



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS ALIMENTOS**

Isabella Regina da Silva

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
NANOESTRUTURADOS DE METILCELULOSE REFORÇADOS
COM MONTMORILONITA E NANOTUBOS DE CARBONO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Ciência dos Alimentos.

Orientador: Prof.
Pedro Luiz Manique Barreto

**FLORIANÓPOLIS
2012**

Ficha catalográfica

Isabela Regina da Silva

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
NANOESTRUTURADOS DE METILCELULOSE REFORÇADOS
COM MONTMORILONITA E NANOTUBOS DE CARBONO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Ciência dos Alimentos”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos.

Florianópolis, 02 de abril de 2012.

Prof^a. Roseane Fett, Dr^a
Coordenadora do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Pedro Luiz Manique Barreto, Dr.
Orientador

Prof^a. Edna Regina Amante, Dr.

Prof. Ernani Sebastião Sant’Anna, Dr.

Prof. Guilherme Mariz de Oliveria Barra, Dr.

**Aos meus pais, Osni e Vitória
por todo amor, carinho,
incentivo e compreensão.**

**Ao meu irmão,
sem palavras.**

AGRADECIMENTOS

A todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho e de maneira muito especial:

À Universidade Federal de Santa Catarina, em especial e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, pela estrutura física e profissional durante minha formação.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudo concedida.

Ao Professor Dr. Pedro Luiz Manique Barreto, meu orientador, pela oportunidade e pelos ensinamentos passados ao longo desses dois anos.

Ao professor Dr. Guilherme Mariz de Oliveria Barra, por disponibilizar o sonificador com tanto préstimo e por aceitar ser membro da banca examinadora.

Ao Professor Dr. Valderes Drago e ao Laboratório de Difração de Raios-X do Centro de Ciências Física e Matemáticas da UFSC, pelas análises de difratometria de raios-X.

À Professora Dr. Carmen Mull e ao laboratório POLIMAT/QMC-UFSC, pelas análises dinâmico-mecânicas e pela ajuda na discussão destes resultados.

Aos professores Dr. Edna Regina Amante e Ernani Sebastião Sant'Anna, membros da banca examinadora, por suas análises paciente deste trabalho.

Ao Ismael Casagrande Bellettini, amigo, colega e “professor”, por toda a ajuda, ensinamentos, gráficos, paciência, risadas, conversas fiada e tudo mais que compartilhamos nas longas horas de estudo. Você é uma pessoa especial!

Ao amigo, Renato Bordignon, pelo amor, amizade, companheirismo, ajuda, traduções, apoio, incentivo e, sobretudo por acreditar em mim.

Às minhas amigas e colegas de laboratório, Sabrina, Carol e Renata, pela amizade conquistada, apoio, ajuda, conversas, cafés da tarde e por tornarem essa jornada mais divertida.

À Gabriela Rocha, estagiária do laboratório de Reologia e Polímeros por toda a ajuda e apoio.

Às minhas queridas Lulus, Camila, Nicole, Rômi, Paula e Marcela, pelas nossas jantas e terapias coletiva. Obrigada pela amizade!

Aos colegas e amigos do CAL, Marília Miotto, Andréia Cirolini, Roberta Ramos, Helen Silvestre, Daiane Bobermin, Marcela Prudêncio, Gisele Olivo, Ângela Angeloni e Ângelo Matos pelo apoio e companheirismo.

A todos os familiares e amigos por me incentivarem e acreditarem em mim.

Silva, Isabella Regina da. **Desenvolvimento e caracterização de filmes nanoestruturados de metilcelulose reforçados com montmorilonita e nanotubos de carbono. 2012.** Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

RESUMO

Nanocompósitos preparados a partir de matrizes de polímeros naturais, como a metilcelulose (MC), e incorporados de nanopreenchedores inorgânicos são materiais promissores, visto que estes são biodegradáveis e, sendo assim, tornam-se uma alternativa aos plásticos de origem petroquímica – que se degradam muito lentamente no ambiente. A incorporação da montmorilonita (MMT) e dos nanotubos de carbono na matriz polimérica altera as propriedades físicas do material. Para que esta incorporação seja possível, os nanotubos de carbono por serem altamente hidrofóbicos requerem a presença de surfactantes – os quais também alteram as propriedades físicas do material - na dispersão antes da incorporação na solução formadora do filme. O objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar filmes nanoestruturados de metilcelulose incorporados com montmorilonita e nanotubos de carbono. Para tanto, este trabalho foi conduzido em duas etapas. Na primeira etapa, comparou-se dois surfactantes, dodecil sulfato de sódio (SDS) e mono-oleato de sorbitan (Tween 80), para a dispersão de nanotubos carbono multicamadas (MWNTs) através das técnicas de tensão superficial, condutividade, fluorescência e espectroscopia de UV-Vis. A espectroscopia de UV-Vis - empregada para analisar a capacidade de dispersão desses surfactantes - e o uso de diferentes técnicas permitiu estabelecer que para uma dispersão eficaz a proporção em massa mínima de MWNT para surfactante é 1:41 e 1:3 para o SDS e o Tween 80, respectivamente. Na segunda etapa, foram desenvolvidos os filmes de metilcelulose reforçados com diferentes proporções de montmorilonita e das dispersões MWNTs-surfactante através da técnica de evaporação do solvente, com o propósito de avaliar as propriedades mecânicas do material. A caracterização destes nanocompósitos englobou ensaios de tração, análise dinâmico-mecânica (DMA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios-X (DRX), solubilidade, análise colorimétrica e transparência. Os ensaios de tração e as análises dinâmico-mecânicas permitiram observar que os filmes de MC + MMT 3% apresentaram os maiores valores de

tensão máxima, módulo de Young e módulo elástico, enquanto os filmes com adição de SDS tiveram a maior elongação máxima e maior valor de $\tan \delta$. A DRX confirmou os picos característicos da MC, MMT e MWNTs, bem como confirmou que os MWNTs estavam homogeneamente dispersos na matriz de MC. A MEV permitiu observar que houve diferenças morfológicas nos filmes adicionados de nanopreenchedores e surfactantes, principalmente nas superfícies. Todos os filmes foram 100% solúveis em solução aquosa. Em relação à análise colorimétrica e a transparência, a mudança mais significativa foi que a variação de cor em relação ao policloreto de vinila (PVC) e a transmitância apresentaram um decréscimo em seus valores, devido à incorporação dos MWNTs.

Palavras-chaves: Metilcelulose, Montmorilonita, Nanotubos de carbono, Surfactante.

Silva, Isabella Regina da. **Development and characterization of methylcellulose nanostructured films reinforced with montmorillonite and carbon nanotubes.** 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

ABSTRACT

Nanocomposites prepared from natural polymers matrix such as methylcellulose (MC), and incorporated with inorganic nanofillers are promising materials because they are biodegradable and, therefore, become an alternative to petroleum based plastics – which degrade very slowly in the environment. The incorporation of montmorillonite (MMT) and carbon nanotubes in the polymeric matrix modifies the physical properties of the material. To make this incorporation possible, the highly hydrophobic carbon nanotubes require the presence of surfactants – which also changes the physical properties of the material – in the dispersion prior to incorporation into the film forming solution. The objective of this study was to develop and characterize methylcellulose nanostructure films incorporated with montmorillonite and carbon nanotubes. To do so, this study was conducted in two steps. In the first step, two surfactants were compared, sodium dodecyl sulfate (SDS) and sorbitan monooleate (Tween 80), to the dispersion of multi-wall carbon nanotubes (MWNTs) through the techniques of surface tension, conductivity, fluorescence and UV-Vis spectroscopy. The use of UV-Vis spectroscopy – to analyze the dispersion capacity of these surfactants – and different techniques allowed to establish that for an effective dispersion the weight ratio of at least MWNT to surfactant is 1:41 and 1:3 and for SDS and Tween 80 respectively. In step two, methylcellulose films were developed with different ratios of montmorillonite and MWNTs-surfactant dispersions by casting technique in order to evaluate the mechanical properties of the material. The characterization of these nanocomposites encompassed tensile tests, dynamic mechanical analysis (DMA), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), solubility, transparency and colorimetric analysis. The tensile tests and dynamic mechanical analyzes allowed to observe that the films of MC + 3% MMT showed the highest values of tensile strength, Young's modulus and storage modulus, while the films with the addition of SDS had a highest elongation and highest maximum value of $\tan \delta$. The XRD confirmed

the characteristic peaks of MC, MMT and MWNTs and that the MWNTs were homogeneously dispersed in the matrix MC. The SEM indicated that there were morphological differences in the films added with nanofillers and surfactants, especially on surfaces. All films were 100% soluble in aqueous solution. In relation to colorimetric analysis and transparency, the most significant change was that the color variation and transmittance showed a decrease in their values due to the incorporation of MWNTs.

Keywords: Methylcellulose, Montmorillonite, Carbon nanotubes, Surfactant.

LISTA DE ABREVIATURAS

MC	metilcelulose
MMT	montmorilonita
Na-MMT	montmorilonita sódica
CNTs	nanotubos de carbono
MWNTs	nanotubos de carbono multicamadas
SWNTs	nanotubos de carbono camada simples
SDS	dodecil sulfato de sódio
T80	mono-oleato de sorbitan (Tween 80)
DRX	difratometria de raios-X
DMA	análise dinâmico-mecânica
DSC	calorimetria exploratória diferencial
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MO	microscopia óptica
TGA	análise termogravimétrica
G'	módulo elástico
G''	módulo viscoso
$\tan \delta$	ângulo de fase
TS	tensão máxima
E	elongação máxima
MY	módulo de elasticidade (módulo de Young)
d_{001}	distância interlamelar (<i>d-spacing</i>)
PVC	policloreto de vinila
PEBD	polietileno de baixa densidade
UFC	unidade formadora de colônia
T _g	temperatura de transição vítrea
Pa	Pascal
<i>cmc</i>	concentração micelar crítica
<i>cac</i>	Concentração de agregação crítica
PVA	permeabilidade ao vapor de água
Γ_{\max}	concentração em excesso na superfície
A_{\min}	área mínima por molécula de surfactante
rpm	rotações por minuto

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1 - Arranjo das fibrilas, microfibrilas e celulose na parede celular.....	25
Figura 2 - Estrutura da metilcelulose	26
Figura 3 - Estrutura cristalina da montmorilonita	30
Figura 1 - Tipos de nanocompósitos: (a) microcompósito convencional, (b) nanocompósito intercalado, (c) nanocompósito esfoliado e (d) nanocompósito misto: intercalado (I), esfoliado (II) e tactóides (III).....	32
Figura 5 - Nanotubo de carbono camada simples (SWNT) e multicamada (MWNT).....	35
Figura 2 – Desenho esquemático da estrutura molecular básica de um surfactante.	38
Figura 7 - Representações esquemáticas dos mecanismos pelos quais os surfactantes ajudam a dispersar os nanotubos de carbono. (a) SWNT encapsulado em uma micela cilíndrica de surfactante: direita: seção transversal; esquerda: vista de lado. (b) adsorção das moléculas de surfactante no SWNT em forma hemimicelar (c). Adsorção aleatória de moléculas de surfactante em um SWNT	41
Figura 8 - Representação gráfica das propriedades mecânicas de tensão <i>versus</i> deformação.....	44

CAPÍTULO 2

Figura 1 - Tensão superficial <i>vs.</i> concentração de SDS na ausência (A) e na presença (B) de 0,20 mg mL ⁻¹ de MWNT em solução aquosa.....	64
Figura 2 - Condutividade específica (em escala relativa) <i>vs.</i> concentração de SDS na ausência (○) e na presença (●) de 0,20 mg mL ⁻¹ de MWNT em solução aquosa.....	66
Figura 3 - Tensão superficial <i>vs.</i> concentração de Tween 80 na ausência (A) e na presença (B) de 0,20 mg mL ⁻¹ de MWNT em solução aquosa	67
Figura 4 - I ₁ /I ₃ <i>vs.</i> concentração de Tween 80 na ausência (○) e na presença (●) de 0,20 mg mL ⁻¹ de MWNT em solução aquosa contendo 1,0x10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ de pireno.	9

Figura 5 - Absorbância em 260 nm vs. concentração de SDS na presença de 0,20 mg mL⁻¹ de MWNT.....70

Figura 6 - Absorbância em 260 nm vs. concentração de Tween 80 na presença de 0,20 mg mL⁻¹ de MWNT.....71

CAPÍTULO 3

Figura 1 - Curvas típicas de tensão vs. alongação de filmes (A) MC, MC + MMT 3%, MC + SDS 2,4% e MC + T80 0,18%; (B) MC, MC + T80 0,18%, MC + T80 0,12%, MC + T80 0,06%, MC + T80 0,18%/MWNT 3%, MC + MMT 1% + T80 0,12%/MWNT 2% e MC + MMT 2% + T80 0,06%/MWNT 1%; (C) MC, MC + SDS 2,4%, MC + SDS 1,6%, MC + SDS 0,8%, MC + SDS 2,4%/MWNT 3%, MC + MMT 1% + SDS 1,6%/MWNT 2% e MC + MMT 2% + SDS 0,8%/MWNT 1%87

Figura 2 - Espectros de DMA dos módulos viscoso (G''), elástico (G') e ângulo de fase (tan δ) em função da frequência (Hz) para os filmes (A) MC (■) e MC + MMT 3% (●); (B) MC (■), MC + SDS 2,4%/MWNT 3% (●) e MC + T80 0,18%/MWNT 3% (▲); (C) MC (■) e MC + MMT 2% + SDS 0,8%/MWNT 1% (●) e (D) MC (■) e MC + MMT 2% + T80 0,06%/MWNT 1% (●)90

Figura 3 - Difratoograma dos filmes de (a) MC, (b) MWNT, (c) MMT, (d) MC + MMT 1% + T80 0,12%/MWNT 2%, (e) MC + MMT 2% + T80 0,06%/MWNT 1%, (f) MC + T80 0,18%/MWNT 3%, (g) MC + MMT 3%, (h) MC + MMT 2% + SDS 0,8%/MWNT 1%, (i) MC + MMT 1% + SDS 1,6%/MWNT 2% e (j) MC + SDS 2,4%/MWNT 3%93

Figura 4 - Microscopia eletrônica de varredura de superfície (esquerda) e fratura (direita) dos filmes: a) MC, b) MC + MMT 3%, c) MC + SDS 2,4%/MWNT 3%, d) MC + T80 0,18%/MWNT 3%, e) MC + MMT 1% + SDS 1,6%/MWNT 2%, f) MC + MMT 2% + SDS 0,8%/MWNT 1%, g) MC + MMT 1% + T80 0,12%/MWNT 2% e h) MC + MMT 2% + T80 0,06%/MWNT 1%96

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1 - Exemplos de surfactantes classificados de acordo com o grupo polar.....	39
---	----

CAPÍTULO 3

Tabela 1 -Valores de L_0^* , a_0^* e b_0^* para os padrões: placa branca, PVC e PEBD.....	84
Tabela 2 - Propriedades mecânicas dos filmes de metilcelulose, montmorilonita e nanotubos de carbono multicamadas.	88
Tabela 3 - Módulo elástico (G'), módulo viscoso (G'') e ângulo de fase ($\tan \delta$) obtidos através dos espectros de DMA em 1 Hz de frequência.....	92
Tabela 4 - Parâmetros de cor dos filmes de metilcelulose, montmorilonita e nanotubos de carbono multicamadas em relação a três diferentes padrões.....	98
Tabela 5 - Resultados da transmitância dos filmes de metilcelulose, montmorilonita e nanotubos de carbono multicamadas a 210 nm e 500 nm.....	99

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	21
CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
1.1 Filmes feitos a partir de polímeros naturais	23
1.2 Metilcelulose	24
1.3 Nanocompósitos	28
1.4 Montmorilonita	29
1.5 Nanotubos de carbono	35
1.6 Surfactantes	38
1.6.1 Surfactantes e nanotubos de carbono	40
1.7 Propriedades mecânicas	43
REFERÊNCIAS	46
CAPÍTULO 2 - ESTUDO DAS DISPERSÕES AQUOSAS DE NANOTUBOS DE CARBONO UTILIZANDO DIFERENTES SURFACTANTES	57
RESUMO	57
ABSTRACT	58
1 INTRODUÇÃO	59
2 MATERIAL E MÉTODOS	61
2.1 Material	61
2.1 Tensão superficial	61
2.2 Fluorescência	61
2.3 Condutividade	62
2.4 Espectroscopia UV-Vis	62
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
3.1 Sistema MWNT + SDS	62
3.1.1 Tensão superficial	62
3.1.2 Condutividade	65
3.2 Sistema MWNT + Tween 80	66
3.2.1 Tensão superficial	66
3.2.2 Fluorescência	68
3.3 Espectroscopia UV-Vis	69
4 CONCLUSÃO	72
REFERÊNCIAS	73

CAPÍTULO 3 - DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES NANOESTRUTURADOS DE METILCELULOSE REFORÇADOS COM MONTMORILONITA E NANOTUBOS DE CARBONO	77
RESUMO	77
ABSTRACT	78
1 INTRODUÇÃO	79
2 MATERIAL E MÉTODOS	81
2.1 Material	81
2.2 Preparação dos nanocompósitos	81
2.3 Medidas e caracterização	82
2.3.1 Propriedades mecânicas	82
2.3.2 Análise dinâmico-mecânica (DMA)	82
2.3.3 Difração de raios X (DRX)	83
2.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	83
2.3.5 Solubilidade em água	83
2.3.6 Análise colorimétrica	84
2.3.7 Transparência	84
2.3.8 Análise estatística	85
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
3.1 Propriedades mecânicas	86
3.2 Análise dinâmico-mecânica (DMA)	89
3.3 Difração de raios-X (DRX)	92
3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	94
3.5 Solubilidade em água	97
3.6 Análise colorimétrica	97
3.7 Transparência	98
4 CONCLUSÕES	100
REFERÊNCIAS	101
CONCLUSÃO GERAL	106

INTRODUÇÃO

A embalagem é um dos principais fatores na prevenção da perda da qualidade dos alimentos, como também facilita a informação, distribuição e a comercialização dos produtos. A indústria de alimentos envolve uma série de materiais de embalagem, sendo que a grande maioria são plásticos derivados do petróleo, causando problemas ambientais devido à geração de elevadas quantidades de resíduos sólidos não degradáveis no ambiente (SOTHORNVIT; PITAK, 2007). Além disso, o aumento dos custos do petróleo resultou em novas oportunidades para a produção industrial de materiais biodegradáveis com base em recursos naturais renováveis (KUNANOPPARAT et al., 2008).

A pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais como, por exemplo, filmes biodegradáveis e comestíveis para uso como embalagens têm aumentado de forma significativa. As principais características destes filmes incluem a natureza renovável da fonte de seus ingredientes (biopolímeros), a habilidade destes filmes em funcionar como suportes de aditivos alimentares e o uso potencial destes em sistemas alimentares como barreira ao transporte de vapores, gases e solutos (BARRETO, 2003).

Entre os polímeros naturais, a metilcelulose é considerada promissora, principalmente porque alia características como baixo custo, biocompatibilidade e biodegradabilidade (RHIM; NG, 2007; CHANG; ZHANG, 2011; HASSAN et al., 2011; DHAR; AKHLAGHI; TAM, 2012;). No entanto, filmes biodegradáveis à base de biopolímeros apresentam limitações nas suas propriedades mecânicas, as quais são inferiores as dos filmes convencionais. Uma alternativa para viabilizar o uso destes polímeros em embalagens consiste na incorporação de outros materiais que melhorem suas propriedades físico-químicas (ARVANITOYANNIS; BILIADERIS, 1999; WANG et al., 2005a; RIMDUSIT et al., 2008; ROTTA, 2008; LIU; CHENG; CHANG, 2009).

A utilização da nanotecnologia vem atraindo grande interesse no desenvolvimento de novos materiais com propriedades melhoradas, como por exemplo, a incorporação de preenchedores nanométricos em matrizes poliméricas. Adicionalmente, a preparação de nanocompósitos poliméricos possibilita, em muitos casos, encontrar um compromisso entre baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga, e de melhor desempenho, devido à possibilidade de sinergia de

propriedades promovida pela combinação dos diferentes componentes (ROMERO, 2009; ARAÚJO, 2010).

Nanoargilas e nanotubos de carbono são nanopreenchedores e têm sido incorporados em materiais à base de polímeros naturais uma vez que, além de manter a biodegradabilidade, atuam como reforço mecânico nos filmes (WANG et al., 2005a; WANG et al., 2005b; XU; REN; HANNA, 2006; RIMDUSIT et al., 2008; TUNÇ; DUMAN, 2011; TUNÇ; DUMAN, 2011). A adição de agentes surfactantes nas formulações dos filmes também representa uma alternativa para se obter um novo material com propriedades diferentes daquelas apresentadas pelos polímeros puros (GONG, 2000; WANG et al., 2005b). Sendo que, os estudos demonstram que a estrutura e, por conseguinte, as propriedades mecânicas dos nanocompósitos são dependentes das concentrações dos preenchedores incorporados, das metodologias de dispersão e das condições de processamento (WANG et al., 2005a; LIU; CHENG; CHANG, 2009; SCHLEMMER; ANGÉLICA; SALES, 2010).

O objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar filmes nanoestruturados de metilcelulose reforçados com nanoargila hidrofílica (montmorilonita) e nanotubos de carbono dispersos na presença de surfactantes, com o propósito de avaliar as propriedades mecânicas do material.

O trabalho foi dividido em três capítulos. No primeiro capítulo foi apresentada a revisão bibliográfica. No segundo estudaram-se as dispersões aquosas de nanotubos de carbono utilizando diferentes surfactantes, com a finalidade de alcançar a razão ideal entre o nanotubo de carbono e o surfactante para obtenção de filmes homogêneos. O terceiro capítulo caracterizou os nanocompósitos de metilcelulose preparados utilizando a razão ideal nanotubo de carbono-surfactante e a nanoargila montmorilonita.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Filmes feitos a partir de polímeros naturais

Tem-se reconhecido, em todo o mundo, a necessidade de redução da quantidade de materiais plásticos desperdiçados e descartados no meio ambiente (DA RÓZ, 2003). As embalagens plásticas produzidas com os polímeros convencionais derivados do petróleo degradam-se muito lentamente no ambiente. Isso produz problemas ambientais, consoante a degradação desses materiais em centenas de anos (ARVANITOYANNIS et al., 1998; ROSA et al., 2001; SHAH et al., 2008).

O desenvolvimento de polímeros biodegradáveis, como os biofilmes, a partir de recursos renováveis apresenta-se como alternativa para a redução do impacto ambiental provocado pelos polímeros de fonte petroquímica (BARRETO, 2003; ROTTA, 2008). Os biofilmes são definidos como filmes flexíveis elaborados a partir de materiais biológicos, como proteínas (glúten de trigo, zeína do milho, proteínas do soro do leite, entre outras), polissacarídeos (celulose, quitosana, alginato, carragenana) e lipídeos, que têm por objetivo controlar a transferência de vapor de água de um sistema alimentício, a permeabilidade ao oxigênio e ao dióxido de carbono, a migração lipídica, além de manter qualidades desejáveis em alimentos relacionadas à cor, ao sabor, ao aroma, à doçura, à acidez e à textura (KESTER; FENNEMA, 1986).

Os biopolímeros naturais têm vantagem sobre os polímeros sintéticos por serem biodegradáveis, de fontes renováveis e também comestíveis. Entretanto, as propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água inferiores desses filmes limitam o uso destes materiais na indústria. Filmes de proteínas e polissacarídeos possuem geralmente boas propriedades de barreira ao oxigênio em umidades relativa baixa até intermediária e boas propriedades mecânicas; em contrapartida, suas propriedades de barreira ao vapor de água são deficientes devido a sua natureza hidrofílica (RHIM; NG, 2007).

Os filmes de polissacarídeos, também conhecidos como filmes a base de carboidratos, são hidrofílicos e, portanto, exibem baixas propriedades de barreira ao vapor de água. Levando isso em conta, a maioria dos esforços para o aprimoramento desses aspectos foram, primeiramente, focados na celulose e no amido. No entanto, nos últimos

anos, uma variedade de polissacarídeos e derivados tem sido usada como matrizes para a formação de filmes biodegradáveis. Destacam-se amido e derivados, celulose e derivados, alginato, pectina, carragenana, quitosana e várias gomas (KESTER; FENNEMA, 1986).

A aplicação da nanotecnologia a polissacarídeos, como a metilcelulose, pode disponibilizar novas possibilidades no melhoramento das propriedades dos materiais. O uso de preenchedores com dimensões nanométricas, obtendo nanocompósitos, tem demonstrado aprimorar as propriedades mecânicas dos biofilmes, além também, de melhorar o custo-benefício, visto que, o incremento das propriedades é obtido a concentrações muito baixas dos preenchedores (geralmente menores que 5%) (SORRENTINO; GORRASI; VITTORIA, 2007).

1.2 Metilcelulose

A metilcelulose (MC) é um polímero biodegradável obtido através da modificação da celulose pelo tratamento com solução de hidróxido de sódio (NaOH). A celulose é provavelmente a substância orgânica mais abundante na natureza e é o principal constituinte da maioria das plantas. Este polímero é o material de partida para uma ampla gama de modificações com usos na indústria alimentícia, e uma variedade de utilização ainda maior fora deste setor (BOBBIO; BOBBIO, 2001; MURRAY, 2005).

A celulose, homopolímero linear de moléculas de D-glicose unidas por ligações glicosídicas $\beta(1-4)$, se organiza nas paredes celulares primária e secundária na forma de microfibrilas, que por sua vez são formadas por microfibrilas (Figura 1). As microfibrilas são compostas aproximadamente de 30 a 70 cadeias de celulose que em determinados pontos mostram um arranjo organizado (estrutura micelar), o que lhes confere propriedade cristalina (JUNQUEIRA, 1997).

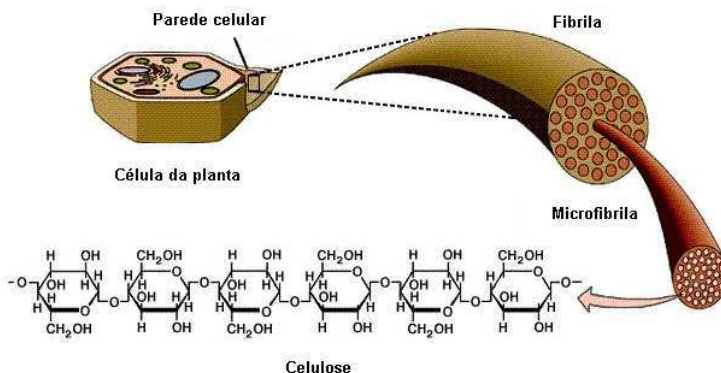


Figura 1 - Arranjo das fibrilas, microfibrilas e celulose na parede celular.

Fonte: Botany (2011).

A metilcelulose (MC) é um polímero biodegradável obtido através da modificação da celulose pelo tratamento com solução de hidróxido de sódio (NaOH). A celulose é provavelmente a substância orgânica mais abundante na natureza e é o principal constituinte da maioria das plantas. Este polímero é o material de partida para uma ampla gama de modificações com usos na indústria alimentícia, e uma variedade de utilização ainda maior fora deste setor (BOBBIO; BOBBIO, 2001; MURRAY, 2005).

A celulose, homopolímero linear de moléculas de D-glicose unidas por ligações glicosídicas $\beta(1-4)$, se organiza nas paredes celulares primária e secundária na forma de macrofibrilas, que por sua vez são formadas por microfibrilas (Figura 1). As microfibrilas são compostas aproximadamente de 30 a 70 cadeias de celulose que em determinados pontos mostram um arranjo organizado (estrutura micelar), o que lhes confere propriedade cristalina (JUNQUEIRA, 1997).

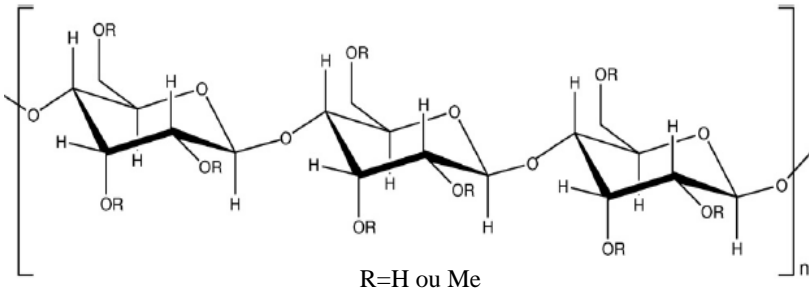


Figura 2 – Estrutura da metilcelulose.

Visto a sua característica biodegradável, não tóxica, não dispendiosa, biocompatível, hidrofílica, gelificante e propriedades reológicas, a metilcelulose tem sido extensivamente investigada há décadas para aplicação em muitas indústrias, como alimentícia, médica, cosmética e farmacêutica (RIMDUSIT et al., 2008; FONTES, 2009; SCULLY; BISSESSUR, 2010; HASSAN et al., 2011; DHAR; AKHLAGHI; TAM, 2012;).

Salvador, Sanz e Fiszman (2008) adicionaram metilcelulose em empanados com a finalidade de reduzir a quantidade de óleo absorvida durante o processo de fritura. Os menores teores de óleo foram encontrados no processo sem pré-fritura para todas as amostras. Entretanto, os empanados de queijo demonstraram de forma significativa maior umidade e menor conteúdo de gordura do que as outras matrizes alimentícias (carne de porco, vegetal e lula). A aparência, a crocância, a oleosidade, o sabor e a aceitabilidade geral de todas as amostras foram avaliados. Os escores foram maiores que seis, demonstrando que todos esses alimentos empanados (com ou sem pré-fritura) foram aceitos pelos avaliadores.

Sangsuwana, Rattanapanone e Rachtanapun (2008) aplicaram três diferentes filmes em abacaxi e cantalupo (espécie de melão) recém-colhidos e avaliaram seus efeitos de controle microbiano e qualidade da fruta. O estudo utilizou três tipos de filmes: plástico comercial, quitosana/metilcelulose e quitosana/metilcelulose incorporado com vanilina como agente antimicrobiano natural. O filme de quitosana/metilcelulose com vanilina demonstrou melhor efeito inibitório contra o crescimento de *E. coli* em cantalupo. O filme de quitosana/metilcelulose reduziu rapidamente o número de leveduras de *Saccharomyces cerevisiae* inoculadas nos cantalupos e nos abacaxis. O filme contendo vanilina mostrou-se mais eficiente na redução do

número de leveduras quando comparado ao composto apenas de quitosana e metilcelulose. Os abacaxis retirados dos filmes comerciais apresentaram maiores taxas de respiração e conteúdo de etanol do que os abacaxis embalados nos outros filmes.

Em geral, os derivados de celulose apresentam excelentes propriedades de formação de filmes com eficientes barreiras ao oxigênio, dióxido de carbono e lipídeos, mas com baixa resistência ao transporte de vapor de água. A metilcelulose tem sido utilizada amplamente na produção de filmes por ser a menos hidrofílica dos derivados de celulose (MAMANI, 2009).

No entanto, as propriedades mecânicas dos filmes a base de polissacarídeos naturais não são boas o suficiente para atender a ampla gama de aplicações. Vários estudos são realizados com o objetivo de melhorar as propriedades físicas dos materiais poliméricos. A síntese ou a modificação da estrutura química de um polímero já existente são alternativas para a obtenção de novos materiais. Entretanto, a mistura de dois ou mais polímeros, a utilização de preenchedores inorgânicos e a adição de agentes plastificantes representam uma forma mais econômica e rápida de se obter um novo material com propriedades diferentes daquelas apresentadas pelos polímeros puros (WANG et al., 2005a; ROTTA, 2008; FONTES, 2009; LIU; CHENG; CHANG, 2009).

Park e Chinnan (1995) produziram filmes comestíveis a partir de proteínas (milho e glúten de trigo) e celuloses (MC e hidroxipropilcelulose - HPC), testando-os para permeabilidade aos gases. As permeabilidades dos filmes ao oxigênio e ao gás carbônico foram, em geral, menores do que as dos filmes plásticos. Entretanto, a permeabilidade ao vapor de água desses filmes foram maiores quando comparadas aos filmes plásticos. A concentração de plastificante afetou significativamente a permeabilidade aos gases, aumentando à medida que a concentração aumentava. Contudo, a adição de lipídeos ao filme de HPC diminuiu a permeabilidade.

Psomiadou, Arvanitoyannis e Yamamoto (1996) prepararam filmes de MC e amido de milho com ou sem polióis e acondicionaram em diferentes umidades relativas. Em relação às propriedades mecânicas, os pesquisadores demonstraram que o aumento na quantidade de água ou poliól elevou o percentual de alongação na ruptura, todavia, reduziu a tensão máxima dos filmes. A presença de altas quantidades de celulose aumentou a tensão máxima e reduziu a permeabilidade ao vapor de água. O desenvolvimento de cristalinidade com o decorrer do tempo resultou em decréscimo tanto da permeabilidade a água quanto aos gases. Em várias situações,

discrepâncias muito significativas foram encontradas e atribuídas às diferenças nos pesos moleculares, percentagem de cristalinidade e polimorfismo.

Rimdsut e colaboradores (2008) atingiram uma gama maior de biodegradabilidade e de outras propriedades essenciais da MC por meio da formação de nanocompósitos e de ligações químicas cruzadas (*crosslinking*). Nanocompósitos de MC/Montmorilonita (MMT), assim como filmes reticulados de MC-glutaraldeído (GA), foram caracterizados quanto as suas propriedades térmicas, mecânicas, absorção de umidade e biodegradabilidade. Os nanocompósitos MC/MMT exibiram estrutura esfoliada, a qual foi confirmada pelos resultados da difração de raios-x (DRX) e análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET). No sistema reticulado, os espectros FTIR revelaram ligações cruzadas entre a MC e o GA. As propriedades de tensão dos filmes reticulados indicaram que o conteúdo ótimo de GA era de 4,5% (p/p). Os nanocompósitos MC/MMT melhoraram de forma significativa o módulo de tensão, enquanto os filmes de MC reticulados aumentaram significativamente a temperatura de transição vítrea e reduziu as propriedades de absorção de umidade. A técnica de reticular teve melhor potencial de impedimento sobre o processo de biodegradação. Em seis semanas, a emissão de CO₂ dos filmes reticulados reduziu 80% em comparação com aquele da MC pura.

1.3 Nanocompósitos

Compósitos são misturas de polímeros e preenchedores inorgânicos ou orgânicos, separados entre si por uma interface e exibindo propriedades únicas, as quais não são observadas nos componentes individualmente. No entanto, quando o preenchedor possui dimensões nanométricas, o material é denominado nanocompósito. Os diferentes nanopreenchedores podem ser classificados de acordo com suas dimensões e geometria como: lamelares (ex. argila); esféricas (ex. sílica); tubulares ou fibrilares (ex. nanofibras e nanotubos de carbono) (ROMERO, 2009).

A incorporação de nanopreenchedores em polímeros é uma prática que vem sendo cada vez mais utilizada nos últimos anos, tendo como principal objetivo a melhoria das propriedades dos materiais poliméricos. Dependendo do nanopreenchedor utilizado, os nanocompósitos podem exibir modificações drásticas em suas propriedades funcionais, como melhores propriedades de barreira e mecânica, maior transparência, entre outras (PANDEY et al., 2005;

AZEREDO, 2009; CHIVRAC; POLLET; AVÉROUS, 2009). A principal razão para as diferenças no comportamento entre compósitos e nanocompósitos é devida ao tamanho destes, visto que, nanopartículas apresentam maior área superficial e, conseqüentemente, maior interação entre a matriz polimérica e as nanopartículas (TJONG, 2006; AZEREDO, 2009).

Muitos tipos de nanopreenchedores podem ser utilizados em nanocompósitos, dependendo da aplicação. Dentre os mais frequentemente utilizados encontram-se as nanoargilas, em particular a montmorilonita (PARK et al., 2003; CYRAS et al., 2008; PAUL; ROBESON, 2008; SCHLEMMER; ANGÉLICA; SALES, 2010). Além das nanoargilas, os nanotubos de carbono são nanopreenchedores promissores na preparação de nanocompósitos poliméricos (WANG et al., 2005a; TJONG, 2006; AZEREDO, 2009; LIU; CHEN; CHANG, 2009; SAHOO et al., 2010).

1.4 Montmorilonita

A montmorilonita (MMT) pertence à família dos filossilicatos 2:1. A estrutura desta nanoargila consiste de lamelas (discos) com uma camada interna octaédrica envolvida por duas camadas tetraédricas de silicato, correspondendo a sete camadas atômicas sobrepostas (Figura 3) (VAN OLPHEN, 1963 apud PAUL; ROBESON, 2008; CHIVRAC; POLLET; AVÉROUS, 2009). A camada octaédrica é uma folha de óxido de alumínio (Al_2O_3) onde alguns dos átomos de alumínio (Al) foram substituídos por magnésio (Mg). As duas folhas tetraédricas e a folha octaédrica são unidas entre si por oxigênios comuns às folhas. A espessura das lamelas é de aproximadamente 1 nm, tendo como variações nas suas dimensões laterais de 10 nm até alguns micrometros (ROMERO, 2009).

A estrutura é representada pela fórmula geral $M_y(Al_{4-y}Mg_y)Si_8O_{20}(OH)_4$, onde M_y é um metal (Na, Mg, entre outros) (CHIVRAC; POLLET; AVÉROUS, 2009). A diferença nas valências do Al e do Mg cria cargas negativas distribuídas dentro do plano dos discos, os quais estão balanceados por contraíons positivos, como íons sódio, localizados entre os discos ou em galerias, como demonstrado na Figura 3 (PAUL; ROBESON, 2008).

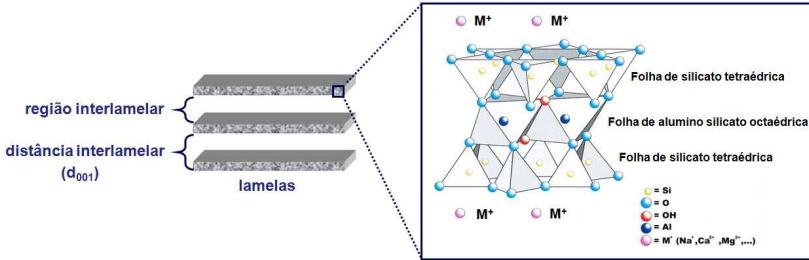


Figura 3 - Estrutura cristalina da montmorilonita.

Fonte: Romero (2009)

Em seu estado natural, esta argila existe na forma de pilhas de discos. A hidratação dos íons sódio provoca expansão das galerias e intumescimento da argila; sendo que, esses discos podem ser completamente dispersos em água (PAUL; ROBESON, 2008). A distância entre duas lamelas, chamada de distância interlamelar ou *d-spacing* (d_{001}), depende do tipo de silicato. Na MMT anidra, com sódio como contraíon, tem-se $d_{001} = 0,96$ nm e em condições usuais $d_{001} = 1,2$ nm. Este aumento é ligado à adsorção de uma camada de moléculas de água entre as lamelas da argila (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000).

Os nanocompósitos obtidos pela adição, a polímeros, de pequenas quantidades de nanoargila, exibem uma melhora em propriedades como barreira térmica e oxidativa, quando comparados a compósitos tradicionais. A MMT está entre os silicatos lamelares mais usados por ser ambientalmente correta, atóxica, química e termicamente estável e estar prontamente disponível em grandes quantidades a custo relativamente baixo (TJONG, 2006; MARTUCCI; VAZQUEZ; RUSECKAITE, 2007).

Almasi, Ghanbarzadeh e Entezami (2010) observaram que a presença de MMT a 7% (p/p) nos nanocompósitos amido-carboximetilcelulose-MMT apresentou a mais baixa solubilidade (7,21%) dentre os filmes por eles estudados. Ainda, relatam que a adição de MMT aos mesmos filmes aumentou a tensão máxima em mais de três vezes em comparação com os biocompósitos de amido-carboximetilcelulose.

Vartiainen e colaboradores (2010) estudaram filmes de pectina/MMT com diferentes concentrações da argila (10, 20 e 30% (p/p)). Esses filmes apresentaram melhor propriedade de barreira contra oxigênio e vapor de água. Os nanocompósitos também se mostraram completamente impermeáveis a gordura.

Tunç e Duman (2011) prepararam nanocompósitos de MC, carvacrol (CRV) e montmorilonita (MMT), para fins de embalagem com propriedades antimicrobianas. A adição de CRV ao filme de MC e aos nanocompósitos MC/MMT levou a redução da espessura e opacidade, enquanto que a adição de MMT à matriz do filme provocou aumento nesses parâmetros. A estabilidade térmica dos filmes aumentou com a elevação progressiva da concentração de MMT na matriz do filme. Os pesquisadores testaram a atividade antimicrobiana dos filmes contra *Escherichia coli* (*E. coli*) e *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), sendo que estes micro-organismos foram totalmente inibidos no caldo nutriente. O filme de MC/CRV e os nanocompósitos MC/CRV/MMT-60% como embalagem de salsicha reduziram a contagem de *E. coli* e *S. aureus* em 0,9 e 0,7 log UFC/mL, respectivamente. O estudo concluiu que a liberação de CRV a partir dos filmes desenvolvidos pode ser controlada pela concentração de MMT presente na matriz e pela temperatura de armazenamento do filme.

A incorporação do nanopreenchedor na matriz polimérica pode ser realizada por três diferentes técnicas: (1) polimerização *in situ*, (2) intercalação do polímero por solução e (3) intercalação no estado fundido. A polimerização *in situ* consiste na combinação do nanopreenchedor e do monômero, seguida da polimerização do monômero. Na intercalação do polímero por solução, a argila é primeiramente dispersa em um solvente e o polímero (intercalante) é dissolvido no solvente. Ambas as soluções são então combinadas e as cadeias poliméricas intercalam-se removendo o solvente do espaço interlamelar da argila. Basicamente, a técnica de intercalação por solução é similar ao método *casting* usado na preparação de filmes de biopolímero. Na intercalação no estado fundido, argila e polímero são adicionados juntos sob a temperatura de fusão do polímero. Dependendo das condições dos processos e da afinidade polímero/nanopreenchedor, morfologias diferentes podem ser obtidas (SHEN; SIMON; CHENG, 2002; RHIM; NG, 2007).

Para a formação de nanocompósitos ideais, as lamelas de argila devem ser uniformemente dispersas na matriz do polímero (estrutura intercalada ou esfoliada), sendo então oposta a estrutura agregada dos tactóides (microcompósitos) (Figura 4) (TANG; ALAVI; HERALD, 2008). Nos microcompósitos, o polímero e os tactóides da argila permanecem imiscíveis, resultando em aglomeração da argila na matriz e propriedades macroscópicas ruins do material. Entretanto, na estrutura intercalada ocorre penetração das cadeias poliméricas na região interlamelar da argila, resultando em uma estrutura multilamelar

ordenada, com camadas alternadas de polímero e argila a uma distância constante de poucos nanômetros (WEISS; TAKHISTOV; MCCLEMENTS, 2006). Os nanocompósitos esfoliados envolvem extensiva penetração do polímero, com as camadas de argila delaminadas e aleatoriamente dispersas na matriz polimérica (LUDUEÑA; ALVAREZ; VASQUEZ, 2007). A literatura relata que os nanocompósitos esfoliados apresentam as melhores propriedades devido a sua interação entre a argila e o polímero. No entanto, uma estrutura totalmente esfoliada raramente é alcançada na prática, na realidade o que se tem é uma estrutura morfológica mista intercalada/esfoliada (Figura 4d) (TANG; ALAVI; HERALD, 2008).

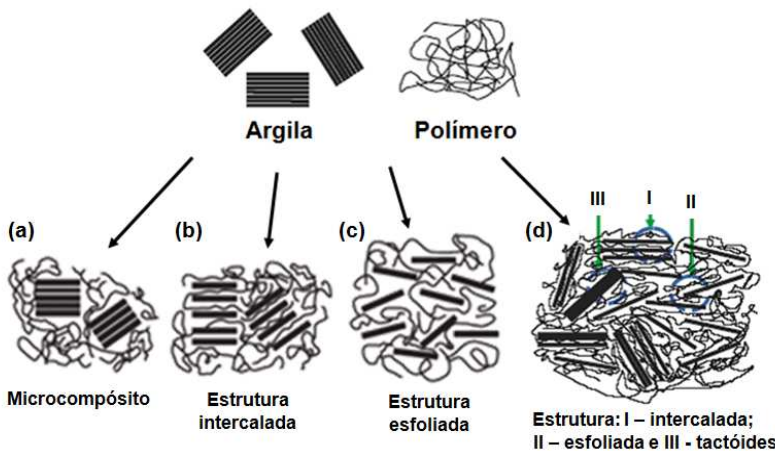


Figura 4 - Tipos de nanocompósito: (a) microcompósito convencional, (b) nanocompósito intercalado, (c) nanocompósito esfoliado e (d) nanocompósito misto: intercalado (I), esfoliado (II) e tactóides (III).

Fonte: Romero (2009)

A difração de raios-X é comumente usada para caracterização da estrutura de nanocompósitos. Em uma estrutura intercalada o pico característico (d_{001}) tende a deslocar-se para ângulos menores, devido à expansão do espaço interlamelar. Embora o espaço lamelar aumente, ainda existe uma força de atração entre as camadas de silicato para empilhá-las em uma estrutura ordenada. Em contraste, não se observa picos no padrão de DRX dos nanocompósitos de polímeros esfoliados, devido à perda da configuração da estrutura (VAIA; GIANNELIS, 1997; RAY et al., 2006). Por outro lado, a microscopia eletrônica de transmissão pode prover informações úteis em dada área na morfologia,

estrutura e distribuição espacial da fase dispersa dos nanocompósitos. Então a DRX e a MET são consideradas complementares entre si para caracterização de nanocompósitos argila/polímero (VAIA et al., 1996; RAY; OKAMOTO, 2003).

Tunç e Duman (2010) elaboraram e avaliaram trinta diferentes procedimentos para a preparação de filmes de nanocompósitos de metilcelulose/MMT. A caracterização dos filmes por DRX e MET indicou que o procedimento mais adequado foi a mistura do polímero e da argila através do uso de um homogeneizador. O estudo também investigou o efeito da concentração de MMT em algumas das propriedades do nanocompósito de metilcelulose/MMT. Nas curvas obtidas pela análise termogravimétrica (TGA) os filmes tiveram a primeira perda de massa entre 70 e 120°C e a segunda perda na faixa de temperatura de 335 a 400°C. Os dados obtidos também demonstraram que o aumento da concentração de MMT gerou filmes mais espessos e opacos. Por outro lado, o aumento da concentração de MMT diminuiu a capacidade de adsorção e solubilidade em água desses nanocompósitos.

Wang e colaboradores (2005a) estudaram o efeito do resíduo de ácido acético (HAc) utilizado como solvente da quitosana, bem como a concentração de MMT nos nanocompósitos de quitosana/MMT. Para tanto, realizaram DRX e MET, os quais indicaram a formação de uma nanoestrutura intercalada/esfoliada a baixas concentrações de MMT, e uma nanoestrutura intercalada/floculada a elevadas concentrações de MMT. A estabilidade térmica e as propriedades mecânicas foram caracterizadas por análise termogravimétrica (TGA) e nanoindentação. A presença da argila melhorou a estabilidade térmica e aumentou a dureza e o módulo elástico da matriz sistematicamente com o aumento da quantidade de argila. Ainda, observaram que os filmes com resíduo de HAc apresentaram menor estabilidade térmica, dureza, módulo elástico, assim como, menor cristalinidade da quitosana, quando comparados aos filmes livres de resíduos.

Cyras e colaboradores (2008) investigaram os efeitos da MMT (0, 2, 3 e 5% p/p) em nanocompósitos de amido/argila plastificados com glicerol. Através da DRX, os pesquisadores observaram que o d_{001} da argila deslocou-se para ângulos menores nos nanocompósitos padrões, evidenciando que as nanocamadas da argila formaram uma estrutura intercalada, porém não completamente esfoliada. Através da TGA constataram que a resistência térmica do amido melhorou com a adição de argila. Ainda, verificaram que, em um ambiente com umidade relativa constante de 75%, a absorção de água reduziu devido à adição de MMT ao amido. Em relação às propriedades mecânicas, os filmes

nanocompósitos demonstraram melhora significativa no módulo Young, de até 500%, para os nanocompósitos com 5% (p/p) de argila.

Schlemmer, Angélica e Sales (2010) prepararam e caracterizaram morfologicamente filmes de amido reforçados com montmorilonita, em diferentes proporções, plastificados com óleo de pequi. Os resultados obtidos na pesquisa demonstraram que as estruturas esfoliada e intercalada dos nanocompósitos são dependentes da concentração da argila. A esfoliação foi o mecanismo predominante nas dispersões a baixas concentrações de MMT, enquanto que em concentrações mais elevadas (maiores que 5% p/p) houve o predomínio da intercalação. De acordo com os dados obtidos pela TGA, a utilização de baixas concentrações de MMT ($\leq 5\%$ p/p) aumenta a estabilidade térmica dos materiais.

Para aumentar o processo de intercalação/esfoliação em uma matriz polimérica, realiza-se frequentemente uma modificação química da superfície da argila, com o propósito de melhorar a compatibilidade com a polaridade do polímero. Para tanto, a técnica mais utilizada é a troca catiônica. Quando cátions hidratados são substituídos ionicamente por cátions orgânicos, como o amônio, ocorre maior espaçamento interlamelar (RAY; OKAMOTO, 2003).

A montmorilonita sódica (Na-MMT) é hidrofílica e expande os espaços interlamelares imediatamente ao ser imersa em água. A superfície da argila pode ser convertida de hidrofílica para organofílica pela troca do cátion Na^+ pelos íons amônio alquila incluindo cátions amônio alquila primário, secundário, terciário e quaternário sob condições ideais (OSMAN; PLOETZE; SKRABAL, 2004). O cátion amônio pode ter cadeias de hidrocarbonetos e outros grupos anexados à sua estrutura, sendo referido como surfactante devido à sua natureza anfifílica (PAUL; ROBESON, 2008).

A conversão de argila inorgânica hidrofílica em uma organoargila hidrofóbica melhora as propriedades de adesão interfacial entre as fases orgânica e inorgânica, quando uma matriz polimérica hidrofóbica está envolvida (TANG; ALAVI; HERALD, 2008). Várias montmorilonitas organicamente modificadas (OMMT), que estão comercialmente disponíveis no mercado, são produzidas pela técnica de troca iônica (ex. Cloisite[®] 15A, 20A, 30B). Sendo a principal diferença entre elas a natureza do contraíon e a capacidade de troca catiônica (CHIVRAC; POLLET; AVÉROUS, 2009).

1.5 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (CNTs) foram observados pela primeira vez por Iijima em 1991 (IJIMA, 1991) e desde então tem recebido muita atenção devido as suas propriedades físicas exclusivas (BAUGHMAN; ZAKHIDOV; HEER; 2002; SAHOO et al., 2010). Os CNTs exibem excelentes propriedades mecânica, elétrica, magnética e térmica, diâmetro de escala nanométrica, bem como razão de aspecto (razão comprimento/diâmetro) alta (~1000) em comparação com os silicatos lamelares (~200), que os tornam um elemento ideal de reforço para compósitos poliméricos (CHEN et al., 2005; SAHOO et al., 2010).

A classificação dos CNTs pode ser feita com base no número de camadas, sendo classificados em: nanotubos multicamadas (“*multi-wall carbon nanotubes*” – MWNTs) e camada simples (“*single-wall carbon nanotubes*” – SWNTs) (Figura 5). Uma ou outra forma de nanotubos apresenta-se mais apropriada dependendo da aplicação desejada (FILHO; FAGAN, 2007).

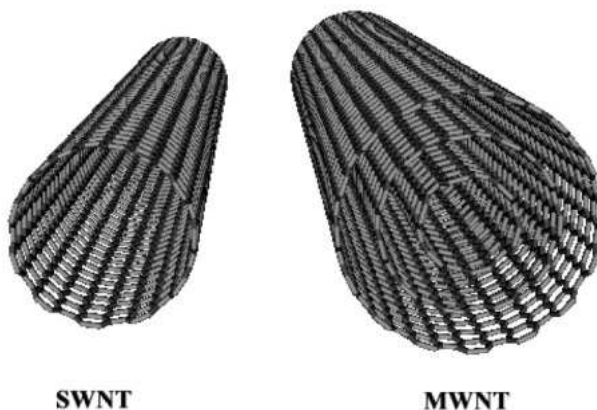


Figura 5 - Nanotubo de carbono camada simples (SWNT) e multicamadas (MWNT).

Fonte: Wang (2010)

As propriedades dos nanocompósitos poliméricos que podem ser alteradas devido à incorporação dos CNTs incluem: tensão máxima, módulo elástico, tenacidade, temperatura de transição vítrea (T_g), condutividade térmica e elétrica, resistência ao solvente, propriedades ópticas, entre outras (SAHOO et al., 2010). Segundo Lourie e Wagner (1998) e Treacy, Ebbeses e Gibson (1996), os CNTs são conhecidos por

ter módulo elástico extremamente alto (1TPa) e tensão máxima aproximando de 63GPa.

O primeiro nanocompósito polimérico utilizando os nanotubos de carbono como preenchedor foi relatado por Ajayan e colaboradores (1994) e, desde então, diversos estudos têm relatado o desenvolvimento de compósitos poliméricos contendo CNTs (MONIRUZZAMAN; WINEY, 2006).

Wang e colaboradores (2005b) investigaram as propriedades morfológicas e mecânicas de nanocompósitos a base de quitosana e nanotubos de carbono MWNTs. Por meio de técnicas como a microscopia óptica (MO), a MET, a DRX, entre outras, observaram homogeneidade na dispersão dos MWNTs na matriz de quitosana. Ao compararem os nanocompósitos quitosana/MWNTs com os filmes contendo apenas quitosana, constataram que as propriedades mecânicas dos primeiros mostraram-se melhoradas em 93% e 99% para o módulo e a tensão, respectivamente, tendo sido incorporado à matriz de quitosana apenas 0,8% p/p de MWNTs.

As técnicas mais comuns, como a mistura por fusão, a polimerização *in situ* e a evaporação do solvente (*casting*), as quais são desenvolvidas para a fabricação de compósitos poliméricos com preenchedores inorgânicos, são também adotadas para a fabricação de compósitos poliméricos enriquecidos com CNTs. A escolha da técnica e a afinidade polímero/CNTs podem proporcionar a obtenção de diferentes morfologias (LIU et al., 2004; TJONG, 2006).

Outro fator importante no desenvolvimento de nanocompósitos polímero/CNTs de alto desempenho é a dispersão homogênea de CNTs na matriz polimérica. Como os CNTs geralmente aglomeram-se devido à força de Van der Waals, eles tornam-se extremamente difíceis de dispersarem-se e alinharem-se em uma matriz polimérica (SAFADI; ANDREWS; GRULKE, 2002). Consequentemente, alguns métodos podem ser propostos para a funcionalização dos nanotubos de carbono (por exemplo, associação da matriz polimérica ao nanotubo de carbono) antes do seu uso como preenchedores na matriz polimérica. Entre esses métodos, a oxidação gerando grupos carboxílicos na superfície dos CNTs e, então a formação de ligações covalentes dos oligômeros ou polímeros com esses grupos carboxílicos é uma maneira efetiva de melhorar a compatibilidade dos híbridos (WU; LIAO; 2007).

Para uma dispersão uniforme das suspensões de CNTs geralmente aplica-se a sonicação durante períodos prolongados (SAFADI; ANDREWS; GRULKE, 2002) e a aplicação de surfactantes tem demonstrado melhorar a dispersão de CNTs nos solventes (GONG

et al., 2000). O sucesso da dispersão de CNTs em uma solução beneficia significativamente a preparação de uma ampla variedade de compósitos polímero/CNTs pelo método de evaporação do solvente (WANG et al., 2005b).

Fakhru'l-Razi e colaboradores (2006) prepararam e avaliaram filmes nanocompósitos de MWNTs/borracha natural através da incorporação dos nanotubos de carbono em uma solução polimérica, pela técnica da evaporação do solvente. Através desse método, os pesquisadores observaram uma melhor homogeneidade na dispersão dos CNTs na matriz de borracha natural e, conseqüentemente, um aumento de 12 vezes no módulo elástico inicial em relação à matriz de borracha natural sem a adição dos CNTs.

Shieh e Yang (2006) prepararam CNTs híbridos de alta estabilidade em água e alto módulo elástico, através da incorporação de nanotubos de carbono enxertados de quitosana (CNTs-g-CS). Estas propriedades significativamente melhores ampliariam as aplicações bioquímicas e eletroquímicas da quitosana. Em comparação com CNTs não enxertados, os CNTs-g-CS exibiram uma dispersão significativamente melhor na matriz de quitosana, quando examinada por MO e MEV, tendo como resultado um maior módulo elástico e uma maior estabilidade em água dos nanocompósitos de quitosana, como demonstrados pela análise dinâmico-mecânica e pelos dados de tratamento de água.

Cao e colaboradores (2007) estudaram MWNTs como agentes de reforço com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas dos filmes de amido de ervilha plastificados com glicerol. A técnica usada para preparação dos nanocompósitos MWNTs/amido foi a evaporação do solvente. A morfologia, o comportamento térmico e as propriedades mecânicas foram analisados por meio de MEV, DRX, calorimetria diferencial exploratória (DSC) e testes de tração. Os resultados demonstraram que os MWNTs dispersaram-se homogeneamente na matriz de amido. A comparação dos filmes de amido puro com o nanocompósito constatou que a tensão máxima e o módulo de Young aumentaram de 2,85 para 4,73 MPa e 20,74 para 39,18 MPa, respectivamente; sendo que a concentração de MWNTs foi aumentada de 0 até 3% (p/p). Ainda, verificaram que a elongação de ruptura dos nanocompósitos foi maior do que a dos filmes sem MWNTs e atingiu seu pico máximo quando o conteúdo de nanotubos era de 1% (p/p). Além da melhora nas propriedades mecânicas, a incorporação de MWNTs na matriz de amido diminuiu a sensibilidade à água dos filmes

Wu e Liao (2007) prepararam nanocompósitos de PLA-g-AA

(poliácido lático grafitizado com ácido acrílico)/MWNTseOH (MWNTs funcionalizados com hidroxilas) através do método de mistura por fusão. Devido a formação e grupos ésteres através da reação entre grupos carboxílicos do PLA-g-AA e grupos hidroxilas do MWNTseOH, os resultados demonstraram melhora significativa nas propriedades mecânicas e térmicas do poliácido lático. Os resultados das análises térmicas e mecânicas, verificaram que a concentração ideal de MWNTseOH foi de 1% (p/p), pois o excesso de MWNTseOH provocou a separação das fases orgânica e inorgânica e diminuiu a compatibilidade entre elas.

1.6 Surfactantes

Os surfactantes (uma contração do termo agente de superfície-ativa) são substâncias que, quando presentes em baixas concentrações, têm a propriedade de adsorverem nas superfícies ou interfaces do sistema. São moléculas hidrofílicas/hidrofóbicas (Figura 6) que possuem uma parte hidrofóbica não polar (cauda), geralmente um hidrocarboneto linear ou ramificado e uma parte hidrofílica, polar ou iônica (cabeça) (ROSEN, 2004; NANDI, 2011).



Figura 6 - Desenho esquemático da estrutura molecular básica de um surfactante

Fonte: Myers (1999)

Em meio aquoso, a parte hidrofóbica do surfactante interage fracamente com as moléculas de água. Por outro lado, a cabeça polar interage fortemente com a água via interações dipolo ou íon-dipolo, conferindo à molécula de surfactante solubilidade em água (TADROS, 2005). Estas soluções aquosas de substâncias tenso-ativas mostram propriedades físicas incomuns. Em concentrações razoavelmente definidas ocorrem variações bruscas em diversas propriedades físicas, como pressão osmótica, condutância, turbidez e tensão superficial (SHAW, 1992; BELLETTINI, 2009).

Os surfactantes podem ser classificados de acordo com a natureza da parte hidrofílica da molécula:

- ✓ Aniônicos: apresentam na parte hidrofílica da molécula um átomo ou um grupo carregado negativamente.
- ✓ Catiônicos: apresentam na parte hidrofílica da molécula um átomo ou um grupo carregado positivamente.
- ✓ Não-iônicos: a parte hidrofílica da molécula é formada por um grupo polar sem carga residual, que interagem fortemente com a água através de ligações de hidrogênio.
- ✓ Zwitteriônico: são bi-iônicos, ou seja, apresenta na porção hidrofílica da molécula um grupo aniônico e um grupo catiônico, mudando sua ionicidade de acordo com o pH do meio em que se encontram (ROSEN, 2004).

Alguns exemplos de surfactantes, de acordo com o grupo polar, estão representados na Tabela 1.

Tabela 1 – Exemplos de surfactantes classificados de acordo com o grupo polar.

Surfactantes	Fórmula	Classificação
Dodecil sulfato de sódio (SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}^{-4}\text{Na}^+$	Aniônico
Brometo de dodeciltrimetil amônio (DTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$	Catiônico
Mono-oleato de sorbitan (TWEEN 80)	$\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{O}_{26}$	Não-Iônico
Propionato de N-aquil-N,N- dimetil-β-amônio	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	Zwitteriônico

Uma das propriedades fundamentais dos surfactantes é a capacidade que suas moléculas têm de formar agregados em solução, chamados de micelas. A formação de micela ou micelização pode ser vista como um mecanismo utilizado para reduzir o contato dos grupos hidrofóbicos dos monômeros com a água, reduzindo assim a energia livre do sistema (HOLMBERG et al., 2003). A formação de micelas ocorre em uma concentração mínima de surfactante, conhecida como concentração micelar crítica (*cmc*). O tamanho dos agregados micelares é usualmente determinado pelo número de agregação, que corresponde ao número de moléculas de surfactante por micela (SHAW, 1992).

A adsorção de surfactantes em superfícies orgânicas e inorgânicas geralmente depende das características químicas do surfactante e do solvente. Assim, a força motriz para a adsorção de surfactantes iônicos em superfícies carregadas são as atrações Coulomb, que são formadas, por exemplo, entre a parte hidrofílica carregada positivamente do surfactante e a superfície de carga negativa. O mecanismo pelo qual tensoativos não-iônicos adsorvem sobre uma superfície hidrofóbica é baseado em uma forte atração hidrofóbica entre a superfície e a cauda hidrofóbica do surfactante. Uma vez que a adsorção das moléculas de surfactantes nas partículas das superfícies é estabelecida, a organização do surfactante em micelas ocorrerá acima da concentração micelar crítica (*cmc*) (VAISMAN; WAGNER; MAROM, 2006).

1.6.1 Surfactantes e nanotubos de carbono

As propriedades dos surfactantes de adsorção em superfícies ou interfaces e formação de micelas têm sido amplamente utilizadas para promoverem dispersões coloidais estáveis de sólidos em diferentes meios (SEELNMEYER; BALLAUFF, 2000; SINGH, 2005) como, por exemplo, na obtenção de dispersões aquosas estáveis e homogêneas de nanotubos de carbono (LISUNOVA et al., 2006; ANGELIKPOULOS et al., 2010; KRAUSE et al., 2010).

Os nanotubos de carbono são pouco solúveis na maioria dos solventes. Devido à forte atração de van der Waals eles exibem uma tendência a formarem grandes agregados de difícil dispersão (HAM, 2005; LISUNOVA et al., 2006). Uma vez que, os surfactantes são conhecidos modificadores de superfície, uma suspensão aquosa coloidal estável de CNTs pode ser alcançada na presença de tensoativos.

Segundo Kumar e Bohidar (2010) a estrutura molecular dos surfactantes é responsável por determinar a estabilidade da dispersão de CNTs nos solventes. No entanto, embora a melhora das dispersões pelo uso de surfactantes tenha sido demonstrada em diversos estudos, o mecanismo pelo qual isto ocorre ainda não foi completamente elucidado. Tem sido postulado que os SWNTs formam o núcleo das micelas cilíndricas dos surfactantes (Figura 7a) (MATARREDONA et al., 2003) ou são revestidos por surfactantes adsorvidos de forma hemimicelar (Figura 7b) (POULIN; VIGOLO; LAUNOIS, 2002). De acordo com Yurekli, Mitchell e Krishnamoorti (2004), a formação de micelas cilíndricas em dispersões aquosas de dodecil sulfato de sódio (SDS) e SWNT sugerem que a adsorção na parede do CNT ocorre de

modo aleatório, com nenhum regime preferencial da cabeça e da cauda do surfactante (Figura 7c).

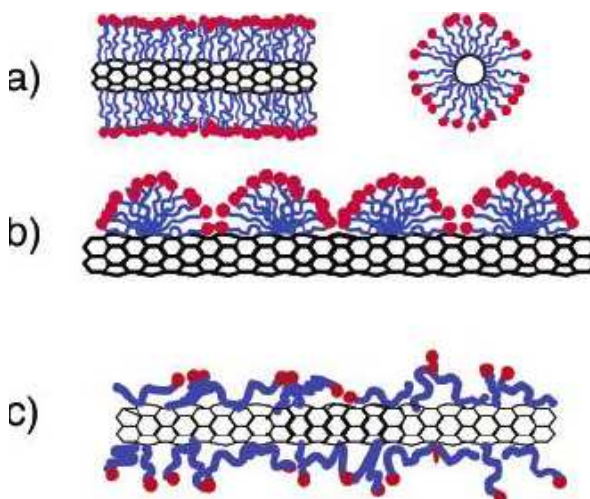


Figura 7 - Representações esquemáticas dos mecanismos pelos quais os surfactantes ajudam a dispersar os nanotubos de carbono. (a) SWNT encapsulado em uma micela cilíndrica de surfactante: direita: seção transversal; esquerda: vista lateral. (b) adsorção das moléculas de surfactante no SWNT em forma hemimicelar (c). Adsorção aleatória de moléculas de surfactante em um SWNT.

Fonte: Yurekli, Mitchell e Krishnamoorti (2004)

Bystrzejewski e colaboradores (2010) realizaram um estudo que comparou a dispersão de MWNTs usando-se dois surfactantes aniônicos (SDS e dodecil benzeno sulfato de sódio – SDBS). O estudo foi conduzido com as concentrações dos surfactantes estando próximas aquelas da concentração micelar crítica (*cmc*). Investigou-se a estabilidade das suspensões de MWNTs obtidas para soluções de surfactantes em concentrações abaixo da *cmc* limite. Ambos os surfactantes apresentaram suspensões estáveis de MWNTs. O SDBS teve capacidade dispersora 26-45% maior que o SDS.

Madni e colaboradores (2010) testaram MWNTs com diferentes funcionalidades químicas de seus grupos laterais para dissolução em solventes orgânicos. Nesse estudo foram investigados os efeitos dispersivos obtidos pelos agentes tenso-ativos com efeitos na superfície dos MWNTs. Os agentes dodecil brometo de trimetilamônio (DTAB) e octanoato de sódio (SOCT) formaram dispersões de MWNTs

excepcionalmente estáveis. Ainda, desenvolveu-se um novo método para preparar MWNTs altamente dispersos usando misturas do surfactante catiônico DTAB e do surfactante aniônico SOCT. As dispersões estáveis foram obtidas em menor concentração de surfactante total se comparadas ao uso de apenas um surfactante. A espectroscopia de Raman e a MET demonstraram interações não-covalentes entre os MWNTs e os surfactantes.

Kato e colaboradores (2009) observaram a lenta difusão das moléculas de Tween 80 na dispersão aquosa de SWNTs utilizando o método de ressonância nuclear em pulso de campo magnético. Essa difusão lenta das moléculas de Tween 80 foi atribuída à adsorção extremamente forte das moléculas aos SWNTs na dispersão aquosa. As moléculas de Tween 80 ligadas eram 12% do total de moléculas de Tween 80, contribuindo para a estabilidade da dispersão aquosa de SWNTs. Essa estabilidade teve uma duração mínima de 3 semanas e foi avaliada por espalhamento de luz dinâmico e medidas do carbono orgânico total. Os potenciais Zeta observados estiveram entre -10 mV e 0 mV, indicando que a estabilidade dos SWNTs em solução de Tween 80 era mantida por interações estéricas entre a pequena quantidade de moléculas de Tween 80 adsorvidas nos SWNTs, enquanto o efeito da interação eletrostática entre o Tween 80 adsorvidos foi mínimo.

Rastogi e colaboradores (2008) realizaram uma análise comparativa das dispersões de MWNTs em quatro diferentes surfactantes: Triton X-100, Tween 20, Tween 80 e SDS. Dentre esses surfactantes, o Triton X-100 e o SDS forneceram respectivamente a maior e a menor capacidade de dispersão. As dispersões foram caracterizadas por espectroscopia de UV-vis e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os resultados obtidos na MET foram equivalentes aos obtidos na espectroscopia. A tendência, experimentalmente observada, do poder de dispersão dos surfactantes mostrou-se consistente com a estrutura química de cada um deles. Os pesquisadores também obtiveram uma relação ótima CNT-surfactante para cada surfactante. Este parâmetro pareceu afetar significativamente a dispersão dos nanotubos, demonstrando que a concentração de surfactante acima ou abaixo da relação ótima afeta a qualidade da dispersão.

Junrong e colaboradores (2007) monitoraram a dispersão aquosa de MWNTs com surfactante SDS através de sonicação pelos métodos de espectroscopia de UV-vis e MET. Os pesquisadores demonstraram que a sonicação tempo-dependente revelou que a dispersão máxima atingida de MWNTs corresponde a máxima absorvância em UV-vis da solução. Com uma maior concentração de SDS a taxa de dispersão de MWNTs

aumentou e a energia de sonicação total requerida para máxima dispersão diminui. Já para uma maior concentração de MWNTs, exigiu maior energia total de sonicação. Os pesquisadores obtiveram que a proporção mínima de peso de SDS e MWNTs é 1,5 para 1. Nesse estudo, demonstrou-se que a concentração máxima de MWNTs que pode ser homogeneamente dispersa em solução aquosa é aproximadamente 1,4 % (p/p).

1.7 Propriedades mecânicas

De acordo com Canto e Pessan (2004), as propriedades mecânicas dos materiais poliméricos são de grande importância e interesse científico e tecnológico, já que destas dependem muitas das aplicações industriais. Segundo Mauer, Smith e Labuza (2000), no âmbito das embalagens, as características mecânicas devem ser suficientes para manter a integridade do filme através das práticas de produção e manipulação porque qualquer perfuração destrói as propriedades de barreira e proteção.

Valores de propriedades mecânicas tais como, resistência à tensão, módulo de elasticidade, alongação, entre outros, podem servir como base de comparação do desempenho mecânico dos diferentes polímeros, assim como para a avaliação e especificação dos efeitos decorrentes da modificação do polímero-base (preenchedores, reforços, aditivos, plastificantes), visto que as propriedades mecânicas são uma consequência da composição da matriz polimérica e de sua estrutura nos níveis moleculares e supramoleculares (CANTO; PESSAN, 2004).

As propriedades mecânicas de maior interesse em filmes são as que estão relacionadas com a resistência à tração, ou seja, a força necessária para estirar ou deformar o filme e a deformação alcançada pelo mesmo até a ruptura. Sendo que estas propriedades dependem da temperatura e umidade relativa do ar. As características mecânicas de um filme polimérico são também influenciadas pela temperatura de transição vítrea do polímero (BARRETO, 2003).

Sarantópoulos e colaboradores (2002) colocam que algumas propriedades mecânicas de filmes podem ser avaliadas por ensaios de tração. O ensaio de tração de um filme envolve a separação, a uma velocidade constante, de duas garras que prendem as extremidades de um corpo-de-prova, registrando ao longo do ensaio a força ou a resistência que o material oferece à deformação. As propriedades mecânicas avaliadas nos testes mecânicos de tensão/deformação são:

- ✚ Tensão de ruptura (T), que se refere a tensão máxima suportada pelo filme, sob as condições de ensaio que depende da velocidade de deformação aplicada.
- ✚ Alongamento na ruptura (ϵ), que informa sobre a capacidade de deformação do filme.
- ✚ Módulo de elasticidade (Y), cuja unidade é dada em unidades de tensão (Pa), e diz respeito a rigidez do filme, sendo calculada pelo coeficiente angular da porção linear da curva de tensão *versus* deformação.

Outra importante propriedade dos filmes poliméricos é sua resposta a aplicação de uma força, indicada por dois tipos principais de comportamentos: o elástico e o plástico. Materiais elásticos irão retornar à sua forma original desde que a força seja removida. Materiais plásticos não retomam sua forma. Nestes, o fluxo ocorre semelhantemente a um líquido altamente viscoso. A maioria dos filmes poliméricos sintéticos demonstra uma combinação dos comportamentos elástico e plástico, apresentando comportamento plástico após o limite elástico ter sido excedido. A Figura 8 exemplifica o comportamento de um material viscoelástico sob tensão (WARD; HARDLEY, 1998).

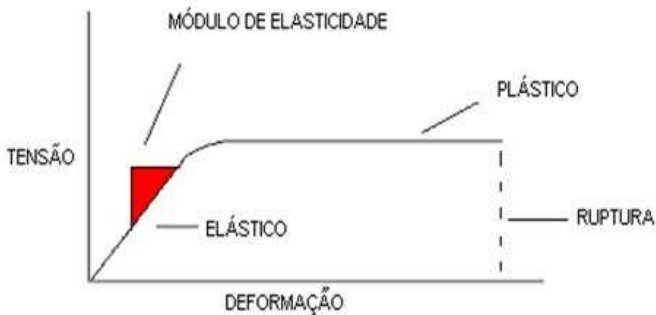


Figura 8 - Representação gráfica das propriedades mecânicas de tensão *versus* deformação

Fonte: Ward e Hardley (1998)

Almasi, Ghanbarzadeh e Entezami (2010) estudaram as propriedades físicas de filmes comestíveis de amido modificado/carboximetilcelulose (CMC). Os filmes compostos por CMC/amido (15:85 p/p) mostraram baixa permeabilidade ao vapor de água (2.34×10^{-7} g/m.h.Pa). A adsorção e solubilidade em água exibiram

a mesma tendência. A adição de CMC até 20% p/p causou um aumento da tensão máxima de mais de 59% em comparação aos filmes de amido puro, sem que houvesse decréscimo significativo da elongação na ruptura. Na análise de cor verificaram que à medida que se aumentou a concentração de CMC na matriz polimérica, os valores de b (amarelo - azul) e os valores de L (luminosidade) diminuíram.

Rhim, Hong e Ha (2009) estudaram diferentes tipos de filmes a base de poliácido láctico (PLA) com variados tipos de nanoargilas como Cloisite Na⁺, Cloisite 30B e Cloisite 20A. Observaram em suas análises que nanocompósitos com argila a 5% (p/p) diminuíram, dependendo da argila utilizada, em 10-20% a tensão máxima e 11-17% a elongação na ruptura. Constataram também que houve redução da PVA dos nanocompósitos de 6-33%, conforme cada nanoargila. Dentre os tipos de argila utilizados, a Cloisite 20A foi a mais efetiva na melhora da PVA, enquanto que diminuiu as propriedades de tensão. O efeito da concentração de argila usando a Cloisite 20A demonstrou queda significativa na tensão máxima e na PVA com o aumento da quantidade de argila.

Lavorgna e colaboradores (2010) estudaram o efeito combinado da MMT e do plastificante glicerol nas propriedades térmica, mecânica e de barreira dos filmes de quitosana. Em relação às propriedades dinâmico-mecânicas, os autores verificaram que a presença de tactóides não afetou significativamente o comportamento termomecânico dos materiais, tanto em termos de T_g quanto na altura do pico tan δ . Quanto aos compósitos obtidos utilizando glicerol como plastificante, o estudo verificou que a adição de MMT aumentava o módulo elástico. Este aumento sugeriu que as interações entre a quitosana e as lamelas de MMT são suficientemente fortes para permitir uma transferência de carga eficiente entre a matriz polimérica e o nanopreenchedor inorgânico.

Sung e colaboradores (2006) analisaram as propriedades dinâmico-mecânicas e morfológicas dos compósitos formados por policarbonato/MWNT. Para os compósitos policarbonato/MWNT sem tratamento térmico prévio e com conteúdo de 0,7 % (p/p), os pesquisadores observaram picos de tan δ duas vezes maiores que os apresentados pelos compósitos tratados termicamente, os quais apresentaram apenas um único pico amplo.

REFERÊNCIAS

AJAYAN, P. M.; STHEPHAN, O.; COLLIEX, C.; TRAUTH, D. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite. **Science**, v.265, p. 1212-1214, 1994.

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

ALMASI, H.; GHANBARZADEH, B.; ENTEZAMI, A. A. Physicochemical properties of starch–CMC–nanoclay biodegradable films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 46, p. 1-5, 2010.

ANGELIKOPOULOS, P.; GROMOV, A.; LEEN, A.; NERUSHEV, O.; BOCK, H.; CAMPBELL, E. E. B. Dispersing individual single-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solutions below the cmc. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 2-9, 2010.

ARAÚJO, R. G. **Compósitos PVC/ nanotubos de carbono: preparação e caracterização de propriedades elétricas, térmicas e mecânicas**. 2010. 103 f. Tese. (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

ARVANITOYANNIS, I.; BILIADERIS, C. G. Physical properties of polyol-plasticized edible blends made of methylcellulose and soluble starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 38, p. 47–58, 1999.

ARVANITOYANNIS, I.; BILIADERIS, C. G.; OGAWA, H.; KAWASAKI, N. Biodegradable films made from low-density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch for food packaging applications: Part 1. **Carbohydrate Polymers**, v. 36, p. 89-104, 1998.

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

BARRETO, P. L. M. **Propriedades físico-químicas de soluções formadoras e de filmes de caseinato de sódio plastificados com sorbitol**. 2003. 114 f. Tese. (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

BAUGHMAN, R.H.; ZAKHIDOV, A.A.; DE HEER, W.A. Carbon nanotubes – the route toward applications. **Science**, v. 279, n. 5582, p. 787-792, 2002.

BELLETTINI, I. C. **Complexos supramoleculares formados por um polieletrólito e surfactantes**. 2009. 69 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do Processamento de Alimentos**. São Paulo: Varela, 3 ed., 143p., 2001.

BOTANY, 2011. **Coastal Peru**. Disponível em: <http://www.mhhe.com/biosci/pae/botany/botany_map/articles/article_30.html>. Acesso em 20/12/2011.

BYSTRZEJEWSKI, M.; HUCZKO, A.; LANGE, H.; GEMMING, T.; BÜCHNER, B.; RÜMMELI, M. H. Dispersion and diameter separation of multi-wall carbon nanotubes in aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 345, p. 138-142, 2010.

CANTO, L. B.; PESSAN, L. A. Resistência à tração, flexão e compressão. In: CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004.

CAO, X.; CHEN, Y.; CHANG, P. R.; HUNEALUT, M. A. Preparation and properties of plasticized starch/multiwalled carbon nanotubes composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, n. 2, p. 1431-1437, 2007.

CHANG, C.; ZHANG, L. Cellulose-based hydrogels: present status and application prospects. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 40-53, 2011.

CHEN, W.; TAO, X.; XUE, P.; CHENG, X. Enhanced mechanical properties and morphological characterizations of poly(vinyl alcohol)-carbon nanotube composite films. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 1404-1409, 2005.

CHIVRAC, F.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Progress in nanobiocomposites based on polysaccharides and nanoclays. **Materials Science and Engineering: R**, v. 67, p. 1-17, 2009.

CYRAS, V. P.; MANFREDI, L. B.; TON-THAT, M.; VÁZQUEZ, A. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, p. 55-63, 2008.

DA RÓZ, A. L. O futuro dos plásticos: biodegradáveis e fotodegradáveis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, p. 4-5, 2003.

DHAR, N.; AKHLAGHI, S. P.; TAM, K. C. Biodegradable and biocompatible polyampholyte microgels derived from chitosan, carboxymethyl cellulose and modified methyl cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 101-109, 2012.

FAKHRU'L-RAZI, A.; ATIEH, M. A.; GIRUN, N.; CHUAH, T.G.; EL-SADIG, M.; BIAK, D. R. A. Effect of multi-wall carbon nanotubes on the mechanical properties of natural rubber. **Composite Structures**, v. 75, p. 496-500, 2006.

FILHO, A. G. S.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p.1695-1703, 2007.

FONTES, L. C. B. **Efeito de desidratação osmótica e coberturas comestíveis na qualidade de chips de batata-doce elaborado pelo processo de fritura por imersão.** 2009. 273 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

HAM, H. T.; CHOI, Y. S.; CHUNG, I. J. An explanation of dispersion states of single-walled carbon nanotubes in solvents and aqueous surfactant solutions using solubility parameters. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, p. 216–223, 2005.

HASSAN, R. M.; IBRAHIM, S. M.; ZAAFARANY, I. A.; FAWZY, A.; TAKAGI, H. D. Base-catalyzed oxidation: Kinetics and mechanism of hexacyanoferrate (III) oxidation of methyl cellulose polysaccharide in alkaline solutions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 344, p. 93-98, 2011.

HOLMBERG, K.; J'ONSSON, B.; KRONBERG, B.; LINDMAN, B. **Surfactants and polymers in aqueous solution.** 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2003.

IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56–58, 1991.

JUNQUEIRA, L. C. U. **Biologia Celular e Molecular**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1997. 299p.

JUNRONG, Y.; GROSSIORD, N.; KONING, C. E.; LOOS, J. Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactante solution. **Carbon**, v. 45, p. 618-623, 2007.

KATO, H.; MIZUNO, K.; SHIMADA, M.; NAKAMURA, A.; TAKAHASHI, K.; HATA, K.; KINGASA, S. Observations of bound tween 80 surfactant molecules on single-walled carbon nanotbes in an aqueous solution. **Carbon**, v. 47, p. 3434-3440, 2009.

KESTER, J. J.; FENNEMA, O. R. Edible films and coatings: a review. **Food Technology**, v. 40, n. 12, p. 47-59, 1986.

KRAUSE, B.; MENDE, M.; PÖTSCHKE, P.; PETZOLD, G. Dispersability and particle size distribution of CNTs in an aqueous surfactant dispersion as a function of ultrasonic treatment time. **Carbon**, v. 48, p. 2746-2754, 2010.

KUMAR, P.; BOHIDAR, H. B. Aqueous dispersion stability of multi-carbon nanoparticles in anionic, cationic, neutral, bile salt and pulmonary surfactant solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 361, p. 13–24, 2010.

KUNANOPPARAT, T.; MENUT, P.; MOREL, M. H.; GUILBERT, S. Reinforcement of plasticized wheat gluten with natural fibers: from mechanical improvement to deplasticizing effect . **Composites: Part A**, v. 39, p 777–785, 2008.

LAVORGNA, M.; PISCITELLI, F.; MANGIACAPRA, P.; BUONOCORE, G. G. Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 291–298, 2010.

LISUNOVA, M. O.; LBOVKA, N. I.; MELEZHYK, O. V.; BOIKO, Y. P. Stability of the aqueous suspensions of nanotubes in the presence

of nonionic surfactant. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 299, p. 740–746, 2006.

LIU, T. X.; PHANG, I. Y.; SHEN, L.; CHOW, S. Y.; ZHANG, W. D. Morphology and mechanical properties of multiwalled carbon nanotubes reinforced nylon-6 composites. **Macromolecules**, v. 37, n. 19, p. 7214-7222, 2004.

LIU, Y. L.; CHEN, W. H.; CHANG, Y. H. Preparation and properties of chitosan/carbon nanotube nanocomposites using poly(styrene sulfonic acid)-modified CNTs. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 2, p. 232-238, 2009.

LOURIE, O.; WAGNER, H. D. Transmission electron microscopy observations of fracture of single-wall carbon nanotubes under axial tension. **Applied Physics Letters**, v. 73, n. 24, p. 3527-3529, 1998.

LUDUEÑA, L. N.; ALVAREZ, V. A.; VASQUEZ, A. Processing and microstructure of PCL/clay nanocomposites. **Materials Science and Engineering: A**, v. 460-461, p.121–129, 2007.

MADNI, I.; HWANG, C. Y.; PARK, S. D.; CHOA, Y. H.; KIM, H. T. Mixed surfactant system for stable suspension of multiwalled carbon nanotubes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 358, p. 101-107, 2010.

MAMANI, H. N. C. **Produção e caracterização de filmes compostos de metilcelulose, glucomanana, pectina, gelatina e lipídios**. 2009. 158 f. Tese (Doutorado em Alimentos e Nutrição) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

MARTUCCI, J. F.; VAZQUEZ, A.; RUSECKAITE, R.A. Nanocomposites based on gelatin and montmorillonite: morphological and thermal studies, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 89, p. 117–122, 2007.

MATARREDONA, O.; RHOADS, H.; LI, Z.; HARWELL, J. H.; BALZANO, L.; RESASCO, D. E. Dispersion of single-walled carbon nanotubes in aqueous solutions of the anionic surfactant NADDBS. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 13357-13367, 2003.

MAUER, L. J.; SMITH, D. E.; LABUZA, T. P. Water permeability, mechanical, and structural properties of edible β -casein films. **International Dairy Journal**, v. 10, p. 353-358, 2000.

MONIRUZZAMAN, M.; WINEY, K. I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. **Macromolecules**, v. 39, n. 16, p. 5194-5205, 2006.

MURRAY, J. C. F. Cellulosics. In: PHILLIPIS, G. O.; WILLIAMS, P. A. (Ed) **Handbook of Hydrocolloids**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2005. P. 219-230.

MYERS, D. **Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.

NANDI, L. G. **Caracterização e modificação hidrofóbica do polissacarídeo lentinan extraído do cogumelo shiitake (*Lentinula edodes*) e estudos da sua auto-associação na presença de sulfobetáinas**. 2011. 108 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

OSMAN, M.A.; PLOETZE, M.; SKRABAL, P. Structure and properties of alkylammonium monolayers self-assembled on montmorillonite platelets. **The Journal of Physical Chemistry: B**, v. 108, n. 8, p. 2580-2588, 2004.

PANDEY, J. K.; REDDY, K. R.; KUMAR, A. P.; SINGH, R. P. An overview on the degradability of polymer nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, n. 2, p. 234-250, 2005.

PARK, H. J.; CHINNAN, M. S. Gas and Water Vapor Barrier Properties of Edible Films from Protein and Cellulosic Materials. **Journal of Food Engineering**, v. 25, p. 497-507, 1995.

PARK, H. W., LEE, W. K., PARK, C. Y., CHO, W. J., HA, C.-S.; Environmentally friendly polymer hybrids Part I mechanical, thermal, and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 909–915, 2003.

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

POULIN, P.; VIGOLO, B.; LAUNOIS, P. Films and fibers of oriented single wall nanotubes. **Carbon**, v. 40, p. 1741–1749, 2002.

PSOMIADOU, E.; ARVANITOYANNIS, I.; YAMAMOTO, N. Edible films made from natural resources; microcrystalline cellulose (MCC), methylcellulose (MC) and corn starch and polyols – Part 2. **Carbohydrate Polymers**, v. 31, p. 193-204, 1996.

RASTOGI, R.; KAUSHAL, R.; TRIPATHI, S.K.; SHARMA, A. L.; KAUR, I.; BHARADWAJ, L .M. Comparative study of carbono nanotube dispersion using surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 328, p. 421-428, 2008.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Biodegradable polylactide and its nanocomposites: opening a new dimension for plastics and composites. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 24, n. 14, p. 815–840, 2003.

RAY, S.; QUEK, S. Y.; EASTEAL, A.; CHEN, X. D.; The potential use of polymer-clay nanocomposites in food packaging. **International Journal of Food Engineering**, v. 2, n. 4, art. 5, 2006.

RHIM, J. W.; HONG, S. I.; HA, C. S. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. **LWT – Food Science and Technology**, v. 42, p. 612-617, 2009.

RHIM, J. W.; NG, P. K. W. Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications, **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 47, n. 4, p. 411–433, 2007.

RIMDUSIT, S.; JINGJID, S.; DAMRONGSAKKUL, S.; TIPTIPAKORN, S; TAKEICHI, T. Biodegradability and property characterizations of Methyl Cellulose: Effect of nanocompositing and chemical crosslinking. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 444-455, 2008.

ROMERO, R. B. **Nanocompósitos de acetato de celulose/montmorillonita**. 2009. 192 f. Tese. (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, p. 82-88, 2001.

ROSEN, M. J., **Surfactants and Interfacial Phenomena**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 2004.

ROTTA, J. **Propriedades físico-químicas de soluções formadoras e de filmes de quitosana e hidroxipropilmetilcelulose**. 2008. 105 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

SAFADI, B.; ANDREWS, R.; GRULKE, E. A. Multiwalled carbon nanotube polymer composites: synthesis and characterization of thin films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 84, n. 14, p. 2660-2669, 2002.

SAHOO, N. G.; RANA, S.; CHO, J. W.; Li, L.; CHAN, S. H. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubos. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 837-867, 2010.

SALVADOR, A.; SANZ, T.; FISZMAN, S. M. Performance of methyl cellulose in coating batters for fried products. **Food Hydrocolloids**, v. 22, p. 1062-1067, 2008.

SANGSUWANA, J.; RATTANAPANONEB, N.; RACHTANAPUN, P. Effect of chitosan/methyl cellulose films on microbial and quality characteristics of fresh-cut cantaloupe and pineapple. **Postharvest Biology and Technology**, v. 29, p. 403-410, 2008.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C.; **Embalagens Plásticas Flexíveis – Principais Polímeros e Avaliação de Propriedades**. 1ª Ed. CETEA/ITAL, Campinas, 2002.

SCHLEMMER, D.; ANGÉLICA, R. S.; SALES, M. J. A. Morphological and thermomechanical characterization of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites. **Composite Structures**, v. 92, n. 9, p. 2066-2070, 2010.

SCULLY, S. F. BISSESSUR, R. Encapsulation of polymer electrolytes into hectorite. **Applied Clay Science**, v. 47, p. 444–447, 2010.

SEELENMEYER, S.; BALLAUFF, B. Analysis of surfactants adsorbed onto the surface of latex particles by small-angle x-ray scattering. **Langmuir**, v. 16, p. 4094-4099, 2000.

SHAH, A.A.; HASAN, F.; HAMEED, A.; AHMED, S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 246-265, 2008.

SHAW, D. J., **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. 4. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992.

SHEN, Z.; SIMON, G. P.; CHENG, Y. B. Comparison of solution intercalation and melt intercalation of polymer–clay nanocomposites. **Polymer**, v. 43, n. 15, p. 4251-4260, 2002.

SHIEH, Y. T.; YANG, Y. F. Significant improvements in mechanical property and water stability of chitosan by carbon nanotubes. **European Polymer Journal**, v. 42, p. 3162–3170, 2006.

SINGH, B. P.; MENCHAVEZ, R.; TAKAI, C.; FUJI, M.; TAKAHASHI, M. Stability of dispersions of colloidal alumina particles in aqueous suspensions **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 291, p. 181-186, 2005.

SORRENTINO, A.; GORRASI, G.; VITTORIA, V. Potential perspectives of bionanocomposites for food packaging applications. **Trends in Food Science & Technology**, v. 18, n. 2, p. 84-95, 2007.

SOTHORNVIT, R.; PITAK, N. Oxygen permeability and mechanical properties of banana films. **Food Research International**, v. 40, p. 365-370, 2007.

SUNG, Y. T.; KUM, C. K.; LEE, H. S.; BYON, N. S.; YOON, H. G.; KIM, W. N. Dynamic mechanical and morphological properties of polycarbonate/multi-walled carbon nanotube composites. **Polymer**, v. 46, p. 5656–5661, 2005.

TADROS, T. F. **Applied Surfactants: Principles and Applications**. Weinheim: WILEY-VCH, 2005.

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

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

TREACY, M. M. J.; EBBESEN, T. W.; GIBSON, J. M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. **Nature**, v. 381, p. 678-680, 1996.

TUNÇ, S.; DUMAN, O. Preparation and characterization of biodegradable methyl cellulose/montmorillonite nanocomposite films. **Applied Clay Science**, v. 48, n. 3, p. 414-424, 2010.

TUNÇ, S.; DUMAN, O. Preparation of active antimicrobial methyl cellulose/carvacrol/montmorillonite nanocomposite films and investigation of carvacrol release. **LWT – Food Science and Technology**, v. 44, p. 465-472, 2011.

VAIA R.A.; KLAUS D.; KRAMER E.J.; GIANNELIS E.P. Structure and dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 8, p. 1728-1734, 1996.

VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment. **Macromolecules**, v. 30, n. 25, p. 8000-8009, 1997.

VAISMAN, L.; WAGNER, H. D.; MAROM, G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 128–130, p. 37–46, 2006.

VARTIAINEN, J.; TAMMELIN, T.; PERE, J.; TAPPER, U.; HARLIN, A. Biohybrid barrier films from fluidized pectin and nanoclay. **Carbohydrate Polymers**, *Impress*, 2010.

WANG, J. Nanotechnology: Nanomaterials. Disponível em:

<http://jeanbont.pbworks.com/7%29-Nanotechnology%3A-Nanomaterials>. Acesso em: 12 ago 2010.

WANG, S. F.; SHEN, L.; TONG, Y.J.; CHEN, L.; PHANG, I.Y.; LIM, P.Q.; LIU, T.X.

Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: preparation and characterization. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, p. 123-131, 2005a.

WANG, S. F.; SHEN, L.; ZHANG, W. D.; TONG, Y. J. Preparation and mechanical properties of chitosan/carbon nanotubes composites. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 6, p. 3067-3072, 2005b.

WANG, X.; SUN, X.; LIU, H.; LI, M.; MA, Z. Barrier and mechanical properties of carrot puree films. **Food and Bioproducts Processing**, 2010.

WARD, I. M.; HARDLEY, D. W. **An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers**. 1ª Ed. Grã Bretanha :John Wiley & Sons, 1998.

WEISS, J.; TAKHISTOV, P.; MCCLEMENTS, D. J. Functional materials in food nanotechnology, **Journal of Food Science**, v. 71, n.9, p. 107–116, 2006.

WU, C. S.; LIAO, H. T. Study on the preparation and characterization of biodegradable polylactide/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites. **Polymer**, v. 48, p. 4449-4458, 2007.

XU, Y.; REN, X.; HANNA, M. A. Chitosan/clay nanocomposite film preparation and characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, p. 1684–1691, 2006.

YUREKLI, K.; MITCHELL, C. A.; KRISHNAMOORTI, R. Small-angle neutron scattering from surfactant-assisted aqueous dispersions of carbon nanotubes. **Journal of the American Chemical Association**, v. 126, p. 9902-9903.

ZECHER, D.; GERRISH, T. Cellulose derivatives. In: A. Imeson (Ed.) **Thickening and Gelling Agents for Food**. London: Blackie Academic & Professional, 1997. p. 60-85.

CAPÍTULO 2

ESTUDO DAS DISPERSÕES AQUOSAS DE NANOTUBOS DE CARBONO UTILIZANDO DIFERENTES SURFACTANTES¹

RESUMO

A dispersão de nanotubos de carbono em água é uma tarefa desafiadora para sua utilização em dispositivos em nanoescala. Estudos comparativos sobre a interação e a dispersão de nanotubos de carbono multicamadas (MWNT) utilizando dois diferentes tensoativos (dodecil sulfato de sódio, SDS, e mono-oleato de sorbitan, Tween 80) foram apresentados. A interação entre os nanotubos de carbono e os surfactantes foi estudada por tensiometria, fluorimetria e condutivimetria. As dispersões de MWNT utilizando surfactantes foram caracterizadas usando espectroscopia de UV-Vis. Para uma dispersão eficaz a proporção em peso mínimo de MWNT para surfactante é 1:41 e 1:3 para o SDS e o Tween 80, respectivamente.

Palavras chaves: nanotubo de carbono; surfactante; dispersão.

¹ Artigo submetido à revista Química Nova em 07 de dezembro de 2011.

STUDY OF AQUEOUS DISPERSIONS CARBON NANOTUBES USING DIFFERENT SURFACTANTS

ABSTRACT

The dispersion of carbon nanotubes in water is a challenging task for their utilization in nanoscale devices. Comparative studies on interaction and dispersion of multi-wall carbon nanotubes (MWNT) using two different surfactants (sodium dodecyl sulfate, SDS, and polyoxyethylenesorbitanmonooleate, Tween 80) are presented. The interaction between carbon nanotube and surfactant has been studied by tensiometry, conductivimetry, and fluorimetry. The dispersions of MWNT in surfactants were characterized using UV-vis spectrophotometer. For effective dispersion the minimum weight ratio of MWNT to surfactant is 1:41 and 1:3 for SDS and Tween 80, respectively.

Keywords: carbon nanotube; surfactant; dispersion.

1 INTRODUÇÃO

Os nanotubos de carbono (CNTs) foram observados pela primeira vez por Iijima (IIJIMA, 1991) em 1991 e desde então têm recebido muita atenção devido às suas propriedades físicas exclusivas (BAUGHMAN; ZAKHIDOV; HEER, 2002; SAHOO et al., 2010). Os CNTs exibem excelentes propriedades mecânica, elétrica, magnética e térmica, diâmetro de escala nanométrica, bem como razão de aspecto alta (~1000) em comparação com os silicatos lamelares (~200), que os tornam um elemento ideal de reforço para compósitos de polímeros (CHEN et al., 2005; SAHOO et al., 2010).

Em diversas das suas importantes aplicações, os CNTs somente apresentam suas propriedades únicas se estiverem em uma dispersão altamente homogênea (LISUNOVA et al., 2006). No entanto, CNTs são pouco solúveis na maioria dos solventes. Devido à forte atração de van der Waals, eles exibem uma tendência a agregarem-se, formando-se grandes aglomerados de difícil dispersão (HAM; CHOI; CHUNG, 2005).

No intuito de obter dispersões homogêneas, duas diferentes alternativas estão atualmente sendo utilizadas para dispersar os nanotubos de carbono, por exemplo, métodos mecânicos (físicos) ou métodos químicos. O uso de métodos mecânicos, como ultrasonicação e agitação com alta taxa de cisalhamento, permite a separação dos nanotubos uns dos outros. Estes métodos podem causar fragmentação dos nanotubos durante o processo, causando a diminuição da razão de aspecto, além de consumirem tempo e energia. Métodos químicos usam surfactantes ou modificações químicas para alterar a energia de superfície dos CNTs, melhorando as características de molhabilidade e adesividade, e aumentando a estabilidade da dispersão no solvente. A funcionalização covalente inclui a ligação de diferentes grupos funcionais nas paredes dos nanotubos de carbono. No entanto, funcionalizações químicas agressivas causam um aumento nos defeitos nas paredes laterais. Isto pode alterar as propriedades mecânicas e elétricas dos CNTs (JIANG; GAO; SUN, 2003; RASTOGI et al., 2008; BYSTRZEJEWSKI et al., 2010; MADNI et al., 2010).

Uma ampla variedade de surfactantes (aniônico, catiônico e não iônico) tem sido estudada para dispersões de CNTs, como dodecil sulfato de sódio (SDS), (YUREKLI; MITCHELL; KRISHNAMOORTI, 2004; Yu et al., 2007) dodecil benzeno sulfato de sódio (SDBS), (ANGELIKOPOULOS et al., 2010) brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB), (RAUSH; ZHUANG; MÄDER, 2010) brometo de

dodecil trimetil amônio (DTAB) (WHITSITT, 2003) e a família dos surfactantes Tween (RASTOGI et al., 2008). Os estudos indicam que os surfactantes produzem um eficiente recobrimento da parede do CNT e induzem repulsões eletrostáticas e/ou estéricas, que poderiam contrabalançar as atrações de van der Waals entre os CNTs (HAN et al., 2008; BAI et al., 2010). De acordo com Bystrzejewski e colaboradores (2010) e Vaisman, Wagner e Marom (2006), os surfactantes adsorvem sua cauda hidrofóbica na superfície do CNT através de forças de atração não covalentes. Surfactantes em solução podem se organizar e formar agregados supramoleculares (micelas). A formação de micelas ocorre apenas acima da concentração micelar crítica (*cmc*). No entanto, segundo Madni e colaboradores (2010), geralmente é necessário uma alta concentração de surfactantes para obter dispersões estáveis de CNTs, que é inconveniente devido ao alto custo dos surfactantes, seus impactos ambientais e por restringir o uso destas suspensões em materiais compósitos (MADNI, 2010).

Considerando a relevância dos surfactantes nas dispersões de CNTs, o objetivo do presente estudo foi comparar a ação de dois surfactantes distintos, SDS e Tween 80, na dispersão de CNTs através das técnicas de tensão superficial, condutividade, fluorescência e espectroscopia de UV-Vis. Além de estabelecer uma relação ideal CNT-surfactante em dispersões aquosas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

Os nanotubos de carbono multicamadas (“*multi-wall carbon nanotubes*” – MWNTs) não funcionalizados utilizados foram obtidos da Sigma–Aldrich (Código 724769) com pureza > 95%, diâmetro de 6–9 nm e comprimento de 5 μm . O dodecil sulfato de sódio (SDS), o mono–oleato de sorbitan (Tween 80) e o pireno têm procedência da Sigma–Aldrich (Códigos L4509, P4780, 82648, respectivamente), com pureza de 99%. Ambos os surfactantes foram utilizados sem purificação prévia.

2.1 Tensão superficial

As medidas de tensão superficial foram feitas utilizando um tensiômetro KRUSS, GMBH, modelo K6, com escala de divisão de 0,1 mNm^{-1} equipado com um anel de Pt–Ir–20. Foram usados volumes de 10,0 mL de solução do correspondente surfactante ou dispersão MWNT–surfactante, previamente preparada para cada medida.

2.2 Fluorescência

As medidas de fluorescência do pireno foram executadas em água destilada. Uma solução de pireno de $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ foi preparada a partir de uma solução estoque $1,0 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ em etanol. As soluções de Tween 80 foram preparadas a partir da solução contendo pireno, assim como as soluções de MWNT. As soluções estoques de MWNT–Tween 80 foram preparadas com homogeneizador ULTRA–TURRAX® (IKA) T25 digital à 5000 rpm por 10 minutos e sonicadas por 3 horas, utilizando um sonicador MaxiClean, modelo 1650A, frequência 20Hz.

Os espectros de fluorescência do estado estacionário do pireno foram determinados em um espectrofluorímetro Hitachi F–4500 equipado com uma cela de quartzo de 1,0 cm, sob agitação magnética. As fendas de excitação e emissão do monocromador foram ajustadas para 10,0 e 5,0 nm, respectivamente. As amostras foram excitadas em 336,0 nm e os espectros de emissão foram corridos de 360,0 a 500,0 nm. Tipicamente, os espectros de fluorescência foram realizados após a adição de volumes conhecidos da solução estoque de surfactante. Para cada leitura, a concentração era corrigida devido a diluição ocorrida na cela que previamente continha 1,0 mL de solução contendo igual

concentração de pireno. A razão I_1/I_3 foi estimada analisando a relação da intensidade máxima do pico em 372,8 nm (I_1) e 384,0 nm (I_3).

2.3 Condutividade

As medidas de condutividade específica foram realizadas utilizando um condutivímetro HANNA, modelo HI 4321. As soluções contendo surfactante e/ou MWNT-surfactante foram previamente preparadas para cada medida.

2.4 Espectroscopia UV-Vis

As dispersões foram analisadas por um espectrômetro de ultravioleta visível da HITACHI, modelo U-1800 em um comprimento fixo de 260 nm (YU et al., 2007), as medidas foram feitas incrementando a concentração do surfactante e mantendo constante a concentração de MWNTs. O branco foi realizado para cada nova amostra, com a concentração de surfactante puro correspondente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram utilizados dois surfactantes, um aniônico (SDS) e outro não iônico (Tween 80), para a dispersão de MWNTs em água. As técnicas utilizadas para estudar a interação entre os surfactantes e o MWNT foram tensão superficial, condutividade, fluorescência e espectroscopia UV-Vis.

3.1 Sistema MWNT + SDS

3.1.1 Tensão superficial

Através de medidas de tensão superficial puderam-se obter os valores de *cmc* de surfactantes (SHAW, 1975). Sabe-se que concentrações acima da *cmc* não apresentam um aumento significativo de moléculas de surfactante na interface ar-líquido, e não têm qualquer influência sobre a tensão superficial, que permanece constante, somente contribuindo para a formação de mais micelas em solução (SHAW, 1975; GROSSIORD, 2007).

A Figura 1 apresenta a tensão superficial vs. concentração de SDS na ausência e na presença de 0,20 mg mL⁻¹ de MWNT. O valor encontrado da *cmc* para o SDS foi de 6,2 mmol L⁻¹, coerente ao

encontrado na literatura pela mesma técnica ($cmc = 6,0 \text{ mmol L}^{-1}$) (ZANETTE, 2006). Para um sistema contendo nanotubos de carbono e SDS em solução aquosa, existe um equilíbrio dinâmico entre as moléculas de surfactante livres em solução, as localizadas na interface ar-líquido e aquelas adsorvidas na superfície dos MWNTs (GROSSIORD, 2007).

Quando a tensão superficial foi determinada na presença de $0,20 \text{ mg mL}^{-1}$ de MWNT o valor encontrado para cmc foi de $7,0 \text{ mmol L}^{-1}$, este aumento deve-se ao fato de algumas moléculas de surfactante adsorverem hidrofobicamente à parede do nanotubo de carbono (MATARREDONA et al., 2003) que estão em solução, levando à diminuição da tensão interfacial MWNT-água (DONG et al., 2011). As moléculas de SDS podem orientar-se perpendicularmente às paredes do nanotubo e formar filmes (RICHARD, 2003), sendo necessário uma maior concentração de surfactante em solução para a formação das micelas (MATARREDONA et al., 2003; RAUSH; ZHUANG; MÄDER, 2010).

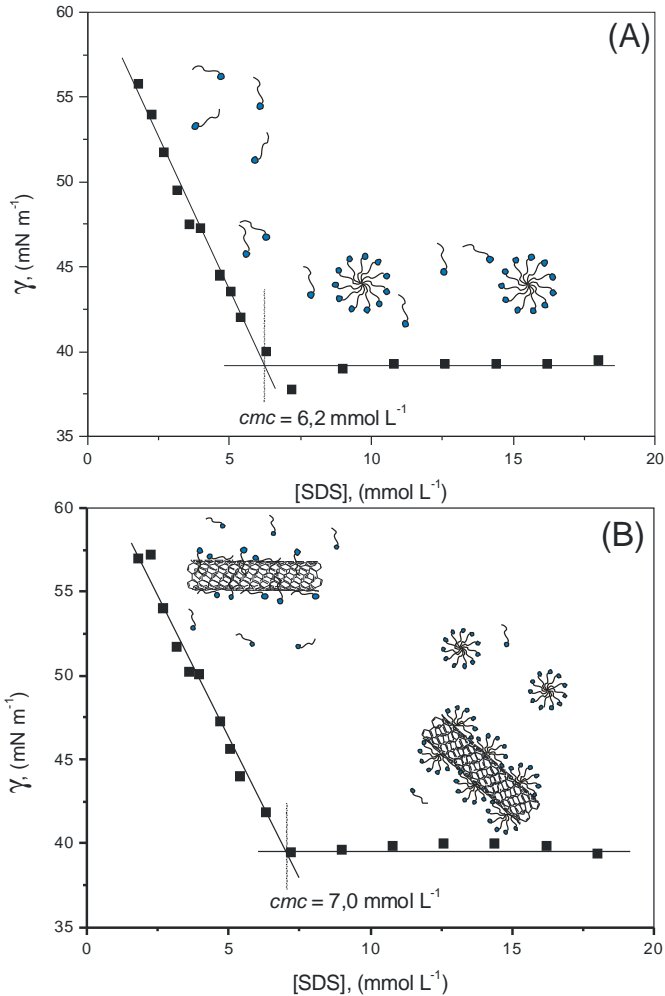


Figura 1. Tensão superficial vs. concentração de SDS na ausência (A) e na presença (B) de $0,20 \text{ mg mL}^{-1}$ de MWNT em solução aquosa.

A determinação das tensões superficiais em função da concentração de surfactante permite determinar além da cmc a concentração em excesso na superfície (Γ_{max}), pela equação de adsorção de Gibbs (Equação 1), (GODDARD, 2002) e a área mínima por molécula de surfactante, A_{min} , na interface ar/solvente pela Equação 2 (SHAW, 1975).

$$\gamma = -\Gamma_{\max} RT \ln C \quad (1)$$

$$A_{\min} = \frac{1}{\Gamma_{\max} N_A} \quad (2)$$

onde, R é a constante dos gases, N_A é o Número de Avogadro, γ é o valor da tensão superficial e C é a concentração de surfactante na solução. Através destas equações pode-se determinar os parâmetros de adsorção interfacial do SDS puro ($\Gamma_{\max} = 5,45 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$, a $A_{\min} = 30,5 \text{ \AA}^2 \text{ molécula}^{-1}$), assim como para o sistema MWNTs-SDS ($\Gamma_{\max} = 5,95 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$, a $A_{\min} = 27,9 \text{ \AA}^2 \text{ molécula}^{-1}$). A presença de MWNT faz com que a área ocupada por molécula tenha uma diminuição comparada ao SDS puro, isto é uma evidência de que há um melhor empacotamento de moléculas de surfactante na superfície quando o nanotubo de carbono está presente na solução.

3.1.2 Condutividade

Medidas de condutividade elétrica também são utilizadas para acompanhar o processo de associação micelar e interação surfactante–polímero. (ZANETTE; FRESCURA, 1999; ZANETTE et al., 2006; FELIPPE et al., 2011). A Figura 2 mostra o perfil da condutividade específica (em escala relativa) vs. concentração de SDS na ausência e na presença de $0,20 \text{ mg mL}^{-1}$ de MWNT em solução aquosa. Observa-se que com o aumento na concentração de SDS, a condutividade específica também aumenta linearmente, até o ponto de descontinuidade na curva, onde se encontra a *cmc* em $7,8 \text{ mmol L}^{-1}$. Com adição de mais SDS, a condutividade específica continua aumentando mais em uma taxa de variação menor do que aquela apresentada antes da *cmc*. Na presença de $0,20 \text{ mg mL}^{-1}$ de MWNT o perfil da curva é similar, mas com o ponto de descontinuidade em uma concentração maior do que para o SDS puro, com uma *cmc* em $8,3 \text{ mmol L}^{-1}$. A presença de nanotubo de carbono no sistema aumenta a *cmc* do SDS, este aumento também foi observado por tensão superficial.

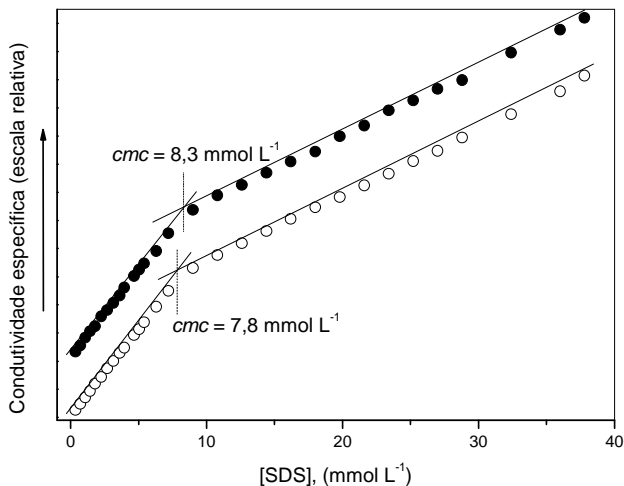


Figura 2. Condutividade específica (em escala relativa) vs. concentração de SDS na ausência (○) e na presença (●) de 0,20 mg mL⁻¹ de MWNT em solução aquosa.

3.2 Sistema MWNT + Tween 80

3.2.1 Tensão superficial

O perfil de tensão superficial vs. concentração de Tween 80 na ausência (A) e na presença de 0,20 mg mL⁻¹ de MWNT (B) em solução aquosa são apresentados na Figura 3. O valor encontrado para a *cmc* do Tween 80 foi de 0,012 mmol L⁻¹, coerente com a faixa de valor (*cmc* = 0,007 – 0,012 mmol L⁻¹) descrito na literatura (MAIRE; CHAMPEIL; MOLLER, 2000). Com o nanotubo de carbono presente na solução, aumenta em mais de 8 vezes o valor da *cmc* que foi determinado em 0,10 mmol L⁻¹. O efeito da interação do Tween 80 na superfície do nanotubo de carbono é mais intenso do que o visto com o SDS. Por ser um surfactante sem carga, não apresenta a repulsão na parte hidrofílica, como é o caso do SDS. Desta forma mais moléculas de surfactante interagem na superfície da parede do nanotubo. A eficiência da adsorção na superfície do nanotubo e conseqüentemente o poder de dispersão dos surfactantes são intensamente afetadas pelo comprimento da cadeia hidrofóbica. Caudas maiores significam maior volume espacial e impedimento estérico, promovendo forças repulsivas entre os nanotubos (RASTOGI et al., 2008), fato este evidenciado na dispersão de MWNT–Tween 80 obtida neste estudo.

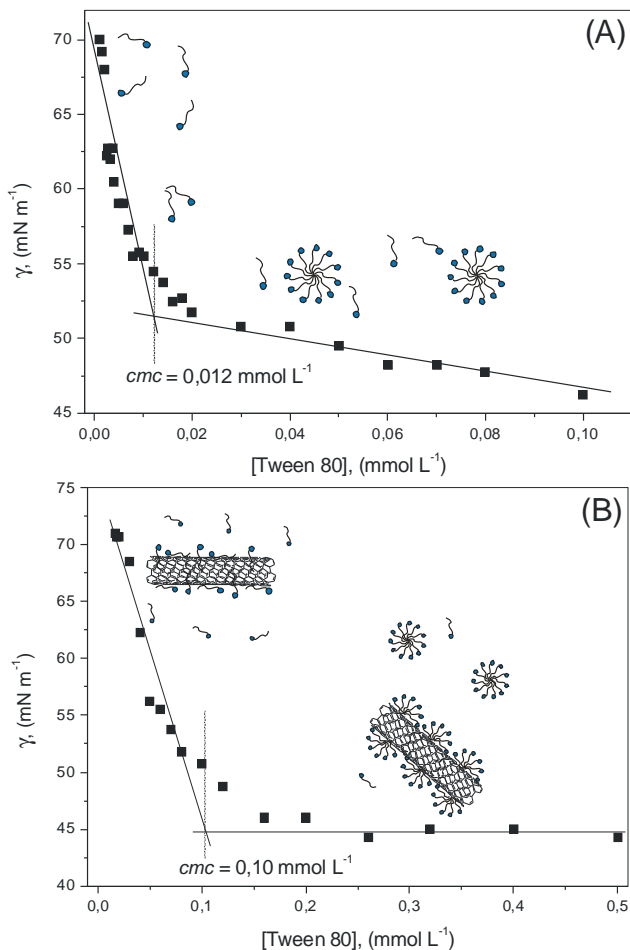


Figura 3. Tensão superficial vs. concentração de Tween 80 na ausência (A) e na presença (B) de $0,20 \text{ mg mL}^{-1}$ de MWNT em solução aquosa.

Foram calculados os parâmetros de adsorção interfacial para o Tween 80 puro e na presença de MWNT, através das Equações 1 e 2, bem como para o SDS puro e na presença de MWNT. Para o Tween 80 puro a concentração em excesso na superfície $\Gamma_{\text{max}} = 1,70 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$, próximo ao encontrado por Ruiz-Peña e colaboradores (2010) e a $A_{\text{min}} = 97,30 \text{ \AA}^2 \text{ molécula}^{-1}$ (CANTO et al., 2010). A presença de $0,2 \text{ mg mL}^{-1}$ de MWNT alterou bastante o sistema, obtendo-se o valor de $\Gamma_{\text{max}} = 3,64 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$, conseqüentemente a área mínima por molécula

diminuiu à metade, $A_{\min}=45,6 \text{ \AA}^2 \text{ molécula}^{-1}$. Neste sistema a presença de MWNT teve maior influência na adsorção interfacial do que no sistema MWNT–SDS, a área ocupada por molécula tem uma diminuição mais de 50% comparada com o Tween 80 puro, evidenciando um melhor empacotamento de moléculas de Tween 80 na interface líquido-ar.

3.2.2 Fluorescência

A técnica de fluorescência utilizando pireno como sonda tem sido amplamente utilizada para monitorar a formação de agregados e determinar a concentração micelar crítica (*cmc*) de surfactantes (EISING et al., 2008) e a concentração de agregação crítica (*cac*) de complexos formados por polímeros-surfactante (ZANETTE et al., 2006; FELIPPE et al., 2007; FELIPPE et al., 2011). No entanto, esta técnica pode interferir na obtenção de valores de *cmc* e *cac*, pela possível perturbação da estrutura micelar, decorrente da baixa solubilidade do pireno, formando agregados pré-micelares (GOUIN; ZHU, 1998; ZANETTE et al., 2006). A Figura 4 mostra o perfil da razão de I_1/I_3 vs. concentração de Tween 80 na ausência e na presença de $0,02 \text{ mg mL}^{-1}$ de MWNT. Os valores de *cmc* foram obtidos no final do primeiro platô do perfil de I_1/I_3 vs. [Tween80].²¹ De acordo com esta metodologia, o valor de *cmc* para o Tween 80 foi de $0,004 \text{ mmol L}^{-1}$, menor do que a encontrada na literatura,²⁸ uma explicação é que o pireno possa ter induzido a formação da micela de Tween 80.

A presença de MWNT na solução de Tween 80 apresentou um ambiente muito apolar, em baixas concentrações do surfactante a razão I_1/I_3 é de 1,11. Apesar do meio em que se encontra o pireno ser muito apolar, não afetou o perfil da curva de fluorescência, o valor encontrado da *cmc* na presença de MWNT foi de $0,035 \text{ mmol L}^{-1}$, quase 10 vezes maior do que a *cmc* do Tween 80 puro encontrado pelo mesmo método.

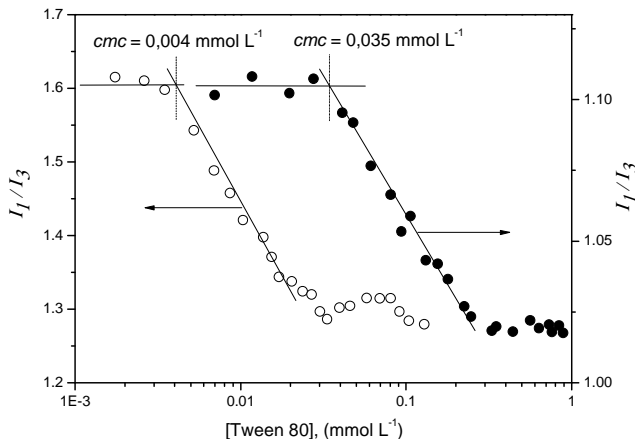


Figura 4. I_1/I_3 vs. concentração de Tween 80 na ausência (○) e na presença (●) de $0,20 \text{ mg mL}^{-1}$ de MWNT em solução aquosa contendo $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de pireno.

3.3 Espectroscopia UV-Vis

A fim de determinar a razão ideal MWNT–surfactante para cada surfactante, o experimento foi realizado variando as concentrações de surfactante enquanto a concentração de nanotubo de carbono foi mantida constante. As dispersões contendo MWNT–SDS, MWNT–Tween 80 foram acompanhadas por espectroscopia UV–Vis em um comprimento de onda fixo de 260 nm (YU et al., 2007). As dispersões de nanotubo de carbono foram feitas utilizando uma concentração fixa de $0,20 \text{ mg mL}^{-1}$ de MWNT, enquanto a concentração de SDS variou de $0,36$ a $45,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e de Tween 80 variou de $1,0 \times 10^{-3}$ a $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$.

A Figura 5 mostra a absorvância em 260 nm em função da concentração de SDS. Em baixas concentrações de surfactante, até $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$, observa-se uma intensidade de absorvância baixa ($Abs \sim 0,1$), devido a pouca dispersão dos MWNTs. A partir desta concentração, há um aumento na absorvância, até que a partir de $11,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de SDS uma boa dispersão dos MWNTs na solução é observada, sendo que acima desta concentração a absorvância permanece na faixa de $0,7 - 0,9$. Nas concentrações de SDS em que a absorvância apresenta um patamar, ou seja, apresenta uma boa dispersão do MWNT, os valores são próximos dos valores de *cmc* encontrados pelas técnicas de tensiometria e condutivimetria para o sistema MWNT–SDS.

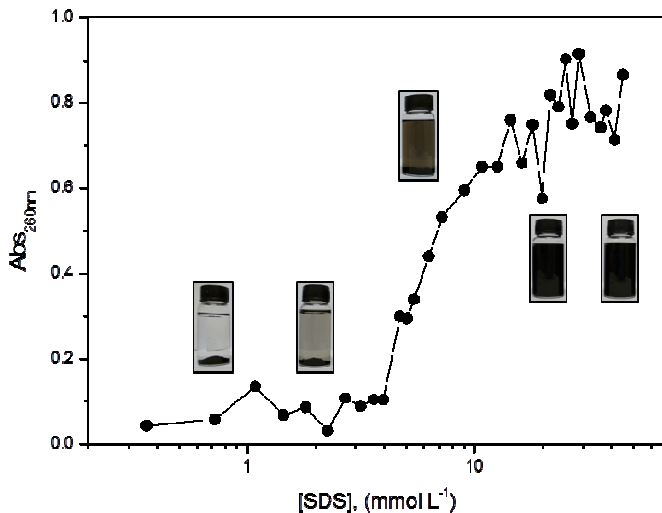


Figura 5. Absorbância em 260 nm vs. concentração de SDS na presença de 0,20 mg mL⁻¹ de MWNT.

O perfil de absorvância em função da concentração de Tween 80 é apresentado na Figura 6. O aumento da concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ até $0,03 \text{ mmol L}^{-1}$ de Tween 80 não apresentou uma boa dispersão dos MWNTs, nesta faixa de concentração a absorvância manteve-se constante em $\sim 0,1$. Enquanto a concentração $0,04 \text{ mmol L}^{-1}$ de Tween 80 apresentou absorvância de 0,55. Após atingir esta concentração, a absorvância manteve-se constante na faixa de 0,50 a 0,60.

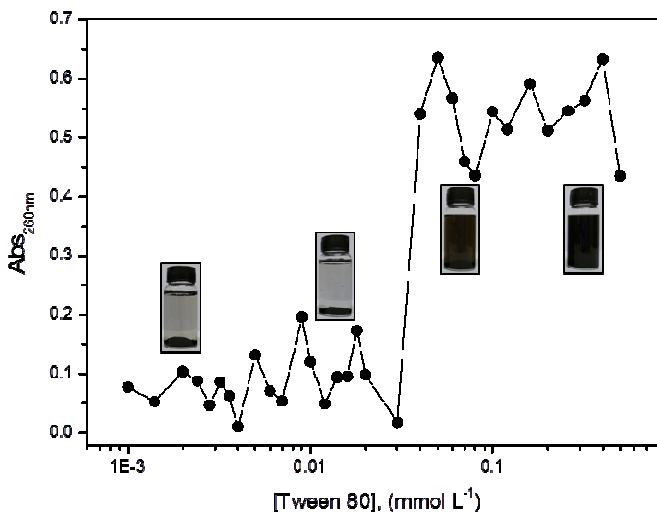


Figura 6. Absorbância em 260 nm vs. concentração de Tween 80 na presença de 0,20 mg mL⁻¹ de MWNT.

De acordo com as Figuras 5 e 6, a razão ideal MWNT-surfactante foi 1:41 para o SDS e 1:3 para o Tween 80. Rastogi e colaboradores (2008) reportaram uma dispersão estável de MWNT não funcionalizados com uma razão de 1:520 e 1:400 para SDS e Tween 80, respectivamente. Enquanto Jiang, Gao e Sun (2003) encontraram a razão de 1:4 para o SDS, sendo que os CNTs utilizados foram previamente submetidos a tratamento ácido. Yu e colaboradores (2007) alcançaram uma dispersão ideal de 1:1,5 no sistema MWNT–SDS. Existe uma discrepância relativamente grande nas concentrações de equilíbrio ideais das dispersões, que pode ser explicada devido a influência da superfície e do comprimento dos nanotubos de carbono. Adicionalmente, a presença de grupos ácidos na superfície, os quais são comumente introduzidos durante a purificação dos nanotubos, poderiam aumentar a hidrofiliicidade e melhorar a estabilidade da dispersão (BYSTRZEJEWSKI et al., 2010). De acordo com as razões ideais obtidas no presente estudo, o Tween 80 foi considerado o melhor surfactante para a dispersão dos nanotubos de carbono comparado ao SDS.

4 CONCLUSÃO

Dispersões de nanotubos de carbono em soluções aquosas de surfactantes (aniônico e não iônico) foram estudadas. Os estudos focaram a interação dos surfactantes com os MWNTs, demonstrando que a presença do nanotubo nos sistemas influenciou a concentração micelar crítica dos surfactantes, para ambos a *cmc* deslocou-se para valores maiores, sendo que para o Tween 80 este aumento foi mais acentuado.

Foram encontradas excelentes dispersões de MWNT em soluções aquosas de surfactantes, nas razões de 1:41 e 1:3 para o SDS e Tween 80, respectivamente. Desta forma, conhecendo estas razões pode-se utilizar apenas a concentração de surfactante necessária para recobrir a superfície do nanotubo, evitando o uso de concentrações maiores, que poderiam restringir a utilização destas suspensões, além de aumentar o custo do processo.

REFERÊNCIAS

IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56–58, 1991.

Baughman, R.H.; Zakhidov, A.A.; de Heer, W.A. Carbon nanotubes – the route toward applications. **Science**, v. 279, n. 5582, p. 787-792, 2002.

SAHOO, N. G.; RANA, S.; CHO, J. W.; Li, L.; CHAN, S. H. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubos. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 837-867, 2010.

CHEN, W.; TAO, X.; XUE, P.; CHENG, X. Enhanced mechanical properties and morphological characterizations of poly(vinyl alcohol)–carbon nanotube composite films. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 1404-1409, 2005.

LISUNOVA, M. O.; LEOVKA, N. I.; MELEZHYK, O. V.; BOIKO, Y. P. Stability of the aqueous suspensions of nanotubos in the presence of nonionic surfactant. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 299, p. 740-746, 2006.

HAM, H. T.; CHOI, Y. S.; CHUNG, I. J. An explanation of dispersion states of single-walled carbon nanotubos in solvents and aqueous surfactant solutions using solubility parameters. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, p. 216-223, 2005.

JIANG, L.; GAO, L.; SUN, J. Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubos. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 260, p. 89-94, 2003.

RASTOGI, R.; KAUSHAL, R.; TRIPATHI, S. K.; SHARMA, A. L.; KAUR, I.; BHARADWAJ, L. M. Comparative study of carbon nanotubo dispersion using surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 328, p. 421-428, 2008.

MADNI, I.; HWANG, C.-Y.; PARK, S.-D.; CHOA, Y.-H.; KIM, H.-T. Mixed surfactant system for stable suspension of multiwalled carbon nanotubes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 358, p. 101-107, 2010.

BYSTRZEJEWSKI, M.; HUCZKO, A.; LANGE, H.; GEMMING, T.; BÜCHNER, B.; RÜMMELI, M. H. Dispersion and diameter separation of multi-wall carbon nanotubos in aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 345, p. 138-142, 2010.

YUREKLI, K.; MITCHELL, C. A.; KRISHNAMOORTI, R. Small-angle neutron scattering from surfactant-assisted aqueous dispersions of carbon nanotubos. **Journal of American Chemical Society**, v. 126, p. 9902-9903, 2004.

YU, J.; GROSSIORD, N.; KONING, C. E.; LOOS, J. Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubos in aqueous surfactant solution. **Carbon**, v. 45, p. 618-623, 2007.

ANGELIKOPOULOS, P.; GROMOV, A.; LEEN, A.; NERUSHEV, O.; BOCK, H.; CAMPBELL, E. E. B. Dispersing individual single-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solutions below the cmc. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 2-9, 2010.

RAUSCH, J.; ZHUANG, R.-C.; MÄDER, E. Surfactant assisted dispersion of functionalized multi-walled carbon nanotubos in aqueous media. **Composites: Part A**, v. 41, p. 1038-1046, 2010.

WHITSITT, E. A.; BARRON, A. R. Silica coated single walled carbon nanotubos. **Nano Letters**, v. 3, p. 775-778, 2003.

HAN, Z.; ZHANG, F.; LIN, D.; XING, B. Clay minerals affect the stability of surfactant-facilitated carbon nanotube suspensions. **Environmental Science and Technology**, v. 42, p. 6869-6875, 2008.

BAI, Y.; LIN, D.; WU, F.; WANG, Z.; XING, B. Adsorption of triton-X-series surfactants and its role in stabilizing multi-walled carbon nanotubo suspensions. **Chemosphere**, v. 79, p. 362-367, 2010.

VAISMAN, L.; WAGNER, H. D.; MAROM, G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 128-130, p. 37-46, 2006.

SHAW, D. J., **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. 4. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992.

GROSSIORD, N.; VAN DER SCHOOT, P.; MEULDIJK, J.; KONING, C. E. Determination of the Surface Coverage of Exfoliated Carbon Nanotubes by Surfactant Molecules in Aqueous Solution. **Langmuir**, v. 23, p. 3646-3653, 2007.

ZANETTE, D.; FELIPPE, A. C.; SCHWEITZER, B.; DAL BÓ, A.; LOPES, A. The absence of cooperative binding in mixtures of sodium cholate and poly(ethylene oxide) as indicated by surface tension, steady-state fluorescence and electrical conductivity measurements. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 279, p. 87-95, 2006.

MATARREDONA, O.; RHOADS, H.; LI, Z.; HARWELL, J. H.; BALZANO, L.; RESASCO, D. E. Dispersion of single-walled carbon nanotubes in aqueous solution of anionic surfactant NaDDBS. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 13357-13367, 2003.

DONG, B.; SU, Y.; LIU, Y.; YUAN, J.; XU, J.; ZHENG, L. Dispersion of carbon nanotubes by carbazole-tailed amphiphilic imidazolium ionic liquids in aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 356, p. 190-195, 2011.

RICHARD, C.; BALAVOINE, F.; SCHULTZ, P.; EBBESEN, T. W.; MIOSKOWSKI, C. Supramolecular self-assembly of lipid derivatives on carbon nanotubes. **Science**, v. 300, p. 775-778, 2003.

GODDARD, E. D. J. Polymer/surfactant interaction: interfacial aspects. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 256, p. 228-235, 2002.

FELIPPE, A. C.; BELLETTINI, I. C.; EISING, R.; MINATTI, E.; GIACOMELLI, F. C. Supramolecular complexes formed by the association of poly(ethyleneimine) (PEI), sodium cholate (NaC) and sodium dodecyl sulfate (SDS). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p. 1539- 1548, 2011.

ZANETTE, D.; FRESCURA, V. L. A. Ideal mixing of polymer-surfactant complexes of polyethylene oxide and sodium dodecyl sulfate plus sodium dodecanoate. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 213, p. 379-385, 1999.

LE MAIRE, M.; CHAMPEIL, P.; MØLLER, J. V. Interaction of membrane proteins and lipids with solubilizing detergents. **Biochimica et biophysica Acta**, v. 1508, p. 86-111, 2000.

RUIZ-PEÑA, M.; OROPESA-NUÑEZ, R.; PONS, T.; LOURO, S. R. W.; PÉREZ-GRAMATGES, A. Physico-chemical studies of molecular interactions between non-ionic surfactants and bovine serum albumin. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 75, p. 282-289, 2010.

CANTO, G. S. D.; TRETER, J.; YANG, S.; BORRÉ, G. L.; PEIXOTO, M. P. G.; ORTEGA, G. G. Evaluation of foam properties of saponin from *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. (Aquifoliaceae) fruits. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 46, p. 237-243, 2010.

EISING, R.; MORÉS, S.; BELLETTINI, I. C.; FELIPPE, A. C.; DALBÓ, A. G.; ZANETTE, D. Mixed micelles formation between bile salt sodium cholate and the anionic surfactant sodium dodecanoate. **Química Nova**, v. 31, p. 2065-2070, 2008.

FELIPPE, A. C.; SCHWEITZER, B.; DAL BÓ, A. G.; EISING, R.; MINATTI, E.; ZANETTE, D. Self-association of sodium cholate with poly(ethylene oxide) cooperatively induced by sodium dodecyl sulfate. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 294, p. 247-253, 2007.

GOUIN, S.; ZHU, X. X. Fluorescence and NMR studies of the effect of a bile acid dimer on the micellization of bile salts. **Langmuir**, v. 14, p. 4025-4029, 1998.

CAPÍTULO 3

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES NANOESTRUTURADOS DE METILCELOSE REFORÇADOS COM MONTMORILONITA E NANOTUBOS DE CARBONO

RESUMO

Foram desenvolvidos filmes nanoestruturados de metilcelulose (MC) reforçados com diferentes proporções de montmorilonita (MMT) e das dispersões MWNTs-surfactante, através da técnica de evaporação do solvente, com o propósito de avaliar as propriedades físicas do material. A caracterização destes nanocompósitos englobou ensaios de tração, análise dinâmico-mecânica (DMA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios-X (DRX), solubilidade, análise colorimétrica e transparência. Os ensaios de tração e as análises dinâmico-mecânicas permitiram observar que os filmes de MC + MMT 3% apresentaram os maiores valores de tensão máxima, módulo de Young e módulo elástico, enquanto os filmes com adição de dodecil sulfato de sódio (SDS) tiveram a maior elongação máxima e maior valor de $\tan \delta$. A DRX confirmou os picos característicos da MC, MMT e nanotubos de carbono multicamadas (MWNTs), bem como confirmou que os MWNTs estavam homoganeamente dispersos na matriz de MC. A MEV permitiu observar que houve diferenças morfológicas nos filmes adicionados de nanopreenchedores e surfactantes, principalmente nas superfícies. Todos os filmes foram 100% solúveis em solução aquosa. Em relação à análise colorimétrica e a transparência, a mudança mais significativa foi que a variação de cor em relação ao policloreto de vinila (PVC) e a transmitância apresentaram um decréscimo em seus valores, devido à incorporação dos MWNTs.

Palavras-chaves: Metilcelulose, Montmorilonita, MWNTs, Propriedades mecânicas.

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF METHYLCELLULOSE NANOSTRUCTURED FILMS REINFORCED WITH MONTMORILLONITE AND CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

Methylcellulose (MC) films were developed with different ratios of montmorillonite (MMT) and multi-wall carbon nanotubes (MWNTs)-surfactant dispersions by casting technique in order to evaluate the mechanical properties of the material. The characterization of these nanocomposites encompassed tensile tests, dynamic mechanical analysis, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), solubility, transparency and colorimetric analysis. The tensile tests and dynamic mechanical analyzes allowed to observe that the films of MC + 3% MMT showed the highest values of tensile strength, Young's modulus and storage modulus, while the films with the addition of sodium dodecyl sulfate (SDS) had a highest elongation and highest maximum value of $\tan \delta$. The XRD confirmed the characteristic peaks of MC, MMT and MWNTs and that the MWNTs were homogeneously dispersed in the matrix MC. The SEM indicated that there were morphological differences in the films added with nanofillers and surfactants, especially on surfaces. All films were 100% soluble in aqueous solution. In relation to colorimetric analysis and transparency, the most significant change was that the color variation and transmittance showed a decrease in their values due to the incorporation of MWNTs.

Keywords: Methylcellulose, Montmorillonite, MWNTs, Mechanical properties.

1 INTRODUÇÃO

Polímeros obtidos a partir de fontes naturais, geralmente biodegradáveis sob condições ambientais, podem ser uma solução viável para eliminação dos resíduos de materiais plásticos de embalagem de alimentos e, por esta razão, tem sido extensivamente estudados ao longo dos últimos anos (SOTHORNVIT; PITAK, 2007; LAVORGNA et al., 2010).

A metilcelulose (MC) é um biopolímero biodegradável obtido através da modificação da celulose pelo tratamento com solução de hidróxido de sódio (NaOH). A celulose é o polissacarídeo mais abundante na natureza e é o principal constituinte da maioria das plantas (BOBBIO; BOBBIO, 2001; MURRAY, 2005). Visto a sua característica biodegradável, não tóxica, não dispendiosa, biocompatível, hidrofílica, gelificante e propriedades reológicas, a metilcelulose tem sido utilizada amplamente na produção de filmes por ser a menos hidrofílica dos derivados de celulose (RIMDUSIT et al., 2008; FONTES, 2009; MAMANI, 2009; BISSESSUR, 2010; HASSAN et al., 2011; DHAR; AKHLAGHI; SCULLY; TAM, 2012).

No entanto, as propriedades mecânicas dos filmes a base de polissacarídeos naturais não são boas o suficiente para atender a ampla gama de aplicações. O desenvolvimento de nanocompósitos com a incorporação de nanopreenchedores inorgânicos representa uma forma econômica e rápida de se obter um material com propriedades diferentes daquelas apresentadas pelos polímeros puros (WANG et al., 2005; ROTTA, 2008; FONTES, 2009; LIU; CHENG; CHANG, 2009).

Muitos tipos de nanopreenchedores podem ser utilizados em nanocompósitos, dependendo da aplicação. A montmorilonita (MMT) está entre os silicatos lamelares mais usados por ser ambientalmente correta, atóxica, química e termicamente estável e estar prontamente disponível em grandes quantidades a custo relativamente baixo (TJONG, 2006; MARTUCCI; VAZQUEZ; RUSECKAITE, 2007). Esta nanoargila tem sido aplicada com sucesso em numerosos sistemas nanocompósitos (PARK et al., 2003; CYRAS et al., 2008; PAUL; ROBESON, 2008; SCHLEMMER; ANGÉLICA; SALES, 2010).

Além das nanoargilas, os nanotubos de carbono (CNTs) são nanopreenchedores promissores na preparação de nanocompósitos poliméricos (WANG et al., 2005; TJONG, 2006; AZEREDO, 2009; LIU; CHEN; CHANG, 2009; SAHOO et al., 2010). Os CNTs exibem excelentes propriedades mecânica, elétrica, magnética e térmica, diâmetro de escala nanométrica, bem como razão de aspecto alta (razão

comprimento/diâmetro) (~1000) em comparação com os silicatos lamelares (~200), que os tornam um elemento ideal de reforço para compósitos de polímeros (CHEN et al., 2005; SAHOO et al., 2010).

O objetivo deste estudo foi preparar e caracterizar filmes nanoestruturados de metilcelulose reforçados com nanoargila hidrofílica (montmorilonita) e nanotubos de carbono multicamadas (MWNTs) em diferentes proporções, com o propósito de avaliar as alterações nas propriedades físicas do material.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

A metilcelulose (MC) utilizada foi obtida da Sigma-Aldrich (cód M0512) e possuía peso molecular $88,000 \text{ g.mol}^{-1}$. A montmorilonita sódica (MMT) foi doada pelo laboratório POLIMAT/QMC-UFSC. Os nanotubos de carbono multicamadas (MWNTs) utilizados foram obtidos da Sigma-Aldrich (cód 724769) com pureza $>95\%$, diâmetro de 6-9 nm e comprimento de 5 μm . O dodecil sulfato de sódio (SDS) e o mono-oleato de sorbitan (Tween 80) tiveram procedência da Sigma-Aldrich, com pureza de 99%. Todos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia.

2.2 Preparação dos nanocompósitos

A solução de metilcelulose 2% (p/p) foi preparada dissolvendo o polímero em água destilada. A solução permaneceu em agitação magnética constante durante um período de 48 horas à temperatura ambiente, para completa solubilização do polímero. Para a preparação da dispersão da nanoargila ($6,0 \text{ mg.mL}^{-1}$), a MMT foi primeiramente intumescida em água destilada, onde permaneceu em repouso por 5 dias. Após o intumescimento, a solução foi submetida à agitação mecânica com homogeneizador ULTRA-TURRAX (IKA T25 digital) à 7000 rpm por 12 minutos, seguido de banho ultrasonico por duas horas (MaxiClean, 20 Hz, modelo 1650A).

Para as soluções dos MWNTs-surfactantes ($6,0 \text{ mg.mL}^{-1}$), primeiramente os MWNTs passaram por um tamis de abertura de 200 *mesh*, com o intuito de evitar a presença de aglomerados nas dispersões. Adicionou-se em água destilada a proporção mínima necessária do surfactante para alcançar uma dispersão efetiva, 1:41 e 1:3 para o SDS e Tween 80, respectivamente. A solução aquosa do surfactante foi adicionada ao MWNT e a mesma foi homogeneizada em homogeneizador ULTRA-TURRAX (IKA T25 digital) à 5000 rpm por 10 minutos, seguido de sonicação por 5 minutos (Sonics Vibracell, 500W, 36%, 20 Hz) e banho ultrasonico por duas horas (MaxiClean, 20 Hz, modelo 1650A).

Os filmes foram preparados misturando-se alíquotas das dispersões de MMT e das soluções dos MWNTs-surfactantes a solução de MC 2% e então agitadas continuamente por agitação magnética por 6 horas, seguida de sonicação por 20 minutos para remoção de bolhas de

ar. Estas soluções foram espalhadas e moldadas em placas de Petri de poliestireno. As placas foram armazenadas em uma capela, a temperatura ambiente, até a completa evaporação do solvente. Os filmes obtidos foram armazenados em dessecador UR 0%.

2.3 Medidas e caracterização

2.3.1 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes foram determinadas através do método de tração, utilizando um texturomêtro *Stable Micro System* (TA XT Plus, Inglaterra) controlado pelo software *Exponent Stable Micro System*, com célula de carga de 50 kgf. As propriedades determinadas foram tensão máxima (TS), alongação máxima (E) e módulo de elasticidade (módulo de Young, MY) dos filmes. O método ASTM D882-95a (*Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*) compreende a determinação de propriedades de tensão ou tração de plásticos em forma de folhas delgadas, incluindo filmes (com menos de 1,0 mm de espessura).

Foram efetuadas 12 repetições de cada amostra, de dimensões: 100 mm de comprimento e 25 mm de largura. A espessura dos filmes foi medida com o auxílio de um micrômetro de mão eletrônico (*DIGIMESS, 110.284*) com divisões de 0,01 mm e capacidade de leitura de 0 – 25 mm. As medidas de espessura utilizadas foram uma média de 3 medidas tomadas aleatoriamente. A separação inicial das garras e sua velocidade de afastamento foram de 50 e 25 mm.min⁻¹, respectivamente.

2.3.2 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As propriedades visco-elásticas dos filmes foram caracterizadas pela análise dinâmico-mecânica usando o equipamento DMA Q800 (TA Instruments, New Castle, Del., EUA). As análises foram realizadas, em duplicata, no modo de varredura de frequência (0,1 a 10 Hz), com temperatura constante de 30°C, amplitude de deformação de 0,5% e fluxo de ar.

Amostras retangulares de aproximadamente 19 mm x 5 mm foram submetidas a uma análise de tração oscilatória (tensão sinusoidal aplicada), obtendo o módulo elástico (G'), o módulo viscoso (G'') e o ângulo de fase ($\tan \delta = G''/G'$) em função da frequência.

2.3.3 Difração de raios X (DRX)

As análises por difratometria de raios X foram realizadas em um difratômetro PANalytical, modelo X'PERT MPD-PRO, com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) filtrado com níquel (Ni). Através da lei de Bragg, ($n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$), onde n corresponde à ordem de difração (no caso, vale 1), λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente (1,5418 \AA), θ corresponde ao ângulo de difração foi determinado o valor "d", o qual representa o espaço interplanar do cristal, isto é, a distância entre suas camadas atômicas.

2.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) (modelo Philips XL 30). As amostras para análise por MEV foram fraturadas em nitrogênio líquido, com o objetivo de evitar a mobilidade das cadeias poliméricas, o que poderia distorcer as estruturas da superfície de fratura. Antes das análises, as amostras foram fixadas em um suporte metálico e recobertas com uma fina camada de ouro, utilizando o metalizador *diode Sputtering*.

2.3.5 Solubilidade em água

A solubilidade em água dos filmes foi realizada em triplicata e determinada segundo o método proposto por Garcia e colaboradores (2004). Foram utilizadas amostras na forma de retângulo 6 cm². As amostras foram previamente estocadas em dessecador (0% UR) por 7 dias. Em seguida, foram imersas em 80 mL de água destilada. O sistema foi agitado lenta e continuamente por uma hora a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). Após este período, as amostras foram armazenadas em estufa, a 60°C, até peso constante, para se determinar a massa seca final (m_f). A solubilidade foi expressa em termos de massa solubilizada (MS), de acordo com a equação:

$$\% MS = \frac{(massa_{inicial} - massa_{final})}{massa_{inicial}} \times 100$$

2.3.6 Análise colorimétrica

Os parâmetros de cor dos filmes nanoestruturados foram determinados através de um colorímetro Minolta CR 400 (Japão). Amostras retangulares de 25 x 25 mm foram utilizadas para determinar os parâmetros de cor L^* (luminosidade), a^* (vermelho-verde) e b^* (amarelo – azul) pela escala CIELab. Uma placa de porcelana branca foi tomada como padrão. Além do padrão, os filmes foram comparados com uma amostra de policloreto de vinila (PVC) transparente (Royal Pack[®]) e com um polietileno de baixa densidade (PEBD) (Royal Pack[®]). Os testes foram feitos em triplicata e a variação de cor foi dada segundo a equação abaixo.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

Onde: $\Delta L^* = L^* - L_0^*$

$$\Delta a^* = a^* - a_0^*$$

$\Delta b^* = b^* - b_0^*$, sendo L_0^* , a_0^* e b_0^* os valores de cor do padrão (placa branca), do PVC e do PEBD, cujos respectivos valores estão listados na Tabela 1 e L^* , a^* e b^* os valores de cor das amostras.

Tabela 1 - Valores de L_0^* , a_0^* e b_0^* para os padrões: placa branca, PVC e PEBD.

	L_0^*	a_0^*	b_0^*
Disco branco	97,2	0,09	2,01
PVC	43,18	-0,35	0,65
PEBD	45,93	-0,22	0,82

2.3.7 Transparência

Tiras de filmes cortadas de forma retangular (0,7 x 1,5 cm) foram colocadas em uma cubeta de quartzo de espectrofotometria. A transparência relativa dos filmes foi medida em um espectrofotômetro (HITACHI, modelo U-1800) e quantificada pela % de transmitância a 210 e 500 nm, enquanto a cubeta vazia foi utilizada como controle, de acordo com o método proposto por Tang e colaboradores (2005) e adaptado por Rotta e colaboradores (2009).

2.3.8 Análise estatística

O software *Statística* foi utilizado para a análise estatística das médias da tensão máxima, módulo de Young, alongação na ruptura e transparência. Análise de variância (ANOVA) e o teste de Duncan foram aplicados para comparação das médias. O nível de significância foi $p < 0,05$.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de ensaios de tração foram realizadas a fim de caracterizar e investigar o comportamento de filmes nanocompósitos. As curvas de tensão e alongação para os filmes de MC e os nanocompósitos estão apresentadas na Figura 1.

Os resultados da tensão máxima dos filmes são apresentados na Tabela 2. Os valores atingiram um máximo de $66,27 \pm 5,80$ MPa para o filme de MC + MMT 3% e um mínimo de $29,15 \pm 9,53$ MPa para o filme de MC + T80 0,18%. Comparando os filmes de MC + SDS e MC + T80 em relação ao filme de MC pura (Figura 1a), observou-se uma diminuição média na tensão máxima de 23% e 48%, respectivamente. Esta diminuição na tensão máxima demonstra que os surfactantes atuaram como plastificantes nas formulações dos filmes, visto que, a adição de plastificantes leva a uma diminuição das forças intermoleculares ao longo da cadeia polimérica ao qual acarreta um aumento da flexibilidade e conseqüentemente uma diminuição da tensão máxima (LAVORGNA et al., 2010). Os filmes contendo MMT e MWNT dispersos em Tween 80 (Figura 1b) também apresentaram uma diminuição da tensão máxima, no entanto, esta não foi tão pronunciada (aproximadamente 25%), pois a incorporação destes dois nanopreenchedores atuou como reforço mecânico. Enquanto os filmes com MMT e MWNT dispersos em SDS não demonstraram alterações significativas na TS (Figura 1c).

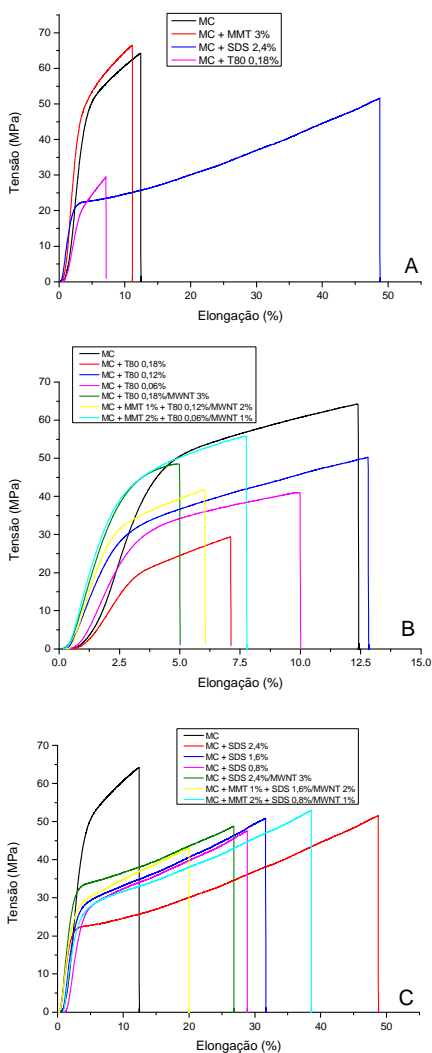


Figura 1 – Curvas típicas de tensão vs. elongação de filmes (A) MC, MC + MMT 3%, MC + SDS 2,4% e MC + T80 0,18%; (B) MC, MC + T80 0,18%, MC + T80 0,12%, MC + T80 0,06%, MC + T80 0,18%/MWNT 3%, MC + MMT 1% + T80 0,12%/MWNT 2% e MC + MMT 2% + T80 0,06%/MWNT 1%; (C) MC, MC + SDS 2,4%, MC + SDS 1,6%, MC + SDS 0,8%, MC + SDS 2,4%/MWNT 3%, MC + MMT 1% + SDS 1,6%/MWNT 2% e MC + MMT 2% + SDS 0,8%/MWNT 1%.

A Tabela 2 contém os valores de alongação máxima para todos os filmes, nesta observa-se que o filme de MC + SDS 2,4% apresentou um valor máximo de $40,56 \pm 9,50$ %, enquanto o filme de MC + T80 0,12% apresentou um valor mínimo de $8,71 \pm 2,11$ %. Todos os filmes com a presença de SDS tiveram maior E%, enquanto os filmes com T80, na presença e na ausência de nanopreenchedores, não demonstraram uma mudança significativa na E% quando comparados ao filme de MC pura.

Tabela 2- Propriedades mecânicas dos filmes de metilcelulose, montmorilonita e nanotubos de carbono multicamadas.

Filme	Tensão máxima (MPa) \pm desvio padrão	Módulo de Young (GPa) \pm desvio padrão	Elongação máxima (%) \pm desvio padrão
MC	$64,26 \pm 4,47^{e,f}$	$2,02 \pm 0,18^{c,d}$	$12,35 \pm 1,83^a$
MC + MMT 3%	$66,27 \pm 5,80^f$	$2,21 \pm 0,13^d$	$12,58 \pm 0,90^a$
MC + SDS 2,4%/MWNT 3%	$48,69 \pm 7,53^{b,c,d,e}$	$1,25 \pm 0,45^{a,b}$	$40,20 \pm 12,87^c$
MC + MMT 1% + SDS 1,6%/MWNT 2%	$43,69 \pm 9,44^{a,b,c,d}$	$1,14 \pm 0,39^a$	$33,02 \pm 9,92^{b,c}$
MC + MMT 2% + SDS 0,8%/MWNT 1%	$52,47 \pm 15,09^{c,d,e,f}$	$1,40 \pm 0,60^{a,b}$	$26,73 \pm 5,98^b$
MC + SDS 2,4%	$50,50 \pm 8,17^{b,c,d,e,f}$	$1,17 \pm 0,30^{a,b}$	$40,56 \pm 9,50^c$
MC + SDS 1,6%	$50,31 \pm 11,10^{b,c,d,e,f}$	$1,16 \pm 0,32^{a,b}$	$31,72 \pm 2,21^{b,c}$
MC + SDS 0,8%	$47,64 \pm 3,24^{b,c,d}$	$1,14 \pm 0,08^a$	$25,47 \pm 2,26^b$
MC + T80 0,18%/MWNT 3%	$47,59 \pm 8,33^{b,c,d}$	$1,47 \pm 0,23^{a,b,c}$	$15,46 \pm 2,02^a$
MC + MMT 1% + T80 0,12%/MWNT 2%	$40,87 \pm 10,24^{a,b,c,d}$	$1,48 \pm 0,44^{a,b,c}$	$10,95 \pm 2,46^a$
MC + MMT 2% + T80 0,06%/MWNT 1%	$55,23 \pm 5,82^{d,e,f}$	$1,76 \pm 0,30^{b,c,d}$	$13,50 \pm 2,01^a$
MC + T80 0,18%	$29,15 \pm 9,53^a$	$1,23 \pm 0,18^{a,b}$	$8,74 \pm 3,59^a$
MC + T80 0,12%	$33,83 \pm 9,65^{a,b}$	$1,28 \pm 0,06^{a,b}$	$8,71 \pm 2,11^a$
MC + T80 0,06%	$36,47 \pm 4,61^{a,b,c}$	$1,28 \pm 0,04^{a,b}$	$11,46 \pm 0,85^a$

Onde: médias seguidas pela mesma letra em uma mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Duncan ao nível de significância de 5%.

A adição de MMT 3% na MC não alterou as propriedades mecânicas do filme de modo significativo (Figura 1a), indicando que não houve a obtenção de uma estrutura completamente esfoliada, isto pode ter ocorrido devido ao modo de preparo da solução de MMT. Huang e colaboradores (2004) obtiveram resultados diferentes para filmes de amido + MMT, pois nestes a adição da nanoargila aumentou a tensão máxima e diminuiu a elongação máxima. Assim como Rao (2007) observou o mesmo efeito em filmes de gelatina incorporado com MMT.

Os filmes de MC + MMT 3% foram os únicos que apresentaram um aumento do módulo de Young, em relação ao de MC pura, indicando que a adição de MMT atuou como reforço mecânico. Para todos os outros filmes o módulo de Young apresentou valores menores quando comparados ao valor encontrado para o filme de MC pura. Os filmes de MC + SDS e MC + T80 diminuíram em média 43% e 37%, respectivamente. Os filmes contendo nanopreenchedores também apresentaram uma diminuição do módulo de Young, sendo que para os filmes de MC + MMT + SDS/MWNT a diminuição média foi 37%, e para os filmes MC + MMT + T80/MWNT a diminuição média foi 22%, em relação ao filme de MC pura. O papel de reforço mecânico que os nanopreenchedores deveriam estar exercendo nos filmes foi mascarado pelo forte poder plastificante dos surfactantes utilizados, dificultando a avaliação de atuação de reforço do MWNT e da MMT nos filmes.

3.2 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As propriedades visco-elásticas dos filmes de MC e dos nanocompósitos variaram sutilmente em função da frequência (0,1 a 10 Hz) por análise dinâmico-mecânica (DMA). A Figura 2 mostra alguns espectros dos módulos viscoso, elástico e $\tan \delta$ em função da frequência oscilatória obtidos dos filmes contendo MC. O filme de MC pura apresentou um módulo elástico de 2677 MPa, coerente com o valor encontrado (2400 MPa) por Rimdusit e colaboradores (2008) que também estudaram biofilmes de MC pura. Os filmes elaborados com MC (Figura 2) apresentaram um módulo elástico maior que o módulo viscoso em toda a faixa de frequência estudada, o qual segundo Thomazine, Carvalho e Sobral (2005) é característico de materiais que

estão na região vítrea, portanto com um comportamento de sólido elástico mais pronunciado. Comportamentos similares para o módulo elástico entre 0,1 e 100 Hz, também foram observados por Paschoalick e colaboradores (2003) e Sobral, Santos e Garcia (2005) para biofilmes de proteína de Tilápiea elaborados por “casting”.

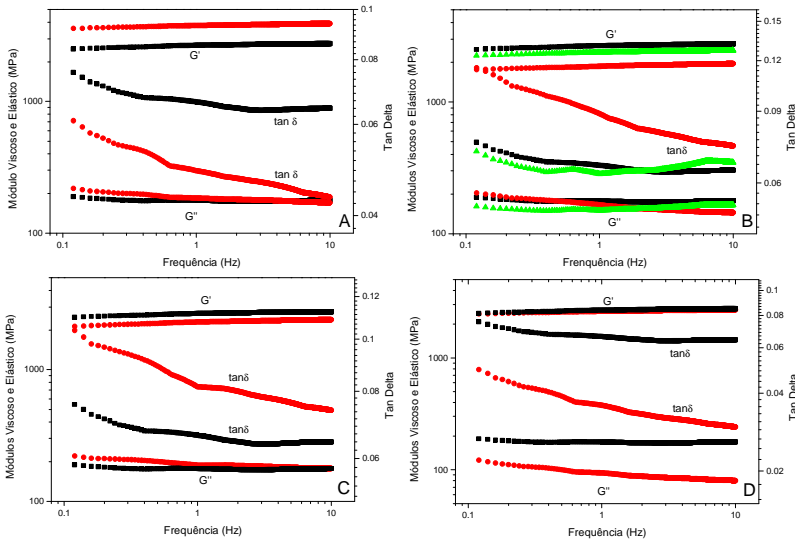


Figura 2 – Espectros de DMA dos módulos viscoso (G''), elástico (G') e ângulo de fase ($\tan \delta$) em função da frequência (Hz) para os filmes (A) MC (■) e MC + MMT 3% (●); (B) MC (■), MC + SDS 2,4%/MWNT 3% (●) e MC + T80 0,18%/MWNT 3% (▲); (C) MC (■) e MC + MMT 2% + SDS 0,8%/MWNT 1% (●) e (D) MC (■) e MC + MMT 2% + T80 0,06%/MWNT 1% (●).

Os valores das propriedades visco-elásticas obtidos através dos espectros de DMA em 1 Hz de frequência são apresentados na Tabela 3. Dos filmes estudados observou-se que o módulo elástico teve um valor máximo de 3780 MPa para o filme de MC + MMT 3%, coerente com os resultados dos ensaios de tração, onde este filme teve o maior módulo de Young e, conseqüentemente, uma maior rigidez. Este resultado demonstra que a MMT atuou como reforço mecânico na matriz de MC, resultando em materiais de maior rigidez. Comparando os filmes dos nanocompósitos com o de MC pura ($G' = 2677$ MPa e $G'' = 177,5$ MPa), pode-se observar que apenas o de MC + MMT 3% aumentou ambos os módulos ($G' = 3780$ MPa e $G'' = 184,6$ MPa). Tang e colaboradores (2009) também verificaram um aumento no módulo

elástico em nanocompósitos de quitosana e MMT 3%, sugerindo que esse efeito sobre as propriedades mecânicas está associado às interações entre a matriz polimérica e a nanoargila. Rimdusit e colaboradores (2008) obtiveram um módulo elástico 3300 MPa em filmes de MC + MMT 10%, valor este da mesma ordem de grandeza que o encontrado neste trabalho.

Nos filmes contendo SDS observou-se uma diminuição dos módulos elástico e viscoso, o mesmo comportamento foi observado para o filme MC + T80 0,18%/MWNT 3%. No entanto, nos filmes contendo MC + MMT + T80/MWNT o comportamento foi diferente, o módulo elástico não teve mudanças consideráveis, porém o viscoso foi o que apresentou os menores valores. A análise de DMA permitiu observar que comparados aos filmes MC pura, os nanocompósitos com a presença de T80 mantiveram-se rígidos, visto que o módulo elástico apresentou valores similares, entretanto, observa-se uma redução do módulo viscoso. Este comportamento é um indicativo que os materiais compósitos apresentam um caráter viscoso menos acentuado que os filmes MC pura e, portanto, são materiais que não relaxam tanto quando submetidos a uma força.

Os filmes MC + SDS 2,4%/MWNT 3% apresentaram o maior valor de $\tan \delta$. Este aumento é justificado quando se observa que houve uma redução evidente do módulo elástico, porém o módulo viscoso não variou consideravelmente. Este comportamento pode estar associado a um efeito antagônico entre o MWNT e o surfactante sobre as propriedades mecânicas do material, isto é, o MWNT exerceu seu papel de carga aumentando a rigidez e a presença do surfactante agiu fortemente como plastificante, diminuindo o módulo elástico e, portanto, a rigidez do material.

Estes resultados permitiram conhecer as propriedades visco-elásticas dos filmes submetidos a relaxamento de tensão por um período de tempo maior, visto que, a análise de DMA com varredura de frequência é um importante método de extrapolação que torna possível determinar as constantes visco-elásticas de um material num ensaio de curta duração (TABOADA; CARVALHO; SOBRAL, 2008).

Tabela 3 - Módulo elástico (G'), módulo viscoso (G'') e ângulo de fase ($\tan \delta$) obtidos através dos espectros de DMA em 1 Hz de frequência.

Filme	Módulo elástico G' (MPa)	Módulo viscoso G'' (MPa)	Ângulo de fase $\tan \delta$
MC	2677	177,5	0,066
MC + MMT 3%	3780	184,6	0,049
MC + SDS 2,4%/MWNT 3%	1899	155,2	0,082
MC + MMT 1% + SDS 1,6%/MWNT 2%	2362	155,1	0,066
MC + MMT 2% + SDS 0,8%/MWNT 1%	2307	153,3	0,066
MC + T80 0,18%/MWNT 3%	2378	150,1	0,063
MC + MMT 1% + T80 0,12%/MWNT 2%	2664	121,7	0,046
MC + MMT 2% + T80 0,06%/MWNT 1%	2605	93,7	0,036

3.3 Difração de raios-X (DRX)

O valor do *d-spacing* para o filme de metilcelulose pura foram $7,88^\circ$ ($d = 1,12$ nm) e $19,94^\circ$ ($d = 0,45$ nm). Estes valores foram similares aos encontrados por Tunç, Duman (2010) ($d = 1,13$ nm), Rimdusit e colaboradores (2008) ($2\theta = 9-21^\circ$) e Filho e colaboradores (2007) ($2\theta = 8-20^\circ$) para MC pura. Os picos característicos do pó da MMT pura foram observados em $2\theta = 7,01^\circ$ ($d = 1,26$ nm), o qual indica o espaço entre as lamelas de silicato, e dois picos mais estreitos em $2\theta = 19,72^\circ$ ($d = 0,45$ nm) e $22,15^\circ$ ($d = 0,40$ nm). Esses valores são similares aos encontrados por Rimdusit e colaboradores (2008), Rhim, Hong e Ha (2009), Tunç e Duman (2010), Rodríguez e colaboradores (2011).

O difratograma do pó do MWNT puro apresentou os picos em $25,88^\circ$ ($d = 0,34$ nm) e $42,99^\circ$ ($d = 0,21$ nm), os quais são característicos deste material e similar aos encontrados por Srivastava e colaboradores (2010) e Yong Lee e colaboradores (2005). Esses picos foram notoriamente atenuados em todos os nanocompósitos (Figura 3), indicando uma dispersão homogênea dos MWNTs na matriz de MC.

Yong Lee e colaboradores (2005) também verificaram, através da DRX, uma dispersão homogênea dos MWNTs na matriz do polímero Nafion.

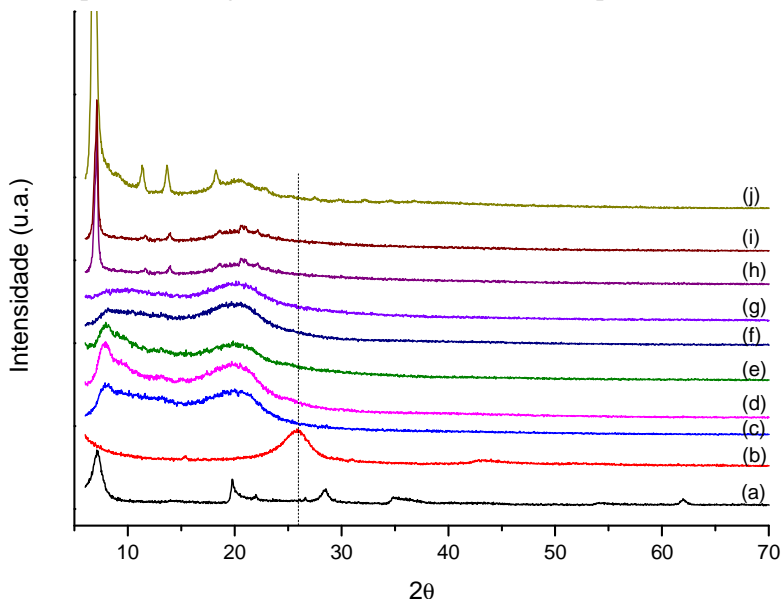


Figura 3 – Difratograma dos filmes de (a) MC, (b) MWNT, (c) MMT, (d) MC + MMT 1% + T80 0,12%/MWNT 2%, (e) MC + MMT 2% + T80 0,06%/MWNT 1%, (f) MC + T80 0,18%/MWNT 3%, (g) MC + MMT 3%, (h) MC + MMT 2% + SDS 0,8%/MWNT 1%, (i) MC + MMT 1% + SDS 1,6%/MWNT 2% e (j) MC + SDS 2,4%/MWNT 3%.

Os difratogramas dos nanocompósitos contendo o SDS apresentaram quatro picos, sendo estes em $2\theta = 7,22^\circ$ ($d = 1,22$ nm), $11,52^\circ$ ($d = 0,77$ nm), $14,01^\circ$ ($d = 0,63$ nm) e $20,83^\circ$ ($d = 0,43$ nm). Estes picos são característicos deste surfactante, como demonstrado por Pongpeerapat e colaboradores (2006). O pico em aproximadamente $2\theta \approx 7^\circ$, como citado anteriormente, também é característico da MC e MMT. Sendo assim, acredita-se que haja uma sobreposição destes picos, desta maneira percebe-se uma maior intensidade do pico, principalmente no nanocompósito MC + SDS 2,4%/MWNT 3%, onde há uma maior concentração de SDS.

A difração de raios-X para o Tween 80 mostra que não há picos do surfactante, sendo assim nos difratogramas dos nanocompósitos que contêm Tween 80, os picos são referentes a matriz de MC e, também

podem estar mascarando os picos da MMT, pois a nanoargila pura também apresenta picos característicos nos mesmos ângulos que a MC.

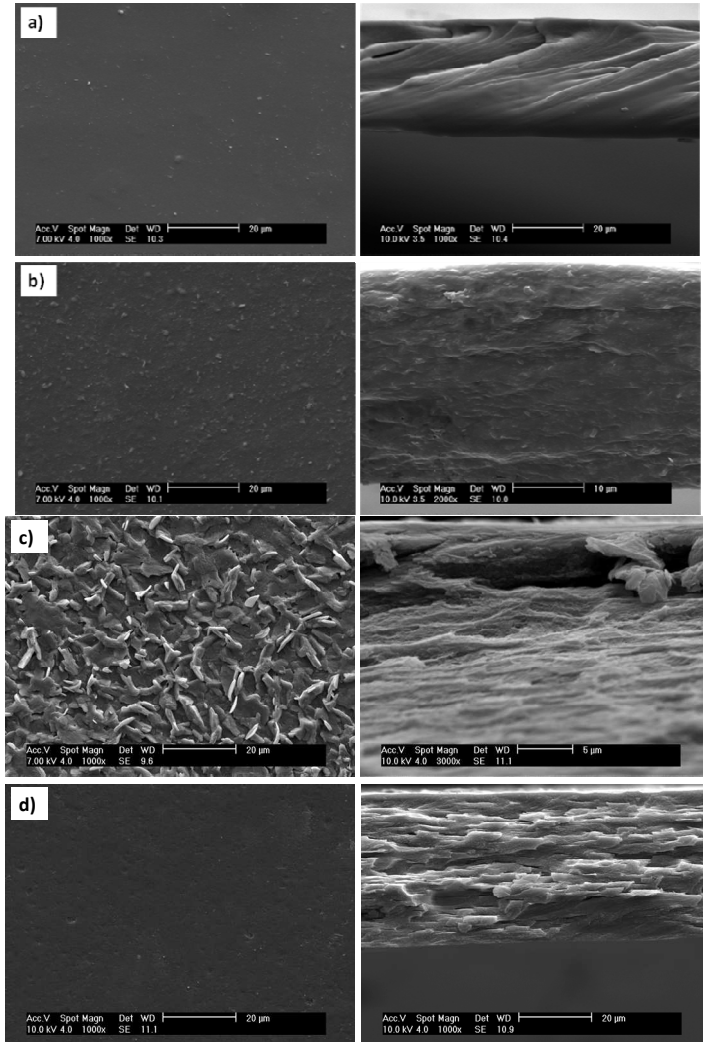
A difração de raios-X não permitiu afirmar que houve a esfoliação e/ou intercalação da MMT, pois como citado anteriormente, os picos da MC e da MMT podem estar sobrepostos, dificultando a observação do deslocamento dos picos. Outro fator importante a ser considerado é a limitação em que foram realizadas as análises no equipamento, visto que o mesmo iniciava a varredura em 6° e em diversos estudos verifica-se o deslocamento do pico característico da MMT para ângulos menores (em torno de 3 a 5°) (CHUNG et al., 2010; SCHLEMMER; ANGÉLICA; SALES, 2010; VARTIAINEN et al., 2010; CYRAS et al., 2008).

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permitiu elucidar possíveis diferenças estruturais nos filmes desenvolvidos com a MC e os nanopreenchedores. Na Figura 4a observa-se uma matriz homogênea, densa e compacta para os filmes de MC pura. Os filmes de MC + MMT 3% (Figura 4b) apresentam pontos claros dispersos na matriz polimérica, os quais de acordo com Tang e colaboradores (2009) são agregados de MMT.

Uma distinta morfologia foi observada em relação ao tipo de surfactante utilizado na dispersão dos MWNTs. Os nanocompósitos contendo SDS (Figuras 4c, e, f) apresentaram formas irregulares na superfície, que podem estar relacionadas com a evaporação do solvente na presença deste surfactante. As seções transversais destes filmes mostraram-se rugosas, devido aos nanopreenchedores incorporados, no entanto permaneceram densas.

Nas Figuras 4d, g, h observa-se uma rugosidade na superfície dos nanocompósitos contendo Tween 80, estes ainda apresentaram depressões ou crateras, possivelmente motivado pela evaporação do solvente durante a formação do filme. As Figuras 4g, h mostram formação de agregados da nanoargila nas superfícies. As seções transversais (Figuras 4d, g, h) mostraram tortuosidades quanto maior a proporção de MWNTs.



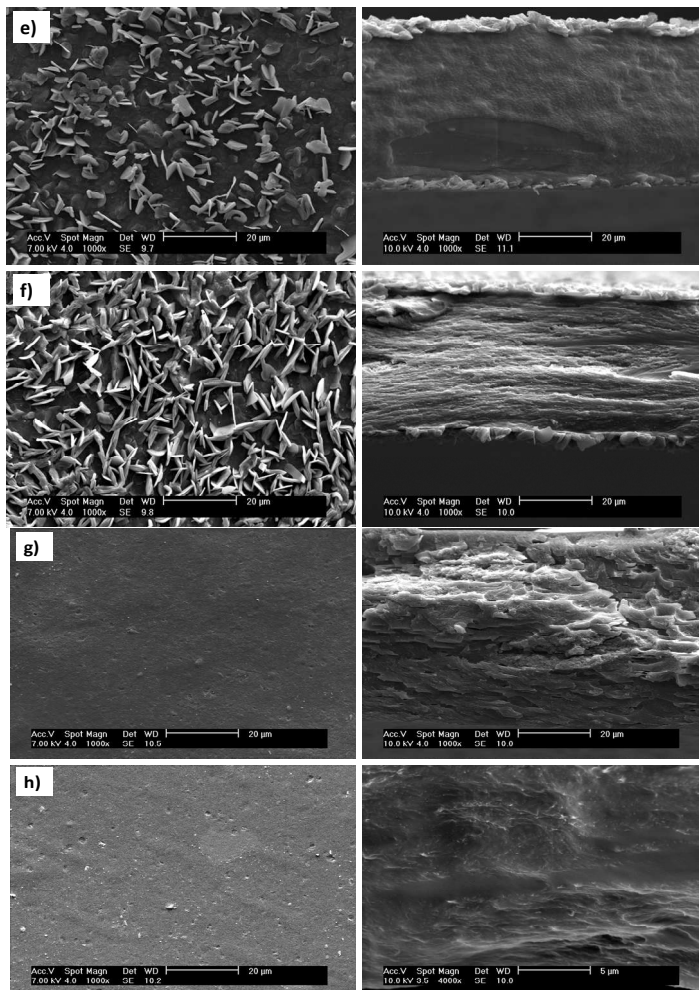


Figura 4 – Microscopia eletrônica de varredura de superfície (esquerda) e fratura (direita) dos filmes: a) MC, b) MC + MMT 3%, c) MC + SDS 2,4%/MWNT 3%, d) MC + T80 0,18%/MWNT 3%, e) MC + MMT 1% + SDS 1,6%/MWNT 2%, f) MC + MMT 2% + SDS 0,8%/MWNT 1%, g) MC + MMT 1% + T80 0,12%/MWNT 2% e h) MC + MMT 2% + T80 0,06%/MWNT 1%.

3.5 Solubilidade em água

A partir da determinação do conteúdo de umidade, determinou-se a solubilidade dos filmes em meio aquoso. A incorporação de ambos os nanopreenchedores não alterou a solubilidade em água dos filmes. Assim como o filme de MC pura, o qual foi 100% solúvel nas condições do teste, o mesmo comportamento foi observado para os demais filmes.

Tunç e Duman (2010) e Rimdusit e colaboradores (2008) também obtiveram 100% de solubilidade em água para os filmes de MC pura. No entanto, ambos os estudos verificaram que a adição de MMT diminuiu a solubilidade em solução aquosa. Na pesquisa de Tunç e Duman (2010), a adição de MMT 10% na matriz de MC diminuiu a solubilidade para 96%. Almasi, Ghanbarzadeh e Entezami (2010) observaram que a presença de MMT a 7% (p/p) nos nanocompósitos amido-carboximetilcelulose-MMT apresentou a mais baixa solubilidade (7,21%) dentre os filmes estudados.

Cao e colaboradores (2007) verificaram que a presença de MWNTs em compósitos de amido-MCWNT diminuiu a absorção de água dos nanocompósitos em uma UR 98%. Segundo estes autores, o filme de amido puro absorveu 65% (p/p) de água, enquanto o filme amido-MWNT 3% absorveu 56% (p/p).

Os estudos citados obtiveram resultados diferentes dos observados nesta pesquisa; entretanto, as composições dos nanocompósitos como, por exemplo, a presença dos surfactantes pode ter facilitado a solubilização dos filmes em meio aquoso.

3.6 Análise colorimétrica

Os filmes de MC pura apresentaram uma maior transparência, luminosidade e brilho quando comparados aos demais filmes. Comparando com o padrão (disco branco) os filmes com MWNTs apresentaram os maiores valores para a variação de cor ΔE (Tabela 4). Quando os filmes foram comparados ao polietileno de baixa densidade (PEBD) e ao policloreto de vinila (PVC), o ΔE apresentou um decréscimo em seu valor, devido a incorporação dos MWNTs. Os resultados foram diferentes para os filmes de MC pura, MC + MMT, MC + SDS e MC + T80, pois estes não apresentaram mudanças significativas nos valores de ΔE , quando comparados entre si. Os filmes de MC pura apresentaram um maior valor de L^* (98,15), coerente com o valor encontrado por Garcia e colaboradores (2004) ($L^* = 96,30$), para os filmes deste biopolímero. Comparando os valores de ΔE presentes na

Tabela 4 com os resultados das diferenças de croma (ΔL^* , Δa^* , Δb^*), podemos sugerir que a diferença de cor foi principalmente devido a variação de L^* . A importante diferença observada no parâmetro L^* indica que as cores dos filmes tendem ao preto.

Tabela 4 - Parâmetros de cor dos filmes de metilcelulose, montmorilonita e nanotubos de carbono multicamadas em relação a três diferentes padrões.

Filme	Disco branco	PVC (Royal Pack®)	PEBD
MC	$\Delta E = 0,95$	$\Delta E = 54,99$	$\Delta E = 52,23$
MC + MMT 3%	$\Delta E = 0,89$	$\Delta E = 53,71$	$\Delta E = 50,95$
MC + SDS 2,4%/MWNT 3%	$\Delta E = 72,25$	$\Delta E = 21,21$	$\Delta E = 23,97$
MC + MMT 2% + SDS 0,8%/MWNT 1%	$\Delta E = 74,70$	$\Delta E = 20,67$	$\Delta E = 23,42$
MC + MMT 1% + SDS 1,6%/MWNT 2%	$\Delta E = 72,79$	$\Delta E = 18,78$	$\Delta E = 21,53$
MC + SDS 2,4%	$\Delta E = 0,79$	$\Delta E = 53,41$	$\Delta E = 50,66$
MC + SDS 1,6%	$\Delta E = 0,54$	$\Delta E = 53,55$	$\Delta E = 50,79$
MC + SDS 0,8%	$\Delta E = 0,58$	$\Delta E = 53,90$	$\Delta E = 51,15$
MC + T80 0,18%/MWNT 3%	$\Delta E = 75,17$	$\Delta E = 21,14$	$\Delta E = 23,89$
MC + MMT 2% + T80 0,06%/MWNT 1%	$\Delta E = 74,77$	$\Delta E = 20,75$	$\Delta E = 23,50$
MC + MMT 1% + T80 0,12%/MWNT 2%	$\Delta E = 75,50$	$\Delta E = 21,48$	$\Delta E = 24,23$
MC + T80 0,18%	$\Delta E = 0,79$	$\Delta E = 53,68$	$\Delta E = 50,93$
MC + T80 0,12%	$\Delta E = 0,81$	$\Delta E = 53,89$	$\Delta E = 51,14$
MC + T80 0,06%	$\Delta E = 1,01$	$\Delta E = 53,37$	$\Delta E = 50,61$

3.7 Transparência

A transparência dos filmes foi medida através da transmitância na região do ultravioleta (210 nm) e na região do visível (500 nm). Em ambas as regiões, os filmes de MC pura apresentaram uma alta taxa de transmitância, comparado aos demais filmes. Comparando a transmitância da região do ultravioleta com a região do visível (Tabela 5), podemos notar que a taxa de transmitância foi menor a 210 nm, indicando que todos os filmes estudados possuem uma boa habilidade

preventiva contra a radiação ultravioleta. Os filmes de MC + MMT 3% teve uma diminuição da transmitância nas duas regiões comparada ao filme de MC pura. A diminuição na taxa de transmitância foi observada por Rhim, Hong e Ha (2009) em compósitos de poliácido láctico com vários tipos de nanoargilas, indicando que os preenchedores não estavam completamente dispersos na matriz polimérica.

Os filmes contendo MWNTs foram os que demonstraram os menores valores de transmitância nas duas regiões (valores próximos de zero), visto que esses materiais apresentaram-se praticamente como barreiras intransponíveis a luz, tanto na região do ultravioleta (UV) como do visível. Desta maneira é possível inferir que estes nanocompósitos podem ser adequados para a proteção contra a luminosidade e radiação UV em alimentos sensíveis a exposição à luz.

Tabela 5 - Resultados da transmitância dos filmes de metilcelulose, montmorilonita e nanotubos de carbono multicamadas a 210 nm e 500 nm.

Filme	210 nm	500 nm
MC	35,73 ± 1,92 ^f	80,10 ± 0,90 ^e
MC + MMT 3%	15,30 ± 3,97 ^c	70,47 ± 7,01 ^d
MC + SDS 2,4%/MWNT 3%	0,40 ± 0,00 ^a	0,10 ± 0,00 ^a
MC + MMT 1% + SDS 1,6%/MWNT 2%	0,47 ± 0,12 ^a	0,80 ± 1,21 ^a
MC + MMT 2% + SDS 0,8%/MWNT 1%	0,43 ± 0,06 ^a	2,10 ± 2,27 ^a
MC + SDS 2,4%	18,03 ± 1,70 ^b	67,73 ± 4,96 ^d
MC + SDS 1,6%	30,83 ± 3,16 ^b	79,27 ± 1,69 ^e
MC + SDS 0,8%	22,50 ± 2,08 ^d	72,80 ± 3,30 ^{d,e}
MC + T80 0,18%/MWNT 3%	0,40 ± 0,00 ^a	0,13 ± 0,06 ^a
MC + MMT 1% + T80 0,12%/MWNT 2%	0,40 ± 0,00 ^a	0,10 ± 0,00 ^a
MC + MMT 2% + T80 0,06%/MWNT 1%	0,40 ± 0,00 ^a	0,93 ± 0,57 ^a
MC + T80 0,18%	8,03 ± 3,31 ^b	42,30 ± 5,77 ^b
MC + T80 0,12%	9,57 ± 4,27 ^b	51,67 ± 8,90 ^c
MC + T80 0,06%	24,83 ± 5,31 ^d	70,67 ± 5,94 ^d

4 CONCLUSÕES

Filmes nanocompósitos, utilizando a metilcelulose como matriz polimérica, foram preparados com diferentes concentrações de MMT e surfactante-MWNTs pelo método de evaporação do solvente. Os filmes de MC + MMT 3% apresentaram os maiores valores de tensão máxima, módulo de Young e módulo elástico, enquanto os filmes com adição de SDS tiveram a maior elongação máxima e maior valor de $\tan \delta$. Os valores do módulo de Young diminuíram, indicando que os nanopreenchedores exerceram seu papel de reforço mecânico, entretanto os surfactantes atuaram como plastificantes.

Através da DRX foi possível observar os picos característicos da MC, MMT e MWNTs, bem como verificar a atenuação dos picos dos MWNTs nos difratogramas dos compósitos, demonstrando uma boa dispersão dos mesmos na matriz de MC. A MEV permitiu observar que houve diferenças morfológicas nos filmes adicionados de nanopreenchedores e surfactantes, principalmente nas superfícies.

Todos os filmes foram 100% solúveis em solução aquosa, desta maneira a incorporação de ambos os nanopreenchedores não alteraram a solubilidade. Em relação à análise colorimétrica e a transparência, a mudança mais significativa foi que a variação de cor em comparação ao policloreto de vinila (PVC) e a transmitância apresentaram um decréscimo em seus valores, devido à incorporação dos MWNTs. Os filmes com a presença dos MWNTs mostraram-se como ótimas barreiras à luz, tanto na região ultravioleta como na visível.

REFERÊNCIAS

- ALMASI, H.; GHANBARZADEH, B.; ENTEZAMI, A. A. Physicochemical properties of starch–CMC–nanoclay biodegradable films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 46, p. 1-5, 2010.
- AZEREDO, H. M. C. Nanocomposites for food packaging applications. **Food Research International**, v. 42, p. 1240-1253, 2009.
- BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. São Paulo: Varela, 3 ed., 143p., 2001.
- CAO, X.; CHEN, Y.; CHANG, P. R.; HUNEULT, M. A. Preparation and properties of plasticized starch/multiwalled carbon nanotubes composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, n. 2, p. 1431-1437, 2007.
- CHEN, W.; TAO, X.; XUE, P.; CHENG, X. Enhanced mechanical properties and morphological characterizations of poly(vinyl alcohol)–carbon nanotube composite films. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 1404-1409, 2005.
- CHUNG, Y.; ANSARI, S.; ESTEVEZ, L.; HAYRAPETYAN, S.; GIANNELIS, E. P.; LAI, H. Preparation and properties of biodegradable starch-clay nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 391-396, 2010.
- CYRAS, V. P.; MANFREDI, L. B.; TON-THAT, M.; VÁZQUEZ, A. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, p. 55-63, 2008.
- DHAR, N.; AKHLAGHI, S. P.; TAM, K. C. Biodegradable and biocompatible polyampholyte microgels derived from chitosan, carboxymethyl cellulose and modified methyl cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 101-109, 2012.
- FILHO, G. R.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; VIEIRA, J. G. MEIRELES, C. S.; CERQUEIRA, D. A.; BARUD, H. S.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Characterization of methylcellulose produced from

sugar cane bagasse cellulose: crystallinity and thermal properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p. 205-210, 2007.

FONTES, L. C. B. Efeito de desidratação osmótica e coberturas comestíveis na qualidade de *chips* de batata-doce elaborado pelo processo de fritura por imersão. 2009. 273 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

GARCIA, M. A.; PINOTTI, A.; MARTINO, M.N.; ZARITZKY, N. E. Characterization of composite hydrocolloid films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 339-345, 2004.

HASSAN, R. M.; IBRAHIM, S. M.; ZAAFARANY, I. A.; FAWZY, A.; TAKAGI, H. D. Base-catalyzed oxidation: Kinetics and mechanism of hexacyanoferrate (III) oxidation of methyl cellulose polysaccharide in alkaline solutions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 344, p. 93-98, 2011.

HUANG, M. F.; YU, J.; MA, X. F. Studies on the properties of Montmorillonite reinforced thermoplastic starch composites. **Polymer**, v. 45, p. 7017-7023, 2004.

LAVORGNA, M.; PISCITELLI, F.; MANGIACAPRA, P.; BUONOCORE, G. G. Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 291–298, 2010.

LIU, Y. L.; CHEN, W. H.; CHANG, Y. H. Preparation and properties of chitosan/carbon nanotube nanocomposites using poly(styrene sulfonic acid)-modified CNTs. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 2, p. 232-238, 2009.

MAMANI, H. N. C. **Produção e caracterização de filmes compostos de metilcelulose, glucomanana, pectina, gelatina e lipídios**. 2009. 158 f. Tese (Doutorado em Alimentos e Nutrição) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

MARTUCCI, J. F.; VAZQUEZ, A.; RUSECKAITE, R.A. Nanocomposites based on gelatin and montmorillonite: morphological

and thermal studies, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 89, p. 117–122, 2007.

MURRAY, J. C. F. Cellulosics. In: PHILLIPIS, G. O.; WILLIAMS, P. A. (Ed) **Handbook of Hydrocolloids**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2005. p. 219-230.

PARK, H. W., LEE, W. K., PARK, C. Y., CHO, W. J., HA, C.-S; Environmentally friendly polymer hybrids Part I mechanical, thermal, and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 909–915, 2003.

PASCHOALICK, T. M.; GARCIA, F. T.; SOBRAL, P. J. A.; HABITANTE, A. M. Q. B. Characterization of some functional properties of edible films based on muscle proteins of Nile Tilapia. **Food Hydrocolloids**, v 17, p. 419-427, 2003.

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

PONGPEERAPAT, A.; HIGASHI, K.; TOZUKA, Y.; MORIBE, K.; YAMAMOTO, K. Molecular interaction among probucol/PVP/SDS multicomponent system investigated by solid-state NMR. **Pharmaceutical Research**, v. 23, p. 2566-2574, 2006.

RAO, Y, Q. Gelatin-clay nanocomposites of improved properties. **Polymer**, v. 48, p. 5359-5375, 2007.

RHIM, J. W.; HONG, S. I.; HA, C. S. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. **LWT – Food Science and Technology**, v. 42, p. 612-617, 2009.

RIMDUSIT, S.; JINGJID, S.; DAMRONGSAKKUL, S.; TIPTIPAKORN, S; TAKEICHI, T. Biodegradability and property characterizations of Methyl Cellulose: Effect of nanocompositing and chemical crosslinking. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 444-455, 2008.

RODRÍGUEZ, F. J.; GALLOTO, M. J.; GUARDA, A.; BRUNA, J. E. Modification of cellulose acetate films using nanofillers based on organoclays. **Journal of Food Engineering**. 2011, Impresso.

ROTTA, J. **Propriedades físico-químicas de soluções formadoras e de filmes de quitosana e hidroxipropilmetilcelulose**. 2008. 105 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

ROTTA, J.; OZÓRIO, R. A.; Kehrwald, A. M.; BARRA, G. M. O.; AMBONI, R. D. M. C.; BARRETO, P. L. M. Parameters of color, transparency, water solubility, wettability and surface free energy of chitosan/hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) films plasticized with sorbitol. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, p. 619-623, 2009.

SAHOO, N. G.; RANA, S.; CHO, J. W.; Li, L.; CHAN, S. H. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubos. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 837-867, 2010.

SCHLEMMER, D.; ANGÉLICA, R. S.; SALES, M. J. A. Morphological and thermomechanical characterization of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites. **Composite Structures**, v. 92, n. 9, p. 2066-2070, 2010.

SCULLY, S. F. BISSESSUR, R. Encapsulation of polymer electrolytes into hectorite. **Applied Clay Science**, v. 47, p. 444-447, 2010.

SOBRAL, P. J. A.; SANTOS, J. S.; GARCIA, F. T. Effect of protein and plasticizer concentrations in film forming solutions on physical properties of edible films based on muscle proteins of a Thai Tilapia. **Journal of Food Engineering**, v. 70, p. 93-100, 2005.

SOTHORNVIT, R.; PITAK, N. Oxygen permeability and mechanical properties of banana films. **Food Research International**, v. 40, p. 365-370, 2007.

SRIVASTAVA, S.; SHARMA, S. S.; AGRAWAL, S.; KUMAR, S.; SINGH, M.; VIJAY, Y. K. Study of chemiresistor type CNT doped polyaniline gas sensor. **Synthetic Metals**, v. 160, p. 529-534, 2010.

TABOADA; O. M.; CARVALHO, R. A.; SOBRAL, P. J. A. Análise dinâmico-mecânica: aplicações em filmes comestíveis. **Química Nova**, v. 31, p. 384-393, 2008.

TANG, C.; CHEN, N.; ZHANG, Q.; WANG, K.; FU, Q.; ZHANG, X. Preparation and properties of chitosan nanocomposites with nanofillers of different dimensions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 124-131, 2009.

TANG, C.; JIANG, Y.; WEN, Q.; YANG, X. Effect of transglutaminase treatment on the properties of cast films of soy protein isolates. **Journal of Biotechnology**, v. 120, p. 296-307, 2005.

THOMAZINE, M.; CARVALHO, R. A.; SOBRAL, P. J. A. Physical properties of gelatin films plasticized by blends of glycerol and sorbitol. **Journal of Food Science**, v. 70, p. 172-176, 2005.

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

TUNÇ, S.; DUMAN, O. Preparation and characterization of biodegradable methyl cellulose/montmorillonite nanocomposite films. **Applied Clay Science**, v. 48, n. 3, p. 414-424, 2010.

VARTIAINEN, J.; TAMMELIN, T.; PERE, J.; TAPPER, U.; HARLIN, A. Biohybrid barrier films from fluidized pectin and nanoclay. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 989-996, 2010.

WANG, S. F.; SHEN, L.; TONG, Y.J.; CHEN, L.; PHANG, I.Y.; LIM, P.Q.; LIU, T.X. Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: preparation and characterization. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, p. 123-131, 2005.

YONG LEE, D.; LEE, M.; KIM, K. J.; HEO, S.; KIM, B.; LEE, S. Effect of multiwalled carbon nanotube (M-CNT) loading on M-CNT distribution behavior and the related electromechanical properties of the M-CNT dispersed ionomeric nanocomposites. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 1920 – 1925, 2005.

CONCLUSÃO GERAL

Os estudos das dispersões de nanotubos de carbono em soluções aquosas de surfactantes focaram a interação destes com os MWNTs, demonstrando que a presença do nanotubo nos sistemas deslocou a concentração micelar crítica dos surfactantes para valores maiores, sendo que para o Tween 80 este aumento foi mais acentuado.

Excelentes dispersões de MWNT em soluções aquosas de surfactantes foram alcançadas nas razões de 1:41 e 1:3 para o SDS e Tween 80, respectivamente. Desta forma, conhecendo estas razões pode-se utilizar apenas a concentração de surfactante necessária para recobrir a superfície do nanotubo, evitando o uso de concentrações maiores, que poderiam restringir a utilização destas suspensões, além de aumentar o custo do processo.

Os filmes de MC + MMT 3% apresentaram os maiores valores de tensão máxima, módulo de Young e módulo elástico, enquanto os filmes com adição de SDS tiveram a maior elongação máxima e maior valor de $\tan \delta$. Os valores do módulo de Young diminuíram, indicando que os nanopreenchedores exerceram seu papel de reforço mecânico, entretanto os surfactantes atuaram como plastificantes.

Através da DRX foi possível observar os picos característicos da MC, MMT e MWNTs, bem como verificar a atenuação dos picos dos MWNTs nos difratogramas dos compósitos, demonstrando uma boa dispersão dos mesmos na matriz de MC. A MEV permitiu observar que houve diferenças morfológicas nos filmes adicionados de nanopreenchedores e surfactantes, principalmente nas superfícies.

Todos os filmes foram 100% solúveis em solução aquosa, desta maneira a incorporação de ambos os nanopreenchedores não alteraram a solubilidade. Em relação à análise colorimétrica e a transparência, a mudança mais significativa foi que a variação de cor em comparação ao policloreto de vinila (PVC) e a transmitância apresentaram um decréscimo em seus valores, devido à incorporação dos MWNTs. Os filmes com a presença dos MWNTs mostraram-se como ótimas barreiras à luz, tanto na região ultravioleta como na visível.