

Estudo do Processo de Intercalação via Solução PVP-Bentonita. A Avaliação da Influência do Tempo Reacional, da Proporção de Polímero-Argila e da Massa Molar Média

Camila B. Dornelas, Luciano A. M. Grillo, Irinaldo D. B. Junior, Ticiano G. do Nascimento
Escola de Enfermagem e Farmácia, UFAL

Daniel K. Resende, Maria I. B. Tavares, Ailton de S. Gomes
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, UFRJ

Arídio M. Junior, Lúcio M. Cabral
Departamento de Medicamentos, UFRJ

Resumo: Foram produzidas reações, via solução, PVP-bentonita (natural e organicamente modificada) nas quais foi estudada a influência das variáveis: tempo reacional (15, 30, 45 minutos, 1, 24, 48, 72 horas), proporção polímero-argila (2:1, 1:1, 1:2) e massa molar média (PVP K-30, PVP K-90). Com o auxílio de técnicas de difração de raios X (XRD), infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA) foi possível não somente elucidar a formação de nanocompósitos intercalados como também o seu processo reacional.

Palavras-chave: PVP, bentonita, nanocompósito polímero- silicato lamelar, intercalação.

Study of PVP-Bentonite Intercalation Process in Solution. Evaluation of the Influence from Time of Reaction, Polymer-Clay Proportion and Molar Mass

Abstract: In this paper were produced reactions by solution PVP-bentonite, natural and modified, where we studied the influence of reaction time (15, 30, 45 minutes, 1, 24, 48, 72 hours), polymer-clay ratio (2:1, 1:1, 1:2) and molar mass (PVP K-30, PVP K-90). Techniques such as XRD, FTIR and TGA were used to explain the formation of intercalated nanocomposites and their reaction process.

Keywords: PVP, bentonite, polymer-layered silicate nanocomposite, intercalation.

Introdução

Ainda hoje, não há uma definição realmente adequada para um material compósito. Reinhart e Clements (*apud* Botelho, 2006)^[1] definem um compósito como uma combinação macroscópica de dois ou mais materiais distintos, havendo uma interface reconhecível entre eles. Nesta combinação, os constituintes retêm suas identidades. Deste modo, os compósitos têm, tipicamente, uma ou mais fases descontínuas, usualmente mais rígida e resistente, envolvidas por uma fase contínua, ou matriz. Os nanocompósitos são materiais modificados, da mesma forma do que os compósitos, no entanto, diferentemente destes, aqueles contêm pelo menos um dos componentes do reforço ou carga de dimensões nanométricas^[2]. A nanotecnologia está relacionada a estruturas, propriedades e processos envolvendo materiais com dimensões numa escala de 1 a 100 nm^[3], valores estes considerados elevados quando comparados a moléculas simples, porém pequenos em relação ao comprimento de onda da luz visível. Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, orgânica/orgânica, ou, ainda, inorgânica/orgânica, de propriedades mais diferenciadas^[4]. Dentre as diferentes fontes de nanomateriais de origem natural, destacam-se os argilominerais, os quais apresentam inúmeras aplicações e ampla diversidade de uso, o que se deve à facilidade com que esses materiais são modificados^[5].

Nos últimos anos, os nanocompósitos poliméricos têm emergido como uma nova classe de materiais revolucionários, por demonstrarem incremento em uma série de propriedades^[6,7]. Assim, os nanocompósitos polímero-argila constituem exemplo característico de nanotecnologia. A principal classe de argilas utilizada para isso é a das esmectitas (argilas lamelares)^[8], como a bentonita, por exemplo.

A bentonita é uma argila plástica resultante da desvitrificação e de alterações de cinzas vulcânicas, constituída predominantemente de montmorilonita, como é mais conhecida, uma espécie de argila natural do grupo esmectita descoberta em 1847 na França (Montmorillon) por Damour e Salvétat (*apud* Dornelas, 2006)^[9]. Como outros componentes podem-se encontrar: outros argilominerais (caulinita, ilita), feldspatos, anfibólios, cristobalita, quartzo, sendo que o total de componentes não argilosos dificilmente é inferior a 10%. A montmorilonita é um filossilicato lamelar do tipo 2:1 (2 tetraedros de silício: 1 octaedro de alumínio), de fórmula geral $[M_x(A_{14-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4]$, onde M é um cátion monovalente e x, o grau de substituição isomórfica (0,5-1,3). Em relação à sua microestrutura, a lamela apresenta um diâmetro aproximado entre 100 a 200 nm e 1 nm de espessura. De cinco a dez lamelas estão associadas pela presença de íons entre estas na partícula primária (posição transversal de 8 a 10 nm),

Autor para correspondência: Camila B. Dornelas, Escola de Enfermagem e Farmácia, Universidade Federal de Alagoas, Av. Lourival Melo Mota s/n, Tabuleiro do Martins, CEP: 57027-970, Maceió, AL, Brasil. E-mail: dornelascb@yahoo.com.br

as quais formam grandes agregados irregulares (diâmetro de 0,1 a 10 µm) levando a uma estrutura estratificada na argila^[10].

Estes argilominerais, em geral, caracterizam-se por apresentar: partículas muito finas; elevada carga superficial; alta capacidade de troca catiônica; elevada área superficial e inchamento quando em presença de água. Nessas argilas, as superfícies das camadas estão disponíveis para hidratação e troca de cátions^[11].

Derivados de intercalação podem ser obtidos quando da inclusão de substâncias por entre as lamelas dos filossilicatos, acarretando alteração das propriedades originais desses compostos. O tratamento das argilas com moléculas orgânicas catiônicas resulta nas conhecidas 'organoargilas', dotadas de superfície hidrofóbica, o que leva à modificação de inúmeras de suas propriedades iniciais. Dentre o grande número de compostos argilas/ substâncias orgânicas pesquisados os de maior importância industrial são as argilas organofílicas obtidas a partir de argilas esmectitas sódicas (com alto grau de inchamento em água) e sais quaternários de amônio^[8,12]. A depender da aplicação, como em fotoquímica, em aplicações ambientais e farmacêuticas, o processo de esfoliação não é requerido^[1].

A PVP, também chamada de povidona, é um homopolímero de N-vinil-2-pirrolidona obtido por polimerização via radicalar em água ou em álcool isopropílico, de natureza higroscópica e compatível com uma ampla faixa de resinas hidrofílicas e hidrofóbicas. Macroscopicamente, é um pó branco amorfo de fluxo livre, solúvel tanto em água quanto em solventes orgânicos^[13,14].

Nanocompósitos PVP-bentonita têm aplicação, por exemplo, na área farmacêutica, por reunir componentes já utilizados isoladamente em Tecnologia Farmacêutica^[14]. Prevê-se um sinergismo quando da combinação dos mesmos.

A adsorção da PVP em argilominerais é bem descrita, datando da década de 70^[15]; desde então, diferentes estudos foram conduzidos. Há estudos da adsorção da PVP em sílica^[16,17], em alumina^[18,19], em caulinita^[20] e em zircônio^[21]. Francis e Levy^[30] foram os primeiros pesquisadores a estudar a adsorção da PVP em montmorilonita, embora somente bastante tempo depois a investigação da natureza desta ligação viesse a ser realizada^[22,23].

Em 2003 foram preparados, com sucesso, nanocompósitos, do tipo intercalado, via solução, PVP-organoargila^[9]. Devido à rapidez reacional obtida e à natureza do polímero em questão (solúvel em água e em solventes orgânicos), resolveu-se investigar não só o processo de intercalação deste sistema, como também avaliar o processo PVP-argila sódica, utilizando, para isso, água como solvente. Ainda, avaliar se há influência da massa molar da PVP neste processo.

Experimental

Materiais

- PVP K-30 (Mw 40.000) e K-90 (Mw 360.000) - Fornecedor SIGMA
- Montmorilonita - Fornecedor BENTEC
- Viscogel B8 (organoargila modificada com de sal de octadecilamina) - Fornecedor BENTEC

Intercalação polímero-argila

Há inúmeras estratégias utilizadas para o preparo de nanocompósitos polímero-silicato lamelar^[24], a intercalação em questão seguiu o processo de intercalação-adsorção de polímeros em solução, através do qual o silicato lamelar é intercalado entre suas lamelas pelo material polimérico na presença de um solvente no qual o polímero seja solúvel. Cada polímero estudado (PVP K-30

e K-90) foi intercalado com a argila organicamente modificada (viscogel B8) e com a argila sódica.

A intercalação do polímero com o viscogel B8 foi conduzida da seguinte maneira^[25-27]:

- Foram pesadas quantidades suficientes de PVP e de viscogel B8, de modo a serem mantidas as proporções de 2:1, 1:1 e 1:2 entre eles;
- Foi efetuada adição de solvente de forma a se obter uma dispersão a 1%;
- Os sistemas foram deixados sob agitação por diferentes tempos reacionais (15, 30, 45 minutos, 1, 24, 48, 72 horas) em diclorometano a temperatura ambiente;
- A remoção do solvente foi feita por pressão reduzida em rotaevaporador, a uma temperatura de 45 ± 5 °C por 1 hora e/ou o produto foi separado do solvente por meio de centrifugação a uma velocidade de 4000 rpm.

A intercalação do polímero com a argila sódica foi conduzida da seguinte maneira:

- Foram pesadas quantidades suficientes de PVP e de argila sódica, de modo a serem mantidas as proporções de 2:1, 1:1 e 1:2 entre elas;
- Foi efetuada adição de solvente de forma a se obter uma dispersão a 1%;
- Os sistemas foram deixados sob agitação por diferentes tempos reacionais (15, 30, 45 minutos, 1, 24, 48, 72 horas) em água a temperatura ambiente;
- A remoção do solvente foi feita através de centrifugação a 4000 rpm.

Caracterização

Primariamente, a caracterização dos nanocompósitos obtidos foi feita com a difração de raios X (XRD), técnica bem difundida na avaliação da formação de nanocompósitos, onde se é possível mensurar o distanciamento entre as unidades lamelares da argila (equação de Bragg). As amostras foram analisadas em Difrátômetro de raios X Rigaku, operado a 40 kV e 30 mA, onde o ângulo de difração 2θ variou de 2 a 20° em temperatura ambiente e a radiação $\text{CuK}\alpha$ foi utilizada como fonte dos raios X.

Amostras de nanocompósitos então pré-selecionadas de cada polímero, ou seja, as de maior valor de espaçamento basal por XRD, em duplicata, seguiram para análise por infravermelho.

De material proveniente de cada uma das amostras foram preparadas pastilhas de KBr (amostra/KBr 2:100 mg) para análise em espectrofotômetro FT-IR Perkin Elmer, sendo os espectros resultantes comparados aos dos respectivos argila e polímero nas mesmas condições de análise.

Na TGA, as amostras foram avaliadas em Analisador Termogravimétrico Perkin Elmer contra um padrão num fluxo de 50 mL/min N_2 com uma taxa de temperatura de 10 °C/min de 25 a 750 °C e comparadas aos perfis de perda de massa observados para os respectivos argila e polímero nas mesmas condições de análise.

Resultados e Discussão

Os valores de espaçamento basal correspondentes aos difratogramas de raios X dos sistemas polímero (PVP K-30) - organoargila em todos os diferentes tempos reacionais testados (15, 30, 45 minutos, 1, 24, 48, 72 horas) nas diferentes proporções estudadas (2:1, 1:1, 1:2) encontram-se na Tabela 1.

Como previsto, em todos os sistemas, devido ao grande volume de massa ocupado pelo polímero e à elevada polaridade do mesmo, foi notado um aumento do espaçamento basal superior a 5 Å (em

Tabela 1. Resultados de espaçamento basal dos sistemas PVP K-30 (p) - viscogel B8 (a) em diferentes tempos reacionais.

Material	Rotaevaporador		Centrífuga (sedimento)		Centrífuga (sobrenadante)	
	2 θ (°) máximo	Espaçamento basal (Å)	2 θ (°) máximo	Espaçamento basal (Å)	2 θ (°) máximo	Espaçamento basal (Å)
viscogel B8	3,40	25,98	3,40	25,98	3,40	25,98
2p1a 15 minutos	2,85	31,00	3,45	25,61	2,25	39,26
2p1a 30 minutos	2,80	31,56	3,45	25,61	2,25	39,26
2p1a 45 minutos	2,70	32,72	3,45	25,61	2,85	31,00
2p1a 1 hora	2,70	32,72	3,45	25,61	2,65	33,34
2p1a 24 horas	2,60	33,98	2,90	30,46	2,15	41,09
2p1a 48 horas	2,70	32,72	2,65	33,34	-	esfoliação
2p1a 72 horas	2,70	32,72	3,40	25,98	-	esfoliação
1p1a 15 minutos	2,55	34,65	3,30	26,77	-	esfoliação
1p1a 30 minutos	2,60	33,98	3,50	25,24	-	esfoliação
1p1a 45 minutos	3,10	28,50	3,55	24,89	3,30	26,77
1p1a 1 hora	2,55	34,65	3,45	25,61	2,35	37,59
1p1a 24 horas	2,60	33,98	3,15	28,05	2,25	39,26
1p1a 48 horas	2,70	32,72	-	esfoliação	2,75	32,13
1p1a 72 horas	2,70	32,72	3,55	24,89	3,30	26,77
1p2a 15 minutos	2,45	36,06	3,50	25,24	3,30	26,77
1p2a 30 minutos	3,00	29,45	3,45	25,61	4,55	19,42
1p2a 45 minutos	2,95	29,95	3,65	24,20	2,20	40,16
1p2a 1 hora	2,70	32,72	3,55	24,89	2,80	31,55
1p2a 24 horas	2,70	32,72	3,45	25,61	2,80	31,55
1p2a 48 horas	2,85	31,00	3,55	24,89	2,75	32,13
1p2a 72 horas	2,75	32,13	3,55	24,89	-	esfoliação

rotaevaporador), evidenciando a formação do nanocompósito. Este aumento é relativo à organoargila pura, ou à matéria-prima. Ao se acompanhar o processo de intercalação com o tempo reacional, observa-se que a intercalação ocorre em curto espaço de tempo (até 1 hora), dado este relevante sob o ponto de vista comercial/industrial. Os resultados empregando a centrifugação mostram a necessidade de tempos reacionais bem superiores (após, ao menos, 24 horas de reação) aos observados no processo de isolamento por rotaevaporador para atingir o mesmo espaçamento basal. Já ao se analisar os valores calculados para o sobrenadante, estes são mais significativos que os do rotaevaporador. Os dados, aliados ao aspecto do sobrenadante, indicam que o nanocompósito fica, preferencialmente, no sobrenadante, levando a uma gelificação do mesmo. Em tempos reacionais mais longos, o nanocompósito formado tende a sedimentar, levando, possivelmente, a uma separação do polímero que reagiu (sob a forma de nanocompósito no sedimento) do que não reagiu (solubilizado no solvente na fração sobrenadante do centrifugado). Ainda de acordo com os dados, na proporção de 2:1 polímero-argila, provavelmente devido ao excesso do primeiro no meio, a reação se passa em menor tempo reacional (45 minutos em rotaevaporador; 48 horas em centrífuga), pois, ao ter a sua quantidade reduzida, o comportamento parece se normatizar (1 hora em rotaevaporador; 72 horas em centrífuga).

Os valores de espaçamento basal correspondentes aos difratogramas de raios X dos sistemas polímero (PVP K-90) - viscogel B8 em todos os diferentes tempos reacionais testados nas diferentes proporções estudadas não evidenciaram diferença em relação à organoargila pura.

Conclui-se, então, que, a este valor de massa molar média, a PVP não consegue ser intercalada via solução nas condições empregadas, o que parece ser justificado pelo processo de intercalação avaliado para a PVP na organoargila. Assim, se este ocorre em razão da elevada polaridade do polímero, a valores de massa molar maiores

Tabela 2. Resultados de espaçamento basal dos sistemas PVP K-30 (p) - argila sódica (as) em diferentes tempos reacionais.

Material	2 θ (°) máximo	Espaçamento basal (Å)
argila sódica	6,55	13,49
2p1as 15 minutos	3,40	25,99
2p1as 30 minutos	3,40	25,99
2p1as 45 minutos	3,50	25,24
2p1as 1 hora	3,55	24,89
2p1as 24 horas	3,20	27,61
2p1as 48 horas	3,45	25,61
2p1as 72 horas	3,35	26,37
1p1as 15 minutos	3,55	24,89
1p1as 30 minutos	3,35	26,37
1p1as 45 minutos	3,60	24,30
1p1as 1 hora	3,35	26,37
1p1as 24 horas	3,30	26,78
1p1as 48 horas	3,35	26,37
1p1as 72 horas	3,35	26,37
1p2as 15 minutos	3,70	23,88
1p2as 30 minutos	3,70	23,88
1p2as 45 minutos	3,70	23,88
1p2as 1 hora	3,55	24,89
1p2as 24 horas	3,55	24,89
1p2as 48 horas	3,50	25,24
1p2as 72 horas	3,50	25,24

a mobilidade do polímero é afetada e, portanto, sua intercalação também. Os produtos provenientes do sobrenadante originaram filmes – propriedade característica da PVP a este valor de massa

Tabela 3. Resultados de espaçamento basal dos sistemas PVP K-90 (p90) - 1 argila sódica (as) em diferentes tempos reacionais.

Material	2 θ (°) máximo	Espaçamento basal (Å)
argila sódica	6,55	13,49
2p90.1as 15 minutos	3,90	22,66
2p90.1as 30 minutos	3,70	23,88
2p90.1as 45 minutos	3,65	24,21
2p90.1as 1 hora	3,65	24,21
2p90.1as 24 horas	3,70	23,88
2p90.1as 48 horas	3,60	23,25
2p90.1as 72 horas	3,65	24,21
1p90.1as 15 minutos	3,50	25,24
1p90.1as 30 minutos	3,55	24,89
1p90.1as 45 minutos	3,60	23,25
1p90.1as 1 hora	3,60	23,25
1p90.1as 24 horas	3,55	24,89
1p90.1as 48 horas	4,10	21,55
1p90.1as 72 horas	3,50	25,24
1p90.2as 15 minutos	-	esfoliação
1p90.2as 30 minutos	4,00	22,09
1p90.2as 45 minutos	3,90	21,29
1p90.2as 1 hora	4,00	22,09
1p90.2as 24 horas	3,95	22,95
1p90.2as 48 horas	3,75	23,56
1p90.2as 72 horas	3,75	23,56

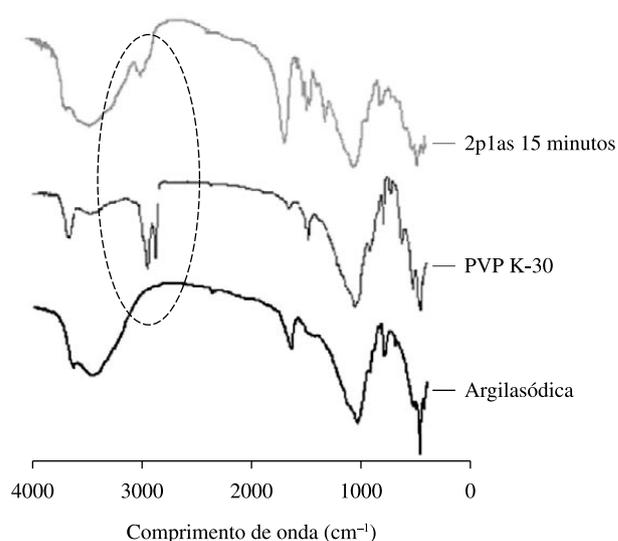
molar. Estes não foram avaliados, pois, tendo sido o material submetido a uma condição severa de centrifugação, aliado a seu elevado valor de massa molar, o nanocompósito, se formado, deveria constar no sedimento resultante do centrifugado, o qual apresentaria, provavelmente, um rendimento baixo. Tendo em vista que a utilização das técnicas de análise visava uma racionalização das reações, a avaliação dos produtos das reações de PVP K-90 - viscogel B8, levando-se em consideração os resultados de XRD, foi interrompida.

Os valores de espaçamento basal correspondentes aos difratogramas de raios X dos sistemas polímero (PVP K-30) - argila sódica em todos os diferentes tempos reacionais testados (15, 30, 45 minutos, 1, 24, 48, 72 horas) nas diferentes proporções estudadas (2:1, 1:1, 1:2) encontram-se na Tabela 2.

O acréscimo do polímero leva a um aumento do espaçamento basal, em todos os sistemas, este superior a 10Å, evidenciando a formação do nanocompósito. Quanto à proporção polímero-argila, conforme com a organoargila, provavelmente devido ao excesso do polímero quando em 2:1, a reação se passa em menor tempo reacional (15 minutos), pois, ao ter a sua quantidade reduzida, o comportamento parece se normalizar (1 hora), ou seja, ainda mais rapidamente do que com o viscogel B8. O resultado demonstra a afinidade da PVP frente às lamelas da argila, intercalando entre as mesmas sem requerer o recurso de aumento prévio do seu espaçamento.

Os valores de espaçamento basal correspondentes aos difratogramas de raios X dos sistemas polímero (PVP K-90) - argila sódica em todos os diferentes tempos reacionais testados (15, 30, 45 minutos, 1, 24, 48, 72 horas) nas diferentes proporções estudadas (2:1, 1:1, 1:2) encontram-se na Tabela 3.

O acréscimo do polímero de elevada massa molar média leva a um aumento do espaçamento basal, este superior a 8Å, evidenciando a formação do nanocompósito. O resultado mostra-se fundamental na distinção dos processos de intercalação PVP-argila, já que a massa

**Figura 1.** Espectros de infravermelho de: argila sódica; PVP K-30 e amostra pré-selecionada 2 PVP K-30: 1 argila sódica.**Tabela 4.** Principais dados obtidos por TGA de argila sódica (as), viscogel B8 (a), PVP K-30 (p) e dos nanocompósitos selecionados.

Material	Tonset (°C)	Tmax (°C)	Perda em massa (%)
argila sódica	402	465	4,8
viscogel B8	245	321	-
	520	579	29,4
PVP K-30	398	436	81,1
2p1a 45 minutos, rotaevaporador	329	371	69,2
2p1a 48 horas, centrífuga - sedimento	300	338	41,9
2p1a 48 horas, centrífuga - sobrenadante	396	435	80,8
1p1a 1 horas, rotaevaporador	308	371	56,9
1p1a 72 horas, centrífuga - sedimento	306	346	41,8
1p1a 72 horas, centrífuga - sobrenadante	390	431	82,8
1p2a 1 horas, rotaevaporador	292	336	47,4
1p2a 72 horas, centrífuga - sedimento	295	333	39,1
1p2a 72 horas, centrífuga - sobrenadante	400	430	85,6

molar não parece ser um parâmetro que influa nesse processo, ao contrário do que ocorreu frente à argila organicamente modificada. É possível, ainda, verificar uma normalização em torno de 1 hora de reação, pois a partir de então a variação não é significativa.

Os espectros de infravermelho ratificam o resultado. Nos espectros PVP-organoargila não é observada qualquer diferença quanto ao deslocamento ou alteração das bandas de absorção, comparativamente às dos seus materiais de partida. Já nos espectros referentes aos sistemas PVP - argila sódica, é constatada alteração, como pode ser visualizado na Figura 1, a qual remete a alguma espécie de interação polímero - argila natural.

A técnica de TGA, além do delineamento das curvas térmicas dos nanocompósitos obtidos, as quais não mostraram incremento

na estabilidade térmica se comparados aos materiais de partida, forneceram importantes informações no que diz respeito à quantidade de polímero capaz de ser suportada pela bentonita.

A Tabela 4 ilustra os valores de perda de massa das amostras oriundas do rotaevaporador e do sobrenadante do centrifugado, fração do sedimento resultante após evaporação do solvente a temperatura ambiente. Observa-se que os valores ficam cada vez mais similares com a redução da quantidade de polímero, informação que condiz com os estudos já citados de Blum e Eberl^[28,29] a respeito da relação de sorção da PVP pela bentonita, em torno de 1:2.

Conclusões

Por meio das técnicas empregadas foi possível chegar a conclusões relevantes. A intercalação ocorre em curto espaço de tempo, até 1 hora reacional empregando-se isolamento por rotaevaporação, o que se deve, possivelmente, à estrutura da PVP, a qual exibe uma alta afinidade pelas lamelas negativamente carregadas da argila natural. Este sistema oferece como vantagem, ainda, a possibilidade de utilização da água como solvente. No sistema PVP-organoargila também é evidenciada a formação do nanocompósito, embora o produto final das reações seja distinto do primeiro sistema. Isto porque, por meio das técnicas utilizadas, a PVP não se mostra capaz de competir com o íon alquilamônio, C18, previamente inserido na argila. O processo de intercalação, embora também se passe em reduzido tempo reacional, neste caso se deve à elevada polaridade da PVP, o que justifica a influência da massa molar. Com as condições empregadas neste estudo, a partir da análise dos resultados, conclui-se que a PVP K-90 não consegue ser intercalada no viscosgel B8. A proporção de 1:2 polímero-argila parece ser a ideal em relação à quantidade de PVP que pode ser suportada pela bentonita.

Como perspectiva, pretende-se utilizar técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para a complementação dos resultados.

Agradecimentos

Ao apoio financeiro fornecido pelos Conselho Nacional de Apoio Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Referências Bibliográficas

1. Botelho, K. T. - "*Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização in situ para a obtenção em nanocompósitos antichamas de poliestireno*", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil (2006).
2. Lebaron, P. C.; Wang, Z. & Pinnavaia, T. J. - *Pharm. Res.*, **17**, p.11 (1999).
3. Thostenson, E. T.; Li, C. & Chow, T. W. - *Composites Sci. and Tech.*, **65**, p.491 (2005).
4. Esteves, A. C.; Barros-Timmons, A. & Trindade, T. - *Quím. Nova*, **27**, p.798 (2004).
5. Bergaya, F. & Lagaly, G. - *App. Clay Sci.*, **19**, p.1 (2001).
6. Araújo, E. M. et al. - *Mat. Sci. and Eng. B*, **112**, p.175 (2004).
7. Lagashetty, A. & Venkataraman, A. - *Resonance*, **10**, p.49 (2005).
8. Valenzuela-Díaz, F. R. - "*Preparação, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas*", Tese de Doutorado, Escola Politécnica de São Paulo, Brasil (1994).
9. Dornelas, C. B. - "*Preparação e caracterização de novos nanocompósitos de PVP – montmorilonita organofílica como excipiente farmacêutico*", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (2006).
10. Paiva, L. B.; Morales, A. R. & Díaz, F. R. V. - *Cerâmica*, **54**, p.213 (2008).
11. Luckham, P. F. & Rossi, S. - *Adv. Colloid Interface Sci.*, **82**, p.43 (1999).
12. Großmann, J. - "*New Generation of Nanocomposites for Thermoplastic Polymers*", in: Süd-Chemie AG, Disponível em: <<http://www.sud-chemie.com>>. Acesso em: 28 ago 2009.
13. "*United States Pharmacopeia*", USP-27, Rockville, U.S.P. Convention (2003).
14. Lachman, L.; Lieberman, H. A. & Kanig, J. L. - "*Teoria e Prática na Indústria Farmacêutica*", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (2001).
15. Francis, C. W. - *Soil Sci.*, **115**, p.40 (1973).
16. Esumi, K. & Oyama, M. - *Langmuir*, **9**, p.2020 (1993).
17. Thibaut, A. et al. - *Langmuir*, **16**, p.9841 (2000).
18. Otsuka, H. & Esumi, K. - *Langmuir*, **10**, p.45 (1994).
19. Esumi, K.; Takaku, Y. & Otsuka, H. - *Langmuir*, **10**, p.3250 (1994).
20. Israel, L. et al. - *J. Colloid Interface Sci.*, **238**, p.80 (2001).
21. Rovira-Bru, M.; Giral, F. & Cohen, Y. - *J. Colloid Interface Sci.*, **50**, p.442 (2001).
22. Séquaris, J-M. et al. - *J. Colloid Interface Sci.*, **230**, p.73 (2000).
23. Gultek, A. et al. - *J. Appl. Pol. Sci.*, **81**, p.512 (2001).
24. Burgentzlé, D. et al. - *J. Colloid Interface Sci.*, **278**, p.26 (2004).
25. Dornelas, C. B. et al. - "*Preparação e avaliação reacional de nanocompósitos de PVP – montmorilonita (natural e organicamente modificada)*", in: 9 Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol), Campina Grande (2007).
26. Dornelas, C. B. et al. - *Polímeros*, **18**, p.187 (2008).
27. Dornelas, C. B. - "*Estudo do processo de intercalação via solução PVP – bentonita (natural e organofílica) e de sua viabilidade com promotor de dissolução em formas farmacêuticas*", Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (2009).
28. Blum, A. E. & Eberl, D. D. - "*Smectite Surface Area Determination by the Adsorption of Polyvinylpyrrolidone (PVP)*", in: 2000 Fall Meeting American Geophysical Union (AGU), San Francisco, v. 81 (2000).
29. Blum, A. E. & Eberl, D. D. - *Clays and Clay Minerals*, **52**, p.589 (2004).
30. Francis, C. W. & Levy, R. - *J. Colloid Interface Sci.*, **50**, p.442 (1975).

Enviado: 12/10/09

Reenviado: 16/04/10

Aceito: 26/04/10

DOI: 10.1590/S0104-14282010005000047