Preparação e caracterização de nanocompósito de vermiculita-quitosana

Sabrina Alves da Silva[1], Kamilla Barreto Silveira Costa[2], Flávia de Miranda Leão Leite Costa[3], Nágila Maria Pontes Silva Ricardo[4]

[1]Graduanda do curso de Licenciatura em Química-IFCE (Campus Quixadá). e-mail:sabrina.alvesdasilva@oi.com.br
[2]Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Química-Universidade Federal do Ceará. E-mail: kambarreto@yahoo.com.br
[3]Professora do IFCE (Campus Quixadá).e-mail: flavia.costa@ifce.edu.br
4 Professora da Universidade Federal do Ceará.e-mail:nagilaricardo@gmail.com

Resumo: Uma etapa importante da síntese de hidrogéis nanocompósitos é a intercalação das argilas com substâncias de natureza surfactante, o que tem sido feito convencionalmente com compostos de alquil amônio. Em função de sua toxicidade, novas alternativas têm sido pesquisadas, como a utilização de materiais biocompatíveis/biodegradáveis como o polímero quitosana. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar argila vermiculita intercalada com quitosana como material precursor da síntese de hidrogéis nanocompósitos de poliacrilamida. A vermiculita intercalada com quitosana foi preparada pela adição de solução de quitosana 2% m/v à dispersão de argila, previamente tratada com solução de cloreto de sódio e ultrasom, a 60° de amplitude, durante 10 minutos.O material obtido foi caracterizado por Difração de Raios X, Espectroscopia de Infravermelho com Transforada de Fourier, Análise Termogravimétrica e quanto à área superficial e tamanho médio de poros. As análises mostraram que a intercalação de quitosana em vermiculita resultou em material nanocompósito, com 10% m/m de quitosana intercalada, área superficial de 11 m²/g e tamanho de poros de 3,5nm.
Palavras–chave: exfoliação, intercalação, nanocompósito, quitosana

1. INTRODUÇÃO

Nanocompósitos polímero-argila (NPA) podem ser obtidos quando um pequeno percentual em massa de um argilomineral é disperso de forma aleatória e homogênea em nível molecular na matriz polimérica (OKADA e USUKI, 2006). O desenvolvimento da nanotecnologia nas últimas décadas levou a um grande interesse pela área de nanocompósitos devido às propriedades especiais apresentadas por estes materiais, como por exemplo, a melhoria de propriedades mecânicas (tração, módulo, resistência à fratura), de barreira (permeabilidade e resistência a solventes) e de estabilidade térmica (CHEN *et al*., 2011; HIBINO., 2010; SATARKAR e HILT., 2008; SARAVANAN, RAJU e ALAM, 2007; SOUSA e PESSAN, 2006).

Hidrogéis são constituídos de redes poliméricas tridimensionais que podem absorver e reter quantidade de água em até milhares de vezes a sua massa seca. A capacidade desses géis poliméricos de sofrerem intumescimento e colapso em meio aquoso é uma das propriedades mais notáveis destes materiais. Nos casos em que a matriz polimérica possui essas propriedades, os materiais são chamados de hidrogeis nanocompósitos. Em função de suas propriedades, hidrogéis têm atraído também um grande interesse em áreas como engenharia de tecidos (ELBERT, 2011; TANG *et al*., 2010; TIWARI *et al*., 2009; CHAN e MOONEY., 2008), implantes biomédicos, sistemas de liberação de fármacos (HUANG *et al*., 2011; BRANDL *et al*., 2010; KIM, CONWAY e CHAUHAN., 2008) e bionanotecnologia (KIM, DJAZAYERI e ZEINELDIN., 2011; MEENACH *et al*., 2010; HOOK, VOELCKER e THISSEN, 2009; SATARKAR e HILT, 2008).

Uma fase inorgânica estudada na preparação de nanocompósitos de matriz polimérica é a vermiculita, argila pertencente ao grupo dos filossilicatos 2:1, composta principalmente de alumínio, ferro e magnésio. (TANG *et al*., 2007; ZHANG e WANG, 2007; WANG, ZHENG e ZHANG., 2007). As argilas naturais geralmente possuem características organofóbicas, ou seja, as argilas ou seus argilominerais constituintes têm fobia ou repelem moléculas orgânicas. Por isso a base do processo de transformação das argilas inorgânicas em argilas organofílicas, é trocar seus cátions naturais inorgânicos, em presença de água, por cátions orgânicos. Os cátions orgânicos que substituem os inorgânicos nas galerias dos filossilicatos através de troca catiônica agem como surfactantes e são, geralmente, cátions de sais de amônio quaternário (CONNELL *et al*., 2002).

ISBN 978-85-62830-10-5

Convencionalmente, argilas modificadas com compostos de alquil amônio não são adequados para bio-aplicações devido à sua toxicidade. A quitosana, sendo biocompatível e biodegradável, é uma boa alternativa para ser usada como intercalante em substituição a esses compostos, pois possui grupos amina catiônicos ($-NH_3^+$), em solução ácida, adequados para a reação de troca catiônica entre a argila e a quitosana. Assim, o objetivo destre trabalho foi a preparação e caracterização de vermiculita orgnofílica por intercalação com quitosana como material precursor para a síntese de hidrogel nanocompósito polímero-argila para bio-aplicações.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Materiais

Vermiculita - $K_{0,30}Mg_{2,46}Fe_{0,25}[Si_{3,46}Al_{0,56}]O_{10}(OH)_2.2H_2O$ (VMT; União Brasileira de Mineração - UBM), Quitosana - médio peso molecular, grau de desacetilação (GD) de 92%, determinado por potenciometria (QTS; Primex - Islândia), Ácido acético PA- Vetec; Cloreto de Sódio PA- Vetec; Nitrato de Prata PA – Vetec. Todos os reagentes foram utilizados tal como recebidos e todas as soluções usadas nos experimentos foram preparadas em água deionizada.

2.2. Métodos

2.2.1. Preparação da Na^+-VMT

VMT (10% p/v) foi dispersa em uma solução aquosa contendo cloreto de sódio 1 M, ficando sob agitação durante 48h a 60°C. Após o período o sólido foi separado por centrifugação e lavado cuidadosamente com água deionizada até que nenhum precipitado de cloreto de Prata foi detectado no sobrenadante, usando solução aquosa de nitrato de prata 0,1 M. Finalmente, o produto do tratamento foi lavado e seco a 70°C durante 24 h

2.2.2. Preparação do Nanocompósito Quitosana/Vermiculita (QTS-VMT)

Uma solução de QTS 2% m/v foi preparada por dissolução de 4 g de QTS em 196 mL de ácido acético 2% v/v, ajustando-se o pH para 5 com hidróxido de sódio 1M . Em seguida, uma quantidade de 2,5 g de Na^+-VMT previamente preparada foi dispersa em 100 mL de água destilada e tratada em equipamento de ultrasom Branson Digital Sonifier model W - 450D durante 10 min, com 60° de amplitude. A solução de QTS foi lentamente adicionada à suspensão de Na^+-VMT, por meio de uma bomba peristáltica a uma taxa de cerca de 50 mL/h, com agitação vigorosa, permitindo-se aquecimento a 60°C durante 24 h.

2.2.3. Difração de Raios X

Os difratogramas de Raios X foram obtidos por Difratômetro de raios X da Marca Panalytical, modelo Xpert Pro MPD, operação 40kV x 40Ma, variando 2θ de 3 a 40°, com tubo de Co, tempo por passo 79,05 s. Os espaçamentos basais das amostras foram calculados usando a equação de Bragg na intensidade máxima de reflexões.

2.2.4. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do Infravermelho foram obtidos em equipamento, utilizando-se um espectrofotômetro FTLA 2000-102, ABB-BOMEM, na região de 4000 a 400 cm-1, em pastilhas de KBr na proporção de 1% de amostra. Para as análises foram utilizados 20 scans.

2.2.5. Análise Termogravimétrica

O conteúdo de QTS na amostra QTS-VMT foi determinado por análise termogravimétrica (Shimadzu TGA-50), onde 10mg de massa da amostra foi aquecido de 50-900°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, com fluxo de nitrogênio de 50 cm3/min.

2.2.6. Área Superficial e Tamanho Médio de Poros

A área de superfície específica e o tamanho médio de poros de Na^+-VMT e QTS-VMT foram determinados por adsorção de gás nitrogênio a 77 K (Quantachrome Autosorb 1). Na+-VMT e QTS-VMT foram desgaseificados, a 300°C durante 12 h, e 150°C durante 8 h, respectivamente. O método BET foi utilizado para o cálculo correspondente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Difração de Raios X

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de VMT, Na^+-VMT, QTS e QTS/VMT. A VMT natural apresentou um pico médio em 2θ = 7,2◦, correspondendo a uma distância intercamada de d° = 1,42 nm. Os outros picos detectados são característicos da matriz inorgânica da VMT. Depois do tratamento com NaCl, e consequente troca catiônica com o Na^+, a cristalinidade original foi reduzida, como mostra o difratograma de Na^+-VMT, o que é evidenciado pela diminuição da intensidade pico observado. O deslocamento desse pico (2θ = 8,3◦), indica uma alteração na distância intercamada de d° = 1,42 nm para d° = 1,24 nm, conforme descrito em FONSECA *et al*. (2005).

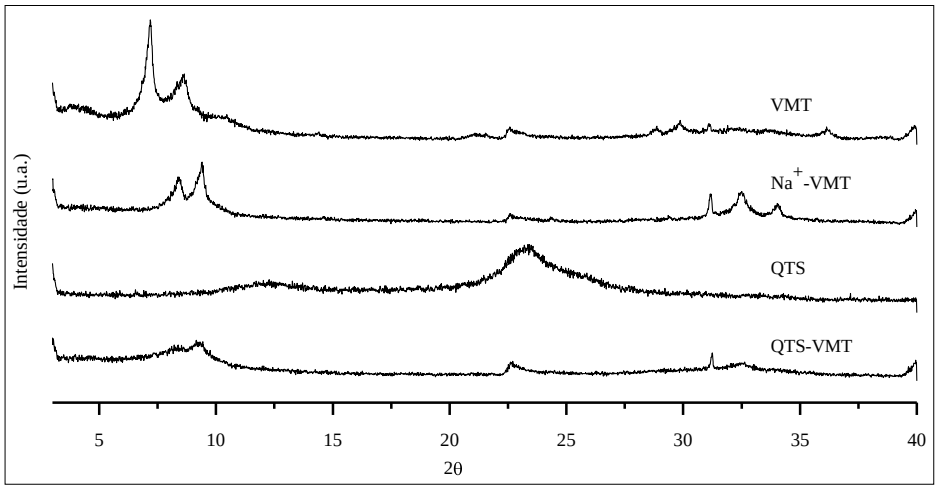

Figura 1 - Difratogramas de raios X para da VMT, Na^+-VMT, QTS /MT e QTS.

No difratograma de QTS, verificou-se que a intensidade do pico de difração em 2θ ~ 23°, que a caracteriza como semi-cristalina, diminuiu e se deslocou depois do procedimento de intercalação em VMT, com aumento da característica amorfa do biopolímero.

O difratograma de QTS/VMT mostra um pico em torno 2θ = 8,2◦, (d° = 1,3 nm), com menor intensidade quando comparado àqueles obtidos para VMT e Na^+-VMT. Esta observação indica que as camadas de QTS/VMT não estão completamente delaminadas e a acentuada diminuição na intensidade do pico se refere a diminuição da cristalinidade de Na^+-VMT após a preparação do material. ZHANG *et al*. (2009) afirmam que para estudar compósitos e/ou nanocompósitos de polímero/silicato, análise de Difração de Raios X deve ser sempre acompanhada com as investigações de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), uma vez que geralmente há coexistência de estruturas empilhadas e estruturas intercaladas e/ou esfoliadas (figura 2). No entanto, a difração de raios X identifica os dois primeiros tipos; o terceiro (nanocompósito delaminado) não apresenta picos na DRX e somente é caracterizado indiretamente, pela variação de suas propriedades, e diretamente, por meio do exame por MET de cortes ultrafinos.

Contudo, quando o polímero é incapaz de intercalar entre as camadas 2:1 ou 1:1 do argilomineral, há a formação de um compósito pela separação entre a fase polimérica e a argila organofílica (Figura 2a). Esse compósito, também chamado de microcompósito, apresenta as mesmas propriedades de compósitos tradicionais ou convencionais, carregados, por exemplo, com talco, caulim e bentonita-Na. Tais materiais não podem ser considerados nanocompósitos. O segundo tipo, nanocompósito, existe quando cadeias poliméricas estão intercaladas entre as camadas 2:1, mas a delaminação ainda não é completa, existindo "pacotes" de camadas 2:1 intercaladas com cátions orgânicos e/ou polímerosos: é o "nanocompósito intercalado" (Figura 2b). Como os "pacotes" de camadas 2:1 intercaladas podem variar em número e espessura conforme o método de preparação, pode-se ter um grande número de nanocompósitos preparados com as mesmas proporções de matérias-

primas, porém com propriedades variando dentro de faixas amplas de valores. O terceiro caso, o "nanocompósito delaminado, ocorre quando todas as camadas 2:1 estão dispersas completamente em uma matriz polimérica (Figura 2c). Portanto, os resultados indicam que a estrutura mais provável de QTS/VMT é de nanocompósito intercalado.

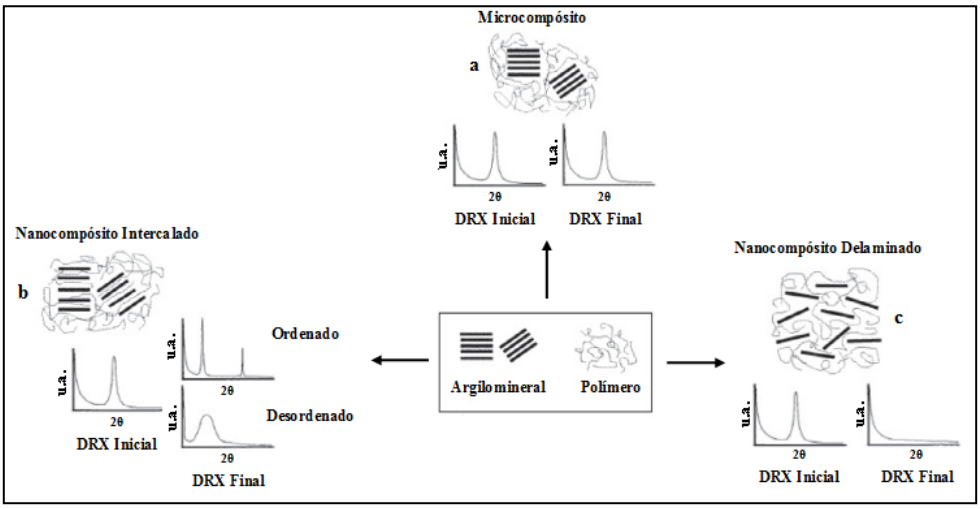

Figura 2 – Diagrama esquemático de Difratogramas de Raios X para os três tipos diferentes de compósitos polímero/camadas de silicatos. Fonte: Adaptado de RAY e OKAMOTO (2003).

3.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 3 mostra os espectros de FTIR para VMT, Na^+-VMT, QTS e QTS /MT. Entre as curvas de FTIR do espectro de Na^+-VMT e VMT não foram encontradas diferenças significativas.

O espectro de FT-IR de Na^+-VMT na Figura 3, mostra as bandas de vibração em 3429 cm^{-1} devido ao alongamento da ligação H/O-H entre as lamelas, 1641 cm^{-1} para a flexão H-O-H, 1009 cm^{-1} para o alongamento Si-O, 719 cm^{-1} e 682 cm^{-1} para os modos de vibração Al-OH e 452 cm^{-1} para flexão Si-O (MONVISADE e SIRIPHANNON, 2009).

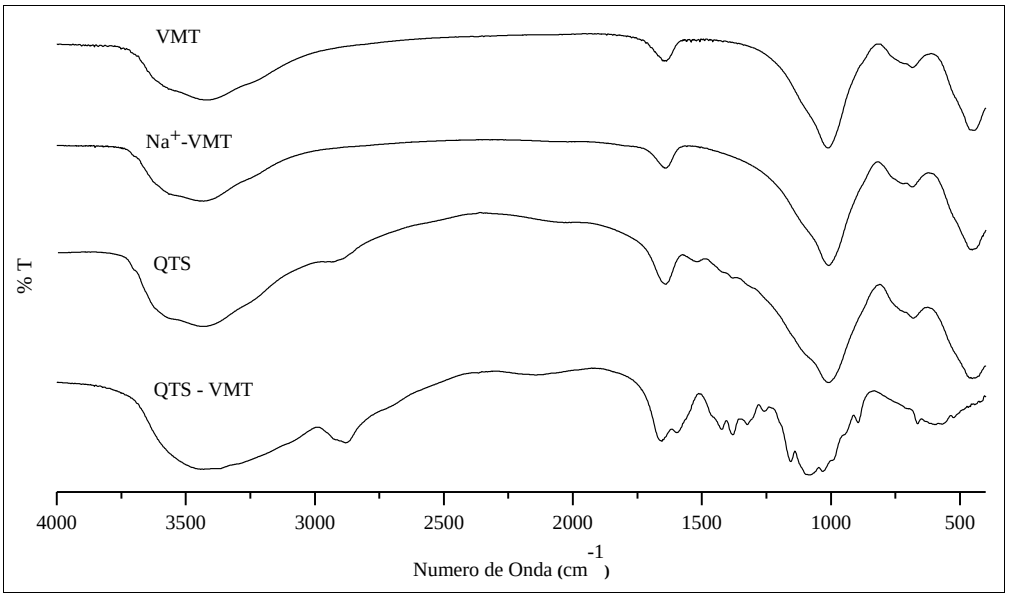

Figura 3 - Espectros de FTIR da (a) VMT; (b) Na^+-VMT; (c) QTS/VMT e (d) QTS.

O espectro de QTS mostrou picos a 3439 cm^{-1}, devido à sobreposição do alongamento das bandas de O-H e N-H, 2879 cm^{-1} no alongamento de C-H alifático, 1654 e 1596 cm^{-1} para flexão de N-H, 1421 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} para a flexão de C-H, 1155 cm^{-1} e 1083 cm^{-1} para alongamento C-O.

O espectro do QTS-VMT mostra a combinação de absorções características devido à QTS e grupos VMT. O pico a 1596 cm^{-1} do grupo -NH_2 na QTS de partida foi deslocado a 1523 cm^{-1} no espectro de QT-VMT, correspondente à vibração de deformação do grupo amina protonada (-NH_3^+) da QTS. Este grupo (-NH_3^+) interage com os sítios de carga negativa de VMT, indicando a intercalação de QTS na estrutura da VMT.

3.3. Análise Termogravimétrica

A formação dos nanocompósitos é geralmente relacionada com a mudança nas propriedades térmicas do polímero. A estabilidade térmica é a capacidade de um material para manter as suas propriedades físicas quando expostos a temperaturas elevadas e é geralmente estimada a partir da perda de massa após aquecimento que resulta na formação de produtos voláteis (EL-SHERIF e EL-MASRY, 2011). A Figura 4 mostra o perfil de decomposição térmica das amostras VMT, Na^+-VMT, QTS/VMT e QTS.

Os termogramas da VMT e Na^+-VMT apresentam eventos em 100°C, aproximadamente, atribuídos à perda da água e que correspondem a perdas de massa de 5,5% e 3,9%, respectivamente. Para VMT, em torno de 200-250ºC, ocorre um evento não observado em Na^+-VMT, provavelmente devido à decomposição de material orgânico presente na VMT sem qualquer tratamento químico. Acima de 400 ºC ocorrem perdas referentes ao fenômeno de desidroxilação da vermiculita (BRIGATTI *et al*., 2005).

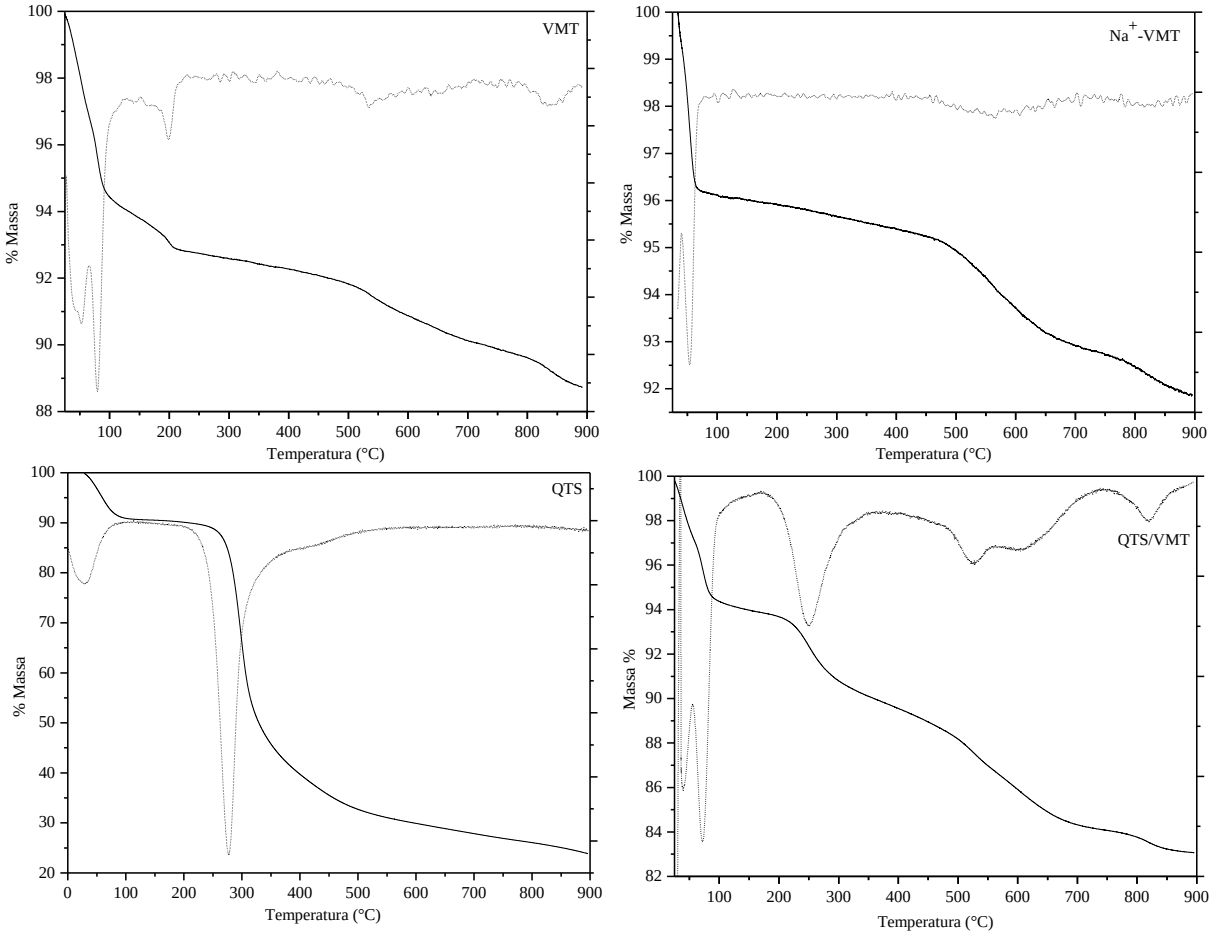

Figura 4 - Curvas de Análise Termogravimétrica para VMT, Na^+-VMT, QTS /MT e QTS.

O termograma da QTS apresenta eventos em 50-90°C, consistente com perda de água (10% em massa). O evento em 355°C foi atrubuido à decomposição das unidades acetiladas e desacetiladas do polímero, com resíduo de 23% a 900°C (KAEWPIROM e BOONSANG., 2006).O termograma de QTS/VMT apresenta eventos relativos à perda de água (50-100ºC) com perda de massa de 4,5%, semelhante à do material de partida Na^+-VMT. Observou-se um segundo evento em 350 ºC, o que foi atribuído à decomposição da QTS, com perda de massa correspondente significativamente menor. Os demais eventos foram atribuídos à desidroxilação da argila; a quantidade resíduo a 900 ºC foi de 92% e 83% para Na^+-VMT e QTS/VMT, respectivamente. Os resultados mostram uma melhoria da estabilidade térmica para QTS/VMT, quando comparada à da QTS. Vale ressaltar que a água absorvida pela quitosana intercalada no espaço intercalar da VMT, pode evaporar a uma temperatura mais elevada do que no polímero livre, pois a água associada com o polímero livre têm uma menor energia de ligação. (EL-SHERIF e EL-MASRY, 2011; MONVISADE e SIRIPHANNON, 2009). O conteúdo de QTS no compósito em pó, QTS-VMT, calculado a partir da perda de massa dos termogramas foi de cerca de 10% em massa.

3.4. Área Superficial e Tamanho Médio de Poros

A Figura 5 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, medidas nas amostras de Na^+-VMT e QT-VMT. As áreas de superfície específica BET de Na^+-VMT e QT-VMT foram 27 m²/g e 11 m²/g, respectivamente. A menor área de superfície de QT-VMT foi atribuída à intercalação compacta das moléculas de QTS no espaço interlamelar, resultando em bloqueio de poros que inibiram a passagem de moléculas de nitrogênio. O diâmetro médio de poros de QT-VMT foi de 3,5 nm em comparação com de Na^+-VMT, que foi de 3,3 nm. Os resultados apresentados foram compatíveis aos resultados obtidos por MONVISADE e SIRIPHANNON (2009).

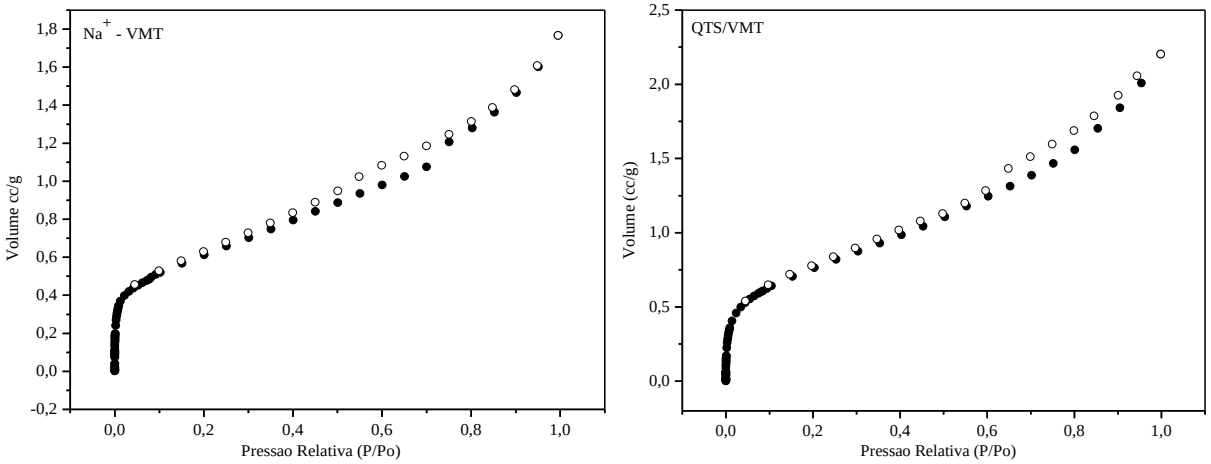

Figura 5 – Isotermas de adsorção e desorção de nitorgênio para Na^+-VMT e QTS-VMT.

5. CONCLUSÕES

Vermiculita (VMT) foi tratada com cloreto de sódio (Na^+-VMT) e intercalada com quitosana(QTS). Os resultados das análises de DRX e FTIR confirmam a intercalação do biopolímero na argila, indicando a obtenção de um nanocompósito vermiculita-quitosana (QTS-VMT). A estabilidade térmica de QTS-VMT e a quantidade de QTS intercalada foram estudadas por análise termogravimétrica. Observou-se uma melhoria da estabilidade térmica para o nanocompósito, se comparada com a de QTS pura, calculando-se um percentual de 10% em massa de QTS intercalada. As áreas de superfície específica BET e os diâmetros médios para Na^+-VMT e QT-VMT foram 27 m²/g e 11 m²/g e 3,3 nm e 3,5 nm, respectivamente.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem ao CNPq e à CAPES pelas bolsas concedidas.

4. REFERÊNCIAS

BRANDL, F.; SOMMER, F.; GOEPFERICH, A. Rational design of hydrogels for tissue engineering: impact of physical factors on cell behavior. **Biomaterials**, v. 28, p. 134–146, 2006.

BRIGATTI, M. F.; LAURORA, A.; MALFERRARI, D.; MÉDICI, L.; POPPI, L. Adsorption of $[Al(Urea)6]^{3+}$ and $[Cr(Urea)6]^{3+}$ complexes in the vermiculite interlayer. **Applied Clay Science**, v.30, p.21-32, 2005.

CHAN, G.; MOONEY, D. J. New materials for tissue engineering: towards greater control over the biological response. **Trends in Biotechnology**, v. 26, n. 7, p.382-392, 2008.

CHEN, Y.; WANG, X.; ZHANG, Q.; LI, Y.; WANG, H. Synthesis and characterization of WCNTs/$Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ magnetic nanocomposites and their use in hydrogels . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 9, p. 4053-4059, 201.

CONNELL J.W.; SMITH J.G.; JOHNSTON N.J.; CAHOON J.F.; ORWOLL R.A.; DELOZIER D.M. Preparation and characterization of polyamide/organoclay nanocomposites. **Polymer**, v.43, p. 813-822, 2002.

DUBOIS P.; ALEXANDRE, M. Polymer-Layered silicate nanocomposite: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v.28, p.1-63, 2000.

ELBERT, D. L. Liquid–liquid two-phase systems for the production of porous hydrogels and hydrogel microspheres for biomedical applications: A tutorial review**. Acta Biomaterialia**, v. 7, p. 31-56, 2011.

EL-SHERIF, H.; EL-MASRY, M. Superabsorbent nanocomposite hydrogels based on intercalation of chitosan into activated bentonite. **Polym. Bull.** , v. 66, p. 721–734, 2011.

FONSECA, M. G. da; OLIVEIRA, M. M. de; ARAKAKI, L. N. H.; ESPINOLA, J. G. P.; AIROLDI, C . Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solution. **J. Colloid Interface Sci**., v.285, p. 50–55, 2005.

HIBINO, T. New nanocomposite hydrogels containing layered double hydroxide**. Applied Clay Science**, v. 50, n. 2, p. 282-287, 2010.

HOOK, A. L.; VOELCKER, N. H.; THISSEN, H. Patterned and switchable surfaces for biomolecular manipulation. **Acta Biomaterialia**, v.5, n. 7, p.2350-2370, 2009.

HUANG, Y.; LIU, M.; WANG, L.; GAO, C.; XI, S. A novel triple-responsive poly(3-acrylamidephenylboronic acid-co-2-(dimethylamino) ethyl methacrylate)/(β-cyclodextrin-epichlorohydrin)hydrogels: Synthesis and controlled drug delivery. **Reactive and Functional Polymers**, v. 71, n. 6, p. 666-673, 2011.

KAEWPIROM, S.; BOONSANG, S. Electrical response characterisation of poly(ethylene glycol)macromer(PEGM)/chitosan hydrogels in NaCl solution. **Eur. Polym. J.**, v. 42, p. 1609–1616, 2006.

KIM, J.; CONWAY, A.; CHAUHAN, A. Extended delivery of ophthalmic drugs by silicone hydrogel contact lenses. **Biomaterials**, v. 29, n. 14, p. 2259-2269, 2008.

KIM, P. L .S.; DJAZAYERI, S.; ZEINELDIN, R. Novel nanotechnology approaches to diagnosis and therapy of ovarian cancer. **Gynecologic Oncology**, v. 120, n. 3, p. 393-403, 2011.

MEENACH, S.A.; HILT, J. Z.; ANDERSON, KIMBERLY W. Poly(ethylene glycol)-based magnetic hydrogel nanocomposites for hyperthermia cancer therapy. **Acta Biomaterialia**, v.6, n.3, p.1039-1046, 2010.

MENEGHETTI, P.; QUTUBUDDIN, S.; Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 442(1-2), p.74-77, 2006.

MONVISADE, P; SIRIPHANNON, P. Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 427–431, 2009.

OKADA, A.; USUKI, A. Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites. **Macromol. Mater. Eng.**, v. 291, p.1449–1476, 2006.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Sci.**, v. 28, p.1539–1641, 2003.

SARAVANAN, P.; RAJU, P. M.; ALAM, S. A study on synthesis and properties of Ag nanoparticles immobilized polyacrylamide hydrogel composites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 103, p. 278–282, 2007.

SATARKAR, N. S.; HILT, J. Z. Hydrogel nanocomposites as remote-controlled biomaterials. **Acta Biomaterialia**, v. 4, n. 1, p. 11-16, 2008.

SOUZA, M. A.; PESSAN, L. A. Nanocompósitos de Poli(Cloreto de Vinila) (PVC)/Argilas Organofílicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, p.257-262, 2006.

TANG Q.; LIN J.; WU J.; XU Y. ZHANG C. Preparation and water absorbency of novel Poly(acrylate-co-acrilamide)/vermiculite superabsorbent composite. **Journal of Applied Polymer Science**, v.104, p. 735-739, 2007.

TANG, Y.; WANG, X.; LI, Y.; LEI, M.; DU, Y.; KENNEDY, J. F.; KNILL, C.J. Production and characterisation of novel injectable chitosan/methylcellulose/salt blend hydrogels with potential application as tissue engineering scaffolds. **Carbohydrate Polymers,** v.82 , n. 3, p. 833-841, 2010.

TIWARI, A.; GRAILER, J. J.; PILLA, S.; STEEBER, D. A.; GONG, S. Biodegradable hydrogels based on novel photopolymerizable guar gum–methacrylate macromonomers for in situ fabrication of tissue engineering scaffolds. **Acta Biomaterialia**, v. 5, n.9, p.3441-3452, 2009.

TRINDADE T.; ESTEVES A. C. C.; TIMMONS, A. B. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, p.798-806, 2004.

WANG A., ZHENG Y.; LI P. ZHANG J. E. Study on superabsorbent composite XVI. Synthesis, characterization and swelling behaviors of poly(sodium acrylate)/vermiculite superabsorbent composites. **European Polymer Journal**, v. 43, p.1691–1698, 2007.

ZHANG J.; WANG A. Study on superabsorbent composites. IX: Synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamide/clay composites based on various clays. **Reactive & Functional Polymers**, v. 67, p. 737– 745, 2007.