

## EFEITO DO TEOR DE SILICATO NA MORFOLOGIA E PROPRIEDADES TÉRMICAS DE FILMES DE PVA

Jéssica R.M.B. da Silva, Bárbara F. F. dos Santos, Itamara F. Leite\*

Laboratório de Polímeros, Departamento de Engenharia de Materiais, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba–UFPB, João Pessoa–PB, Brasil. correo electrónico: itamaraf@gmail.com

Recibido: Septiembre 2016; Aceptado: Abril 2017

### RESUMEN

Este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito do teor de silicato em camadas na morfologia e propriedades térmicas de filmes de PVA. Os filmes foram preparados por solução, usando 1 e 2% em massa de argila em relação a massa total de PVA. Em seguida, foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR), difratometria de raios-X (DRX), termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os resultados de FTIR evidenciaram interação entre os grupos funcionais do PVA e do silicato em camadas. As análises de DRX mostraram que bionanocompósitos com morfologia intercalada e parcialmente esfoliada foram obtidos. Os resultados de TG evidenciaram que o bionanocompósito PVA/2%AN apresentou maior estabilidade térmica e os dados de DSC mostraram que a adição de AN ao PVA promoveu redução na temperatura de transição vítreia e de fusão do PVA.

**Palavras-chave:** PVA, silicato em camadas, nanocompósitos, morfologia, propriedades.

### ABSTRACT

This study aims to evaluate the effect of layered silicate content on the morphology and thermal properties of PVA films. The PVA/layered silicate (AN) films were prepared by intercalation solution, using 1 to 2% of bentonite with respect to the PVA total weight. Then the films were characterized by *Fourier* transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). Results of the FTIR revealed interaction between the functional groups of the PVA and the layered silicate, indicating a possible intercalation of the polymer between the silicate lamellae. XRD showed that PVA/AN bionanocomposites, and partially exfoliated intercalated morphology were obtained. The results of TG showed that the nanocomposite with higher clay content (PVA/AN 2%) showed higher thermal stability and the DSC data, it was observed that the addition of AN to the polymer PVA promoted reduction in glass transition temperature and melting of the PVA.

**Keywords:** PVA, layered silicate, morphology, properties, nanocomposites.

## INTRODUÇÃO

O interesse pelo desenvolvimento de novos materiais capazes de otimizar as propriedades dos polímeros puros, constitui numa área em constante expansão na *Ciência e Engenharia de Materiais*, onde o desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas biodegradáveis vem recebendo significativo destaque nos últimos anos por resultarem em novos materiais com desempenho e propriedades adequadas para inúmeras aplicações, além de preservar às características de biodegradação, tão interessante nos dias atuais para aplicações, especialmente, no setor de embalagens [1]. Dentre os polímeros biodegradáveis, o poli(álcool vinílico)(PVA) têm atraído cada vez mais atenção, devido às suas características peculiares, tais como, propriedade de adesão, excelente transparência, boa capacidade de formação de filmes, elevada resistência

mecânica e química, fazendo desse polímero um potencial candidato para preparação de filmes poliméricos à base de nanocompósitos [2]. Quanto aos silicatos em camadas, as montmorilonitas e as bentonitas têm sido muito empregadas nas últimas décadas como carga para a preparação de nanocompósitos poliméricos devido não só aos aspectos econômicos e ambientais, mas principalmente à capacidade com que essas argilas têm de serem expandidas e delaminadas quando misturadas em polímeros [3].

Com base neste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito do teor de silicato em camadas na morfologia e propriedades térmicas de filmes de PVA.

## EXPERIMENTAL

### Materiais.

Poli(álcool vinílico) com grau de hidrólise de 80 % e massa molar ponderal média ( $M_w$ ) de 9.000 a 10.000 g/mol. *Bentonita Argel 35*, com granulometria inferior de 74  $\mu\text{m}$  e capacidade de troca catiônica de 92 meq/100 g de argila. Ácido clorídrico (99,5%), sem prévia purificação.

**Métodos.** Para a preparação dos filmes de PVA puros foram dissolvidos 3,0 g de pó do polímero em 300 mL de água destilada sob agitação magnética à 70°C por 2 horas. Em seguida, a solução foi vertida em placas de *Petri* de plástico com diâmetro de 12 cm e acondicionada a temperatura ambiente por 7 dias, para a formação dos filmes pela evaporação do solvente. Decorrido este tempo, os filmes de PVA foram formados e, em seguida, desmoldados.

### Filmes PVA/silicato em camadas por evaporação de solvente.

1° Etapa: Preparação da solução de PVA: a solução de PVA foi preparada conforme metodologia citada acima. Após a solução ter sido resfriada à temperatura ambiente, o pH da solução polimérica foi corrigido para  $2,00 \pm 0,05$  com a adição de solução de HCl a 1 M para em seguida ser incorporada o silicato em camadas (bentonita).

2° Etapa: Preparação dos filmes PVA/silicato em camadas: nesta etapa, foram adicionadas à solução de PVA, quantidades equivalentes a 1 e 2% em massa de silicato em camadas em relação a massa total do polímero PVA. Estas dispersões foram mantidas sob agitação magnética a 70°C por 4 horas com a finalidade de obter filmes de PVA contendo 1 e 2% de bentonita (AN), respectivamente. Posteriormente, as dispersões foram vertidas em placas de *Petri* de plástico com diâmetro de 12 cm e acondicionadas a temperatura ambiente por 7 dias, para a obtenção dos filmes por evaporação do solvente. Passado este tempo, os filmes foram, então, formados e, depois removidos. Os filmes de PVA/bentonita foram identificados como PVA/1%AN e PVA/2%AN.

**Caracterização.** Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de *Fourier* (FTIR): os espectros de absorção no infravermelho do filme de PVA, da argila bentonita em pó e dos filmes de

PVA/bentonita foram registrados à temperatura ambiente em um espectrômetro Avatar, modelo TM 360 ESP Nicolet, com varredura de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> e resolução máxima de 4 cm<sup>-1</sup>.

Difratometria de Raios-X (DRX): as análises de DRX foram conduzidas à temperatura ambiente, utilizando radiação CuK<sub>α</sub> ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 kV e uma corrente de 30 mA. O silicato em camadas (bentonita) foi examinado em um intervalo de 2θ entre 1,5 e 30,0°. Os filmes de PVA puro e PVA/silicato em camadas foram examinados no intervalo de 1,5 a 12°. A velocidade de varredura empregada foi de 1°/min. O espaçamento basal (d<sub>001</sub>) do silicato em camadas no filme de PVA foi calculado usando a Lei de Bragg conforme Eq. 1 [4].

$$d_{001} = \lambda / 2 \operatorname{sen} \theta \quad (1)$$

Onde: d<sub>001</sub> é a reflexão basal do plano (001) do silicato em camadas em nm; λ é o comprimento de onda da radiação CuK<sub>α</sub> de 1,5418 nm; θ é o ângulo em graus do pico referente à reflexão basal (001) do silicato em camadas.

Termogravimetria (TG): as análises termogravimétricas foram realizadas em um aparelho Shimadzu TGA S1HA, usando cadrinho de platina e uma quantidade de amostra de aproximadamente 12 mg. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 10°C/min sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min. As curvas de TG e das derivadas (DTG) foram registradas de 30 a 700°C.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): as análises de DSC dos filmes de PVA puro e dos filmes PVA/silicato em camadas foram conduzidas em um aparelho DSC-60 da Shimadzu, TA-60 WS – *Thermal Analyzer*, operando a uma taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. As amostras foram aquecidas de 30 a 250°C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e, então, resfriadas até temperatura ambiente a esta mesma taxa. Em seguida, estas amostras foram aquecidas novamente até 250°C. Sendo considerado apenas o segundo ciclo de aquecimento. A quantidade de amostra empregada foi em torno de 7 mg, utilizando cadrinho de alumínio, hermeticamente fechado.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

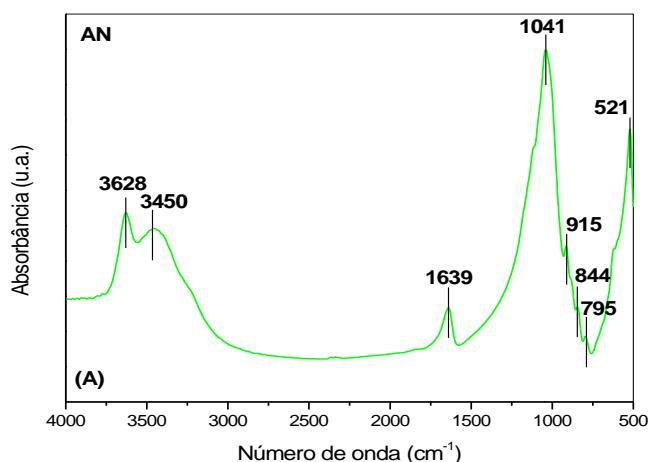
**Características estruturais dos filmes PVA/silicato em camadas.** Na Figura 1 estão apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho para a argila natural AN, filme puro de PVA e para os filmes PVA contendo 1 e 2% em massa de argila.

O espectro de FTIR para AN pura revela a presença de uma banda em 3.628 cm<sup>-1</sup>, atribuída à frequência de alongamento do grupo O–H, que provém dos grupos hidroxilas terminais da montmorilonita. A banda em 3.450 cm<sup>-1</sup> corresponde ao alongamento dos grupos silanol (SiOH) e às vibrações de estiramento do grupo OH referente à água adsorvida. A banda em 1.639 cm<sup>-1</sup> é

atribuída à deformação vibracional do grupamento H–O–H. A banda em 1041 cm<sup>-1</sup> refere-se às vibrações de estiramento do grupo Si–O–Si e as bandas em 915 e 521 cm<sup>-1</sup>, correspondem às camadas octaédricas do aluminossilicato Si–O–Al [5–7].

Analizando o espectro de FTIR do PVA puro, pode-se observar uma banda na faixa de 3.550 –3.200 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento O–H das ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares. A banda observada entre 2.840 – 3.000 cm<sup>-1</sup> refere-se ao estiramento C–H dos grupos alquila. Os picos entre 1.750–1.735 e 1.150–1.085 cm<sup>-1</sup> são atribuídos, respectivamente, aos estiramentos C=O e C–O dos grupos acetatos remanescentes do PVA. A banda em torno de 1450 cm<sup>-1</sup> refere-se ao estiramento C–H do grupo CH<sub>3</sub>, e a banda em 840 cm<sup>-1</sup>, corresponde a deformação angular das ligações C–H [8–12]. Comportamento semelhante também foi observado por Santos *et al.* [13].

Ao analisar os espectros dos filmes PVA/1%AN e PVA/2%AN observam-se, de um modo geral, que a adição do silicato em camadas ao polímero PVA provoca algumas modificações na intensidade e na forma das bandas de absorção. Observa-se também que a incorporação do silicato em camadas não ocasiona o surgimento de novas bandas, sendo todas referentes aos modos vibracionais característicos do polímero PVA. Nota-se ainda um deslocamento das bandas de absorção para menores números de onda, onde os valores encontrados foram por volta de 3.293; 2.936; 2.915; 2.848; 1.657; 1.418; 1.327; 1.232; 1.088; 1.019; 838 cm<sup>-1</sup>. Considera-se o deslocamento das bandas para menores números de onda como resultado da forte interação entre os grupos do PVA e do silicato. Alguns autores [14] atribuem esse deslocamento como resultado das interações através de ligações de hidrogênio existentes nos grupos funcionais de ambos componentes PVA/argila; em que os grupos hidroxila (–OH) e os grupos acetatos presentes no PVA interagem com os grupos silanol (–SiOH) do silicato em camadas.



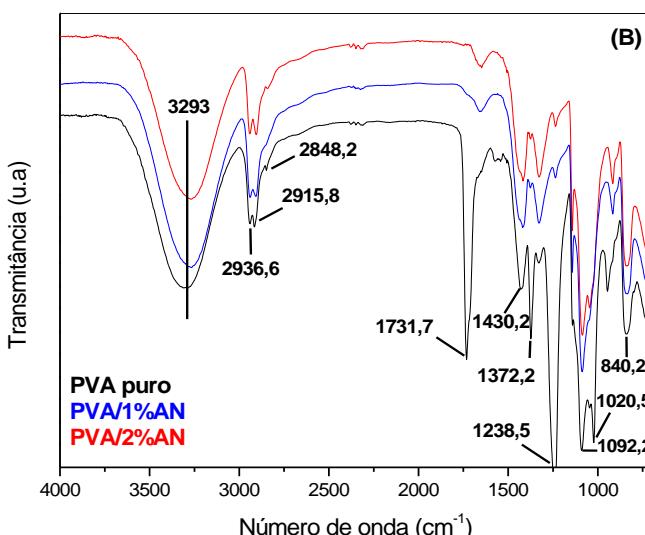


Figura 1. Espectros no infravermelho da AN pura (A), do PVA puro e dos filmes PVA contendo 1% e 2% em massa de argila (B).

**Avaliação do teor de silicato em camadas na morfologia do PVA.** Na Figura 2 estão apresentados os difratogramas de raios X para a AN pura, para o PVA puro e para os filmes de PVA contendo 1 e 2% de AN em relação a massa total do polímero, respectivamente. Ao analisar a Figura 2 verifica-se que o difratograma da argila pura (AN), mostra um pico de reflexão (001) referente à montmorilonita em torno de  $2\theta = 7,2^\circ$ , correspondendo a uma distância interplanar basal ( $d_{001}$ ) de 1,24 nm, calculada pela Equação de Bragg [4].

A partir dos difratogramas para os filmes de PVA contendo 1 e 2% em massa de argila, pode-se observar que a reflexão basal (001) da argila no polímero PVA, foi deslocada para baixos ângulos, de  $2\theta = 7,15^\circ$  (AN) para  $2\theta = 5,23^\circ$  (PVA/1%/AN) e  $2\theta = 4,44^\circ$  (PVA/2%/AN), correspondendo a um espaçamento basal ( $d_{001}$ ) de 1,69 nm e 2,00 nm, respectivamente. Estes aumentos no espaçamento basal sugerem a intercalação do polímero PVA nas camadas da argila e, por conseguinte, a formação de nanocompósitos com morfologias intercaladas para ambos os casos. Pode-se observar ainda para ambas as amostras (PVA/1%AN e PVA/2%AN) que o pico de reflexão (001) apresenta-se bastante alargado quando comparado ao da argila AN, evidenciando uma certa irregularidade nas camadas da argila com a incorporação do PVA nas camadas da mesma, sugerindo também a formação de uma estrutura parcialmente esfoliada para ambos os casos. Estas morfologias intercaladas e/ou esfoliadas são favorecidas por fortes interações do tipo ligações de hidrogênio que acontecem entre os grupos silanol (SiOH) do silicato em camadas e os grupos hidroxila (OH) do PVA [15] conforme mostrado no FTIR. Além disso, são também favorecidas pelo fato da dispersão ocorrer em meio aquoso, uma vez que a bentonita apresenta uma elevada capacidade de inchamento, levando a um aumento no espaçamento basal da argila [16] e

ainda mais, devido à elevada flexibilidade das cadeias de PVA que facilita a intercalação de suas cadeias entre as camadas da argila [17].

Pode-se observar também nos difratogramas dos filmes PVA/1%AN e PVA/2%AN que a reflexão basal (001) nos dois casos, apresenta diferenças em suas intensidades com relação a da argila AN. Verifica-se que após incorporação do polímero nas galerias da argila, a reflexão basal (001) da argila no polímero é diminuída em intensidade e torna-se bastante alargada, sugerindo, dessa forma dispersão/esfoliação do silicato ao longo da matriz polimérica em virtude da afinidade existente entre ambos os componentes polímero/silicato [18–19]. Essa variação na intensidade da reflexão basal (001) acontece devido à destruição do empilhamento natural da argila mantido por forças de *van der Waals* quando ocorre incorporação do polímero, promovendo assim dispersão das camadas de argila ao longo da matriz polimérica [20].

Com base nestes resultados, fica evidenciado que as argilas bentoníticas provenientes de empresa local podem ser usadas com sucesso na preparação de nanocompósitos à base de PVA.

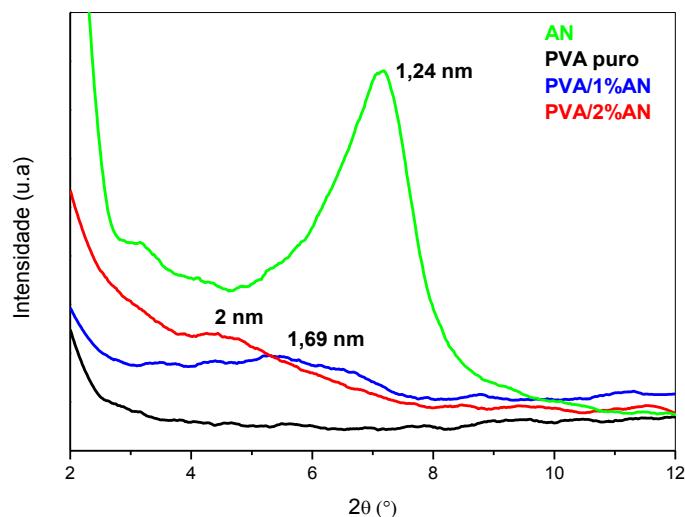


Figura 2 – Difratogramas para AN pura, o PVA puro e para os filmes PVA/1%AN e PVA/2%AN.

**Estudo das propriedades térmicas dos filmes de PVA/silicato em camadas.** Na Figura 3 estão apresentadas as curvas de TG e DTG para o PVA puro e para os filmes de PVA contendo 1 e 2% em massa de argila. Analisando esta figura, observa-se que a curva de TG do PVA puro apresenta cinco estágios de perdas de massa. O primeiro estágio ocorre na faixa da temperatura ambiente até aproximadamente 180°C. Essa etapa de decomposição do poli(álcool vinílico) conduz à perda de água, associada à reação de desidratação por meio da deshidroxilação das cadeias do PVA e à perda de grupos acetatos residuais presentes nos grupos laterais do polímero [21, 12]. Na faixa de temperatura entre 223 e 565°C ocorre a segunda, terceira e a quarta etapa de perdas de

massa; essas são atribuídas à degradação do poli(álcool vinílico), conduzida principalmente pela perda de hidrocarbonetos (n-alcanos e n-alcenos) [12,15,18]. Em torno de 642 e 687°C ocorre a quinta etapa de perda de massa, a qual estar associada as degradações dos compostos carbonáceos residuais [15]. Esses estágios de decomposição podem ser vistos claramente nas curvas de DTG (Figura 3B).

Ao analisar as curvas de TG e DTG dos filmes de PVA contendo 1 e 2% em massa de argila, observa-se um estágio de perda de massa na faixa da temperatura ambiente até aproximadamente 155°C. Este estágio de decomposição diz respeito à evaporação da água, associada à desidratação da argila e do polímero PVA e ainda, à perda de grupos acetatos residuais presentes nos grupos laterais do polímero [12, 21]. Pode-se observar também que a maior perda de massa ocorre no intervalo de temperatura de 220 e 579°C, estando relacionada à degradação da cadeia polimérica do PVA [15], como mostrado na Figura 3B.

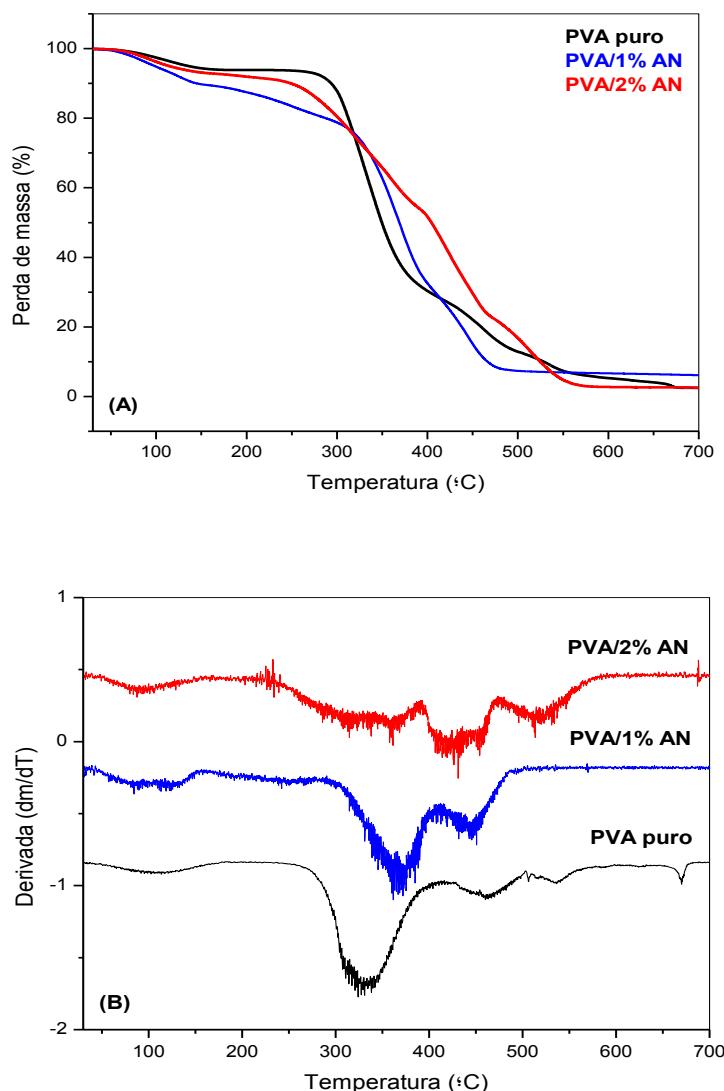


Figura 3. Curvas de TG (A) e DTG (B) do PVA puro e dos filmes de PVA contendo 1 e 2% em massa de argila.

A Tabela 1 apresenta os valores das temperaturas de decomposição inicial ( $T_{onset}$ ) e decomposição a 20% de perda de massa ( $T_{D20\%}$ ) para o PVA puro e para os filmes de PVA/AN contendo 1 e 2% em massa de argila. Com base nessa tabela, pode-se observar que os bionanocompósitos apresentam valores de  $T_{onset}$  maiores em relação ao polímero puro. Esse resultado pode ser atribuído às camadas de argila terem atuado como barreiras ao transporte de massa dos produtos voláteis gerados durante a decomposição, aumentando assim a estabilidade térmica do polímero [22]. Pode-se observar também que os bionanocompósitos apresentam menores valores de  $T_{D20\%}$ , quando comparado ao polímero puro. No entanto, o bionanocompósito com maior teor de argila (PVA/2%AN) apresenta maior estabilidade térmica, com aumento de aproximadamente 13°C, comparado ao PVA/1%AN. Tal comportamento pode ser atribuído a estabilidade térmica dos silicatos em camadas, em que maiores teores de silicato além de ser fundamental na obtenção de bionanocompósitos mais estáveis, favorece numa maior interação dos grupos funcionais existentes no polímero/silicato, conduzindo sua decomposição para temperaturas mais elevadas. Segundo a literatura [23, 24] o aumento na estabilidade térmica depende não somente da quantidade de argila, mas também da qualidade da dispersão da argila e do tipo de estrutura formada no nanocompósito.

Tabela 1. Valores de temperatura de decomposição referente a 20% de perda de massa ( $T_{D20\%}$ ) do PVA puro e dos nanocompósitos PVA/1%AN e PVA/2%AN.

<b>AMostras</b>	<b><math>T_{onset}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{D20\%}</math> (°C)</b>
<b>PVA puro</b>	233,8	310,4
<b>PVA/1%AN</b>	278,8	287,8
<b>PVA/2%AN</b>	238,1	301,6

**Calorimetria exploratória diferencial (DSC).** Na Tabela 2 estão apresentados os valores das temperaturas de cristalização, de transição vítreia e de fusão cristalina do PVA puro e dos filmes de PVA contendo 1 e 2% em massa de argila. Analisando os resultados da Tabela 2, observa-se que a incorporação do silicato em camadas ao polímero PVA não alterou a taxa de cristalização, evidenciado pelo não aparecimento da  $T_c$ . Tal comportamento indica que a incorporação de silicato em camadas ao polímero PVA, não altera a velocidade de cristalização do mesmo, sugerindo a não atuação da argila como agente de nucleação heterogênea. Pode-se observar também que a presença do silicato em camadas no polímero PVA ocasiona a diminuição em torno de 19°C (PVA/1%AN) e 20°C (PVA/2%AN) na temperatura de transição vítreia ( $T_g$ ) do PVA (69°C). Sugere-se que essa

diminuição na Tg, estar associada a uma maior capacidade de movimentação molecular das cadeias do PVA, causada por um aumento no seu volume livre devido a interação do PVA com as camadas da argila [25]. Comportamento semelhante envolvendo a diminuição da Tg do PVA com o aumento do teor de argila também é reportado na literatura [12, 26–29].

Em relação às temperaturas de fusão cristalina ( $T_m$ ), pode-se observar que a presença do silicato em camadas na matriz de PVA ocasionou o deslocamento da  $T_m$  do referido polímero para temperaturas mais baixas, especialmente, para o nanocompósito contendo maior teor de argila (PVA/2%AN). Este comportamento pode ser atribuído a capacidade que o PVA tem de formar hidrogel quando em contato com a argila, obtendo assim redes poliméricas hidrofílicas tridimensionais [30, 31].

Estudos reportados por Rodrigues [28] e Silva [12] mostram que este comportamento também pode estar associado ao volume dos grupos SiOH do silicato em camadas, que leva a uma redução na eficiência do empacotamento das cadeias de PVA, causando a desorganização dos arranjos lamelares durante a formação dos domínios cristalinos do PVA, resultando em um grande número de cristais com baixa temperatura de fusão, o que foi observado, especialmente para o bionanocompósito PVA/2%AN, por apresentar um maior teor de argila, neste estudo.

Tabela 2. Dados da temperatura de cristalização ( $T_c$ ), de transição vítreia ( $T_g$ ) e temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) do PVA puro e dos filmes de PVA contendo 1 e 2% em massa de argila.

AMOSTRAS	$T_c$ (°C)	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)
<b>PVA puro</b>	150,0	69,0	172,6
<b>PVA/1%AN</b>	—	50,4	118,0
<b>PVA/2%AN</b>	—	49,4	95,0

## CONCLUSÕES

Pode-se concluir que a bentonita proveniente do estado da Paraíba utilizada neste trabalho, mostrou-se potencialmente útil na obtenção de filmes de nanocompósito à base de PVA com morfologia intercalada e parcialmente esfoliada, bem como termicamente estáveis, o que possibilitará uma futura valorização da matéria-prima regional para aplicações no setor de filmes poliméricos.

**Agradecimentos.** Os autores agradecem aos *Laboratórios de Polímeros e de Solidificação*

Rápida (LSR) da UFPB pela disponibilidade do espaço físico e dos equipamentos para a caracterização das amostras. E ao CNPq pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIA

- [1] Silva MLN, Maragoni R, Silva AH, Wypych F, Schreiner WH. "Compósitos de poli(álcool vinílico) contendo hidroxissais lamelares de zinco, intercalados com corantes aniónicos azo (Tropaeolina 0 e Tropaeolina 00)". *Polímeros*, **23**(2), 248 (2013).
- [2] Faria FO, Vercelheze AES, Mali S "Propriedades físicas de filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, álcool polivinílico e montmorilonita", *Quím. Nova*, **35**(3), 487 (2012)
- [3] Araújo SS "Nanocompósitos PP/Argila. Influência do Tipo e do Teor de Silicato em Camadas", Dissertação de Mestrado. Campina Grande, Paraíba. Universidade Federal de Campina Grande, 2008
- [4] Utracki LA "Clay-Containing Polymeric Nanocomposites". 1<sup>a</sup> Edition. Rapra Technology Limited. United Kingdom, 2004
- [5] Santos CPF, Melo DMA, Melo MAF, Sobrinho EV "Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução", *Cerâmica*, **48**, 178 (2002)
- [6] Madejová J "FTIR techniques in clay mineral studies", *Vibrational Spectroscopy*, **31**, 1 (2003)
- [7] Leite IF, Soares APS, Carvalho LH, Raposo CMO, Malta OML, Silva SML. "Characterization of pristine and purified organobentonites". *Journal of Thermal Anal. and Calorim.*, **100**(2), 563 (2010).
- [8] Peppas NA. "Infrared Spectroscopy of Semicrystalline Poly (vinyl alcohol) Networks". *Macromol. Chem.*, **178**, 595 (1977)
- [9] Silverstein RM. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 5.edição. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1991.
- [10] Mansur, HS, Oréfice RL, Mansur AAP. "Characterization of poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene glycol) hydrogels and PVA-derived hybrids by small-angle X-ray scattering and FTIR spectroscopy". *Polymer*, **45**, 7193 (2004)
- [11] Sadahira CM. Síntese, caracterização e avaliação do perfil de liberação *in vitro* de hidrogéis do álcool polivinílico pH sensitivos processados por métodos físico-químicos. Dissertação de Mestrado Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.
- [12] Silva CMP. Preparo e caracterização de hidrogéis nanocompósitos baseados em poli(álcool vinílico). Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.
- [13] Santos BFF, Silva JRMB, Leite IF, "Morfologia e propriedades térmicas de blendas de poli(álcool vinílico)/quitosana, *Rev. Iberoam. de Polímeros*, **17**(3), 139 (2016)
- [14] Santana GC "Caracterização e Viabilização do uso de hidrogéis compósitos poli(álcool vinílico)/atapulgita em sistemas de liberação de fármaco". Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, 2012
- [15] Yu Y H, Lin CY, Yeh JM. "Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)-clay nanocomposite materials", *Polymer* **44**, 3553 (2003)
- [16] Strawhecker KE, Manias E. "Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/Na<sup>+</sup> montmorillonite nanocomposites", *Chem. Mater.* **12**, 2943 (2000)
- [17] De Bussetti SG, Ferreiro EA. "Adsorption of poly(vinyl alcohol) on montmorillonite". *Clays and clay minerals* **52**, 334 (2004)
- [18] Sánchez-Solís, A, Romero-Ibarra I, Estrada MR, Celderas F, Manero O. "Mechanical and rheological studies on polyethylene terephthalate-montmorillonite nanocomposites", *Polymer Eng. and Sci.*, **44**, 1094 (2004)
- [19] Valadares LF. Nanocompósitos de borracha natural e argila: preparação a partir de látex. Dissertação de Mestrado (Instituto de Química) – UNICAMP, São Paulo, 2005.
- [20] Ray SS, Okamoto M. "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing". *Prog. in Polymer Sci.*, **28**, 1539 (2003).
- [21] Peng Z, Kong LX. "A thermal degradation mechanism of polyvinyl alcohol/silica nanocomposites". *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 1061 (2007).
- [22] Fornes TD, Yoon PJ, Keskkula H, Paul DR. "Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties", *Polymer*, **43**, 5915 (2002).
- [23] Bartholmai M, Schartel, B. "Layered silicate polymer nanocomposites: new approach or illusion for fire retardancy? Investigations of the potentials and the tasks using a model system", *Polym. for Adv. Technol.*, **15**, 355 (2004).
- [24] Stoeffler K, Lafleur PG, Denault J. "Thermal decomposition of various alkyl onium organoclays: Effect on polyethylene terephthalate nanocomposites' properties", *Polymer Degradation and Stability*, **93**, 1332 (2008).
- [25] Silva CMP "Preparo e caracterização de hidrogéis nanocompósitos baseados em poli(álcool vinílico)", Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007
- [26] Ogata K, Kawage S, Ogihara T. "Poly(vinyl alcohol)-clay and poly(ethylene oxide)-clay blends

prepared using water as solvent", *J. Appl. Polymer Sci.*, **66**, 573 (1997)

[27] Bandyopadhyay A, De Sarkar M, Bhowmick A. "Poly(vinyl alcohol)/silica hybrid nanocomposites by sol–gel technique: Synthesis and properties", *J. Mater. Sci.*, **40**, 5233 (2005)

[28] Bandi S, Schiraldi DA "Glass Transition Behavior of Clay Aerogel/Poly(vinyl alcohol) Composites", *Macromol.*, **39**, 6537 (2006)

[29] Rodrigues IR "Síntese e caracterização de redes poliméricas a base de quitosana e PVP e PVA para aplicação na liberação controlada de fármacos". Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006

[30] Hassan C, Peppas NA, "Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods", *Adv. Polym. Sci.*, **153**, 37 (2000)

[31] Slaughter BV, Khurshid SS, Fisher OZ, Khademhosseini A, Peppas NA "Hydrogels in regenerative medicine", *Adv. Mater.*, **21**(32–33) (2009)