.

ZHANG, Y. H.; DANG, Z. M.; FU, S. Y.; XIN, J. H.; DENG, J. G.; WU, J.; YANG, S.; LI, L. F.; YAN, Q. **Dielectric and dynamic mechanical properties of polyimide-clay nanocomposite films**. Chemical Physics Letters, v. 401 (4-6), p. 553-557, 2005.

ZHANG, L., WEBSTER, T.J. **Nanotechnology and nanomaterials: Promises for improved tissue regeneration**. Nano today. v. 4, p. 66-80, 2009.

ZHEN, J. G.; LIANG, C. S.; ZHONG, L. Z. ; JIE, S. S. ; YUAN, L. **Study on effect of stent coated with mesenchymal stem cells in reduction of restenosis in canine**. Progress in Modern Biomedicine, v. 9 (18), p. 3404-3406, 2009.

ZIDELKHEIR, B.; ABDELGOAD, M. **Effect of surfactant agent upon the structure of montmorillonite**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 94 (1), p. 181-187, 2008.