UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE POLÍMEROS

USO DO ÓXIDO DE GRAFENO E DE SEU DERIVADO REDUZIDO EM MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS

WILLIAN HERMOGENES FERREIRA

Rio de Janeiro

2017

WILLIAN HERMOGENES FERREIRA

USO DO ÓXIDO DE GRAFENO E DE SEU DERIVADO REDUZIDO EM MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito para obtenção título de Doutor em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientadora: Profª Dra. Cristina Tristão de Andrade

Rio de Janeiro

2017

CIP - Catalogação na Publicação

F383u

Ferreira, Willian Hermogenes
USO DO ÓXIDO DE GRAFENO E DE SEU DERIVADO REDUZIDO EM MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS / Willian Hermogenes Ferreira. -- Rio de Janeiro, 2017.
229 f.

Orientadora: Cristina Tristão de Andrade.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2017.

1. Óxido de grafeno. 2. Polímeros biodegradáveis. 3. Amido termoplástico. 4. Poli (ácido lático). 5. Mistura física. I. Andrade, Cristina Tristão de, orient. II. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

WILLIAN HERMOGENES FERREIRA

USO DO ÓXIDO DE GRAFENO E DE SEU DERIVADO REDUZIDO EM MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS

Tese apresentada ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências DSc, em Ciência e Tecnologia de Polímeros

Aprovada em: 09 de fevereiro de 2017

BANCA EXAMINADORA

Professora Cristina Tristão de Andrade, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano – IMA/UFRJ
Orientadora / Presidente da Banca Examinadora

Professora Ivana Lourenço de Mello Ferreira, DSc
Universidade Estadual do Rio de Janeiro – UERJ

Professor Karim Dahmouche, DSc
Universidade Federal do Rio de Janeiro - Campus de Xerém

Professora Marysilvia Ferreira da Costa, DSc
Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia – COPPE/UFRJ

Professora Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano – IMA/UFRJ

À minha família e amigos,

pela ajuda e o estímulo que me deram em todos os momentos

AGRADECIMENTOS

À professora Dra. Cristina Tristão de Andrade pelos ensinamentos profissionais, pessoais e pela dedicação ao me orientar neste trabalho.

Ao professor Karim Dahmouche pela grande colaboração neste trabalho.

Agradeço ao CNPq, CAPES e FAPERJ pelo apoio financeiro para a realização da pesquisa.

A todos os professores e funcionários do IMA, que sempre se mostraram muito prestativos quando precisei.

Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) e a Antonieta Middea pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Instituto de Microbiologia Paulo de Góes do CCS - UFRJ e ao Venício Veiga pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao Professor Cristiano Luis Pinto de Oliveira do Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da Universidade de São Paulo e ao professor Karim Dahmouche pelas análises de espalhamento de raios-X a baixos ângulos.

Ao Laboratório de Macromoléculas e Colóides na Indústria de Petróleo – LMCP do IMA – UFRJ pelas análises de ângulo de contato estático.

A professora Bluma Guenther Soares pelo uso da injetora e condutivímetro.

Ao professor Fernando Gomes e a Thuanny Moraes pelas análises de DSC.

Aos alunos de iniciação científica: Mario Jorge Marques F. Júnior, Marwin Machay Indio do Brasil, Rachel Raymond Khalili, Daniel Siqueira, Jackson Gonçalves S. Netto agradeço a ajuda no desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos: Fernanda Marques, Diego Sotelo, Gabriel Platenick, Rodrigo Gouvêa, Oscar L. Vidal, José Carlos D. Filho, Ranielle Oliveira, Igor Lopes, Juliana Gomes, Julia Menezes, Katherine, Aline, Débora, Pâmela, Marina Barreto, Maria Clara, Lys, Raquel Pires, Flávia Fernandes, Lais, Dalva e aos os meus queridos colegas de turma pelo companheirismo e ajuda em todos os momentos.

A todos os amigos que direta ou indiretamente torcem por mim.

Por ultimo e não por menos importante agradeço a minha mãe Maria de Lourdes Hermogenes, irmãos Rafael Hermogenes Ferreira e Thais Hermogenes Ferreira, sobrinho Miguel Henrique Hermogenes e cunhado Rafael Ramos pelo amor e apoio de cada dia.

“Nada lhe pertence mais que seus sonhos”

(Friedrich Nietzsche)

RESUMO

O óxido de grafeno (GO) e seu derivado reduzido (rGO) foram incorporados, via extrusão, em materiais biodegradáveis compostos por amido termoplástico (TPS) e poli(ácido lático) (PLA) visando produzir materiais com boa performance mecânica e eletricamente condutores. Inicialmente, três metodologias de baixo impacto ambiental foram escolhidas para reduzir o GO, sendo uma delas eleita para uso nesse trabalho. Foi avaliado o efeito do GO em híbridos TPS/GO; foi observada a dispersão irregular das folhas de grafeno. O compósito TPS/GO mostrou-se mais rígido devido à fase rica em grafeno; porém, os efeitos do envelhecimento foram atenuados em comparação com o TPS sozinho. Esse hibrido teve a taxa de biodegradação aumentada em função do aumento do teor de GO. O rGO foi previamente disperso em um plastificante e incorporado a uma mistura TPS/PLA levando ao híbrido TPS/PLA/rGO, de várias composições com o objetivo de avaliar o efeito sinérgico de compatibilização e reforço dessa carga nessa mistura. Simultaneamente, o rGO também foi incorporado da mesma forma ao TPS e ao PLA individualmente, levando aos híbridos TPS/rGO e PLA/rGO com o objetivo de avaliar o efeito dessa carga em cada polímero. Uma estimativa teórica de medida de tensão interfacial mostrou que o rGO ficaria localizado na interface da mistura híbrida. Os resultados indicaram que o rGO tende a ter maior interação com o TPS do que com o PLA. A carga teve efeito nucleante no PLA em todos os híbridos. Como consequência, as misturas ricas em PLA se tornaram mais rígidas do que as misturas ricas em TPS. Por outro lado, o híbrido rico em amido apresentou melhoria quanto à resistência ao impacto. Foi constatado o aumento da compatibilidade em função do aumento do teor de rGO. A morfologia co-continua para os híbridos de composição TPS/PLA 70:30 e 50:50 tornaram esses híbridos mais eletricamente condutores do que a composição 30:70 de morfologia fase dispersa. O rGO aumentou a taxa de biodegradação nas misturas híbridas, sendo a composição rica em amido a única a perder acima de 90% de massa em 183 dias.

Palavras chave: Óxido de grafeno, amido, poli(ácido lático), compósitos, mistura, compatibilização.

ABSTRACT

Graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) have been incorporated by extrusion into biodegradable materials composed of thermoplastic starch (TPS) and poly(lactic acid) (PLA) aiming to produce electrical conductive materials with good mechanical performance. Initially, three methodologies with low environmental impact had been chosen to reduce the GO, one of them has been chosen for use in this work. The effect of GO on TPS/GO hybrids had been evaluated; for the hybrids, irregular dispersion of the graphene sheets was observed. This material showed to be more rigid due to the graphene-rich phase; however, the effects of aging were attenuated compared to TPS alone. The TPS/GO hybrids had the biodegradation rate increased as a result of the increase in GO content. The rGO had been previously dispersed in a plasticizer and incorporated into a TPS/PLA blend leading to the TPS/ PLA/rGO hybrid at various compositions, aiming to evaluate the synergistic effect of compatibilization and reinforcement of the filler. Simultaneously, rGO was also incorporated in the same form to TPS and PLA individually, leading to the TPS/rGO and PLA/rGO hybrids, to investigate the effect of the filler on each polymer. A theoretical estimation of the interfacial tension showed that rGO would be located at the interface of the TPS/PLA hybrid blend. The results indicated that rGO tends to have a higher interaction with TPS than with PLA. The filler had a nucleating effect on PLA in all hybrids. As a consequence, the PLA-rich blends became more rigid than the TPS-rich blends. However the starch-rich hybrid showed improvements on impact strenght. The increase in compatibility with the increase of rGO mass% was observed. The co-continuous morphology for the TPS/PLA 70:30 and 50:50 hybrid blends presented a higher electrical conductivity than the 30:70 dispersive phase morphology composition. The rGO increased the biodegradation rate of the hybrid blends, but only the starch-rich composition showed mass loss above 90% in 183 days.

Keywords: Graphene oxide, starch, Poly(lactic acid), composite, blend, compatibilization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura química da amilose (a) e amilopectina (b) (Adaptado de CORRADINI *et al*., 2005). 6
Figura 2 - Esquemas representando: a disposição da amilose e da amilopectina nos grânulos de amido (a), a formação das lamelas cristalinas e regiões amorfas oriundas dos clusters de formados pelas ramificações da amilopectina (b) e a representação da estrutura granular cristalina interna do amido mostrando os anéis de crescimento formados pela estrutura da amilopectina (c) (Adaptado de MYERS et al, 2000; YU, CHRISTIE, 2005). 7
Figura 3 - TPS no estado fundido (a), TPS estado sólido (b), Reorganização da amilopectina após envelhecimento (c) (Adaptado de YU, CHRISTIE, 2005). 9
Figura 4 - Monômero ácido lático (a), dímero cíclico do ácido lático (b) poli (ácido lático) (c) (Adaptado de RASAL, JANORKAR, HIRT, 2010). 10
Figura 5 - Diferentes microestruturas de acordo com as estereossequencias do PLA: (a) isotático, (b) sindiotático, (c) estereobloco isotático, (d) atático (PORTER, 2006) 11
Figura 6 – Célula unitária de um GNR de grafeno (a), configuração dos átomos de carbono como ponte zig-zag (*zig-zag bridge*) (Figura 6b) ou como polrona (*armchair*). (Adaptado de GRANTAB; SHENOY; RUOFF, 2010; VO et al., 2014). 13
Figura 7 - Etapas na obtenção do óxido de grafite: (a) Grafite com folhas empilhadas (b) óxido de grafite com distanciamento das folhas, (c) Óxido de grafeno disperso por meio de interações de hidrogênio entre os grupos carboxila, epóxi e hidroxila com a água e (d) óxido de grafeno reduzido. 16
Figura 8 – Reações entre os grupamentos hidroxila e epóxi na superfície do GO por degradação térmica ou envelhecimento: reação exotérmica entre dois grupos epóxi (a), reação exotérmica entre dois grupos hidroxila (b), reação endotérmica entre os grupos epóxi e hidroxila (c) no mesmo plano; reação exotérmica entre grupos epóxi (d), reação entre dois grupos (e), reação entre os grupos epóxi e hidroxila (f) em lados opostos ao plano. Os valores de energia (eV) correspondem ao ΔG para o oxigênio (Adaptado de ZHOU, BONGIORNO 2013). 16

Figura 9 – Variação da condutividade em função da concentração de carga em compósitos de grafeno (Adaptado de TERRONES et al. 2011) 18
Figura 10 - Condutividade dos compósitos PLA com diferentes óxidos de grafeno em função do teor na nanopartícula condutora (Adaptado de SHEN et. al., 2012). 19
Figura 11 - Curvas de tensão *versus* deformação para o PLLA e seus nanocompósitos com GO (Adaptado de Li et. al., 2014). 20
Figura 12 – Condutividade do TPS função do teor de rGO adicionado (Adaptado de MA et al., 2013) 21
Figura 13 - Esquema representando o desenvolvimento da morfologia sob ação de cisalhamento (durante o processamento em extrusora) de uma mistura de polímeros A e B, considerando que a temperatura de fusão (T_m) do polímero A é menor do que a do polímero B; ηA e ηB são respectivamente a viscosidade dos polímeros A e B; ϕA e ϕB são respectivamente os teores dos polímeros A e B (Adaptado de BHADRAIAH, 2004). 25
Figura 14 – Relação entre a fração de volume e a razão de viscosidade dos polímeros de uma determinada mistura; O ponto de equivalência corresponde ao ponto em que a razão de viscosidade é 1 e o teor dos componentes na misturaé 50:50. A região entre as linhas pontilhadas corresponde a faixa de co-continuidade (Adaptado de PÖTSCHKE, PAUL, 2003) 26
Figura 15 - Imagem de TEM para a mistura PS / PP com 5,0% argila C20A (a); Imagens de SEM para as misturas PC/PMMA sem argila (b) e com argila (c). 29
Figura 16 - Reação química entre agente intercalante e HDPE-g-AA formando ligação de acoplamento entre esses dois componentes (a), Interações de hidrogênio entre HDPE-g-AA e PA6 (b) e interações de hidrogênio entre o grupo amino do agente intercalante com ambas as fases (FANG; XU; TONG, 2007). 30
Figura 17 - Esquema da localização das lamelas de argila na interface dos polímeros: elevada interação dos polímeros com a lamela individual em sistemas esfoliados (a), baixa interação dos dois polímeros com agregados (b), polímero A possui maior interação com tactoide do que o B (c) (FANG; XU; TONG, 2007). 31
Figura 18 - Esquema da localização das lamelas de argila restringindo a movimentação das gotas de fase dispersa para: PBT/PE argila na interface (a1

e a2) e imagem de microscopia ótica para mistura PA6/EPR com argila dispersa na fase PA6 (b1 e b2) (HONG et al., 2006; KELNAR et al., 2007; FENOUILLOT, CASSAGNAU, MAJESTE, 2009). 33
Figura 19 - Imagens de SEM para a mistura PP/PET/PP-MA/MMTC20A moldada por injeção: superfície da fratura sentido transversal (a, b), superfície da fratura sentido longitudinal (c) e para amostra moldada por compressão (d) (Calcagno et. al., 2008) 34
Figura 20– Imagens de SEM para uma mistura 55/45 HDPE/PEO (a), mistura 50/50 HDPE/PEO com sílica hidrofóbica (b), mistura 50/50 HDPE/PEO com argila organofílica (c). A fase PEO foi extraída seletivamente (Adaptado de FILIPONE, ROMEO, ACIERNO 2011). 36
Figura 21 - Módulo de armazenamento em função da temperatura para mistura (60/40) PA6/ABS sem argila (a) com 2,0% (b), 4,0% (c), 8,0% (d) e 10% (a) de MMT-DA; A magem a esquerda corresponde a um esquema sobre a localização dos componentes da mistura, de acordo com uma imagem de TEM (Adaptado de LI, SHIMIZU, 2005). 37
Figura 22 - Esquema de localização do grafeno na interface da mistura PA/PPO com adesão interfacial por meio de interações π- π e ligações de hidrogênio (indicados pelos círculos) (Adaptado de CAO et al., 2011). 38
Figura 23 - Imagens de microscopia ótica para: PC/GnPs (a), ABS / GnPs (b), mistura (59/40/1) PC/ ABS / GnPs obtida pela metodologia 1 (c) e metodologia 2 (d). Imagens de SEM para a mesma mistura obtida pela metodologia 1 (e) e metodologia 3 (f). O GnPs está indicado com círculos brancos (Adaptado de LIEBSCHER et al., 2013). 39
Figura 24 – Imagem de microscopia ótica para uma mistura 45/55 PE/PS com 1,0% de CB (a). Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para essa mesma composição processada por 2 minutos (b) e por 6 minutos (c) (GUBBELS et al., 1995; GUBBELS; JEROME, 1998)..... 41
Figura 25 - Imagens de TEM para mistura TPS / PCL (fase clara / fase escura) com CNTs na fase TPS (a) e na fase PCL (b) (FAVIS; TAGHIZADEH, 2013). 42
Figura 26 – Condutividade em função do teor de CNTs adicionado a mistura (50:50) PCL/PLA (Adaptado de HUANG et al., 2014). 44
Figura 27 - Imagens de TEM para mistura PC / ABS / CNTs (fase clara / fase escura) obtidos pela metodologia 1 (a) metodologia 2 (a) e metodologia 3 (b).

Os CNTs estão indicados pelos círculos brancos. Esquema ilustrando a formação do limiar de percolação dos CNTs na fase PC (d) e na interface (e) (CHEN, e*t al*., 2012). 48
Figura 28 - Variação do volume resistividade (correspondente a condutividade) em função do teor de CNTs para os materiais PC/ABS/CNTs (CHEN *et al.*, 2012). 48
Figura 29 - Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para mistura PP/PS (fase clara / fase escura) com sílica hidrofílica localizada na fase PP/PS (a) e sílica hidrofóbica localizada na interface PS (b) e para mistura PP/EVA (fase clara / fase escura) com sílica hidrofílica localizada na fase EVA (c) e sílica hidrofóbica localizada na interface (d) (ELIAS et al., 2007; ELIAS et al., 2008). 49
Figura 30 - Distribuição do número de partículas em função do raio da partícula para a misturacom silica hidrofílica (a) e sílica hidrofóbica (b) (ELIAS et al., 2007). 50
Figura 31 – Esquema da metodologia realizada no trabalho. 55
Figura 32 – Diálise dos produtos: rGO-t (a), rGO-$NaBH_4$ (b) e rGO-g (c) 61
Figura 33 – Corpos de prova Tipo V (ASTM D638-72): TPS (a) e para o TPS com 0,5% (b), 1,0% (c), 1,5% (d) e 2,0% (e) de GO. 63
Figura 34 – Dispersão do rGO-g no plastificante com auxílio do Ultra-Turrax® (a,b) e obtenção da pré-mistura híbrida (c; corresponde a pré-mistura TPS/PLA (70:30)/ rGO-g – 3,0%). 64
Figura 35 - Corpos de prova Tipo V (ASTM D638-72): a) TPS/PLA (70:30) (I) e TPS/PLA (70:30) com 1,0% (II), 3,0% (III) e 5,0% (IV) de rGO-g; b) TPS/PLA (50:50) (I) e TPS/PLA (50:50) com 1,0% (II), 3,0% (III) e 5,0% (IV) de rGO-g; c) TPS/PLA (30:70) (I) e TPS/PLA (30:70) com 1,0% (II), 3,0% (III) e 5,0% (IV) de rGO-g. 65
Figura 36 – Filmes de rGO-g sobre placas de vidro nas concentrações de 1,0 (a), 2,0 (b) e 3,0 % (c) (m/v) obtidos por *casting*..... 66
Figura 37 – Ensaio de biodegradação para os híbridos TPS/GO método “Soil Burial” 70
Figura 38 – (a) Amostra enterrada dentro do recipiente vedado com água (becher I) e solução de KOH (becher II); (b) Acondicionamento dos recipientes dentro da

câmara climática durante o ensaio de biodegradação norma ASTM D 5988-03. 73
Figura 39 – Imagem do medidor de condutividade de duas pontas: eletrodos vazios (a), posicionamento do disco entre os eletrodos (b), medição da resistividade com os eletrodos em operação com fonte de tensão direta (c)... 77
Figura 40 – Mecanismo de redução de compostos carbonilados com $NaBH_4$ (CHUA, PUMERA, 2014; SOLOMONS, 2012) 85
Figura 41 – Reação entre a glicose com as hidroxilas horizontais a superfície do GO (Adaptado de AKHAVAN, *et al*., 2012). 86
Figura 42 - Espectros de infravermelho para o GO (I), rGO-t (II); rGO- $NaBH_4$ (III) e rGO-g (IV)..... 87
Figura 43 - Termogramas com a variação de perda de massa em função do aumento da temperatura para o grafite (▽), GO(○), rGO-t (◇), rGO-$NaBH_4$ (△) e rGO-g (□)..... 88
Figura 44 – Difratogramas de raios-X na faixa de 2-35º (2□) : para o grafite (insert acima a direita superior), GO(I), rGO-t (II), rGO-$NaBH_4$ (III) e rGO-g (IV). 89
Figura 45 - Espectro de UV-vis de soluções aquosas (0,1 g/L) GO e dos produtos reduzidos..... 90
Figura 46 - Espectros de Raman: a) grafite (I) e GO (II); b) rGO-t (I); rGO- $NaBH_4$ (II) e rGO-g (III)..... 91
Figura 47 – Dispersões (1g/L) submetidas a ultrassom para o GO (a), rGO-t (b), rGO-t após 1h em repouso (b1), rGO-$NaBH_4$ (c), rGO-g (d). 92
Figura 48 - Imagens de microscopia eletrônica de SEM obtidas de filmes de GO (a) e rGO-g (b) observados no sentido transversal a superfície..... 93
Figura 49 - Difratogramas de raios-X na faixa de 2-35º (2□) para o GO (I), TPS (II) híbridos de TPS com 0,5% (III), 1,0% (IV), 1,5% (V) e 2,0% (VI) de GO (*insert* à direita corresponde a análise suplementar de difração de raios-X a baixos ângulos para os híbridos TPS/GO); (b) TPS (I), híbridos de TPS com 0,5% (II), 1,0% (III), 1,5% (IV) e 2,0% (V) de GO envelhecidos por 90 dias. 94
Figura 50 – Curvas de SAXS para o TPS (■, *insert* a direita), híbridos de TPS com 0,5% (◇), 1,0% (△), 1,5% (○) e 2,0% (□) de GO..... 96
Figura 51 - Análise termogravimétrica (a) e análise termogravimétrica derivatia (b) para o TPS (■), híbridos de TPS com 0,5% (◇), 1,0% (△), 1,5% (○) e 2,0% (□) de GO. 97

Figura 52 – Variação do Tan delta (a) e módulo de armazenamento (b) para o TPS (■), híbridos de TPS com 0,5% (◇), 1,0% (△), 1,5% (○) e 2,0% (□) de GO..... 98
Figura 53 - Variação da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para o TPS (■), híbridos de TPS com 0,5% (◇), 1,0% (△), 1,5% (○) e 2,0% (□) de GO. 99
Figura 54 – Imagens de TEM para os híbridos TPS/GO -1,0% (a,b), TPS/GO - 1,5% (c) e TPS/GO -2,0% (d)..... 101
Figura 55 – Microscopia eletrônica de varredura para o TPS (a), híbridos de TPS com 0,5% (b), 1,0% (c), 1,5% (d) e 2,0% (e, e1) de GO. 102
Figura 56 – Condutividade em função do teor de GO adicionado nos híbridos TPS/GO..... 102
Figura 57 - Módulo (a) tensão máxima na ruptura (b) e alongameto máximo na ruptura (c) obtidos dos ensaios de tração para o TPS e híbridos TPS/GO. ... 103
Figura 58 – Perda de massa durante o período de biodegradação para para o TPS sozinho (■), híbridos de TPS com 0,5% (◇), 1,0% (△), 1,5% (○) e 2,0% (□) de GO. 105
Figura 59: Espectros de FTIR antes (a) e depois de 90 dias (b) de biodegradação em solo para o TPS (traço I), híbridos de TPS com 0,5% (traço II), 1,0% (traço III), 1,5% (traço IV) e 2,0% (V) de GO. Razão entre a intensidade das bandas 995 /1022 cm^{-1}. 106
Figura 60 - Difratogramas de raios-X na faixa de 2-35º (2□) para TPS (I), híbridos de TPS com 0,5% (II), 1,0% (III), 1,5% (IV) e 2,0% (V) de GO após 90 dias de biodegradação..... 107
Figura 61: Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas da superfície dos materiais após 90 dias de encubação em solo: TPS (a) e para os híbridos de TPS com 0.5% (b), 1.0% (c), 1.5% (d) e 2.0 % (e) de GO. 109
Figura 62 – a) Modelo de Li & Neuman: plotagem do lado esquerdo da Equação 24 em função do γl de cada solvente (β = 0.0017); b) Modelo de Owens & Wendt: plotagem do lado esquerdo dessa equação em função do segundo termo da Equação 25. 113
Figura 63: Difração de raios-X para: a) rGO-g (I) TPS (II), TPS/rGO-g - 5,0% (III), PLA (IV), e PLA/rGO-g - 5,0% (V) de rGO-g; b) rGO-g (I) TPS/PLA (70:30) (II) e TPS/PLA (70:30) com 1,0% (III), 3,0% (IV) e 5,0% (V) de rGO-g; c) rGO-g (I)

TPS/PLA (50:50) (II) e TPS/PLA (50:50) com 1,0% (III), 3,0% (IV) e 5,0% (V) de rGO-g; d) rGO-g (I) TPS/PLA (30:70) (II) e TPS/PLA (30:70) com 1,0% (III), 3,0% (IV) e 5,0% (V) de rGO-g; O *insert* a direita superior corresponde a faixa de baixo ângulo de 0,6º-8,0º. 116
Figura 64 - Difração de raios-X para os materiais envelhecidos: a) TPS (I), TPS/rGO-g - 5,0% (II), PLA (III) e PLA/rGO-g - 5,0% (IV) de rGO-g; b) TPS/PLA (70:30) (I) e TPS/PLA (70:30) com 1,0% (II), 3,0% (III) e 5,0% (IV) de rGO-g; c) TPS/PLA (50:50) (I) e TPS/PLA (50:50) com 1,0% (II), 3,0% (III) e 5,0% (IV) de rGO-g; d) TPS/PLA (30:70) (I) e TPS/PLA (30:70) com 1,0% (II), 3,0% (III) e 5,0% (IV) de rGO-g; 117
Figura 65 – Curvas de SAXS para o PLA/ATBC com o ajuste (*fitting,* linha contínua vermelha) com o modelo de Beaucage (Equação 28) para o pico de cristais de PLA a q=0,15 nm^{-1} 119
Figura 66: Curvas de SAXS: a) TPS (□), TPS/rGO-g – 5,0% (○), PLA (△), PLA/rGO-g – 5,0% (◇); b) TPS/PLA (70:30 (□) e TPS/PLA (70:30) com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g; c) TPS/PLA (50:50) (□) e TPS/PLA (50:50) com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g; d) TPS/PLA (30:70) (□) e TPS/PLA (30:70) com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) 124
Figura 67 – Termogramas (massa remanescente em função da temperatura para: a) TPS (□), TPS/rGO-g – 5,0% (△), PLA (○) e PLA/rGO-g – 5,0% (◇); b) TPS/PLA (70:30) (□) e TPS/PLA (70:30) com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g; c) TPS/PLA (50:50) (□) e TPS/PLA (50:50) com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g; d) TPS/PLA (30:70) (□) e para TPS/PLA (30:70) com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g. 126
Figura 68 – Termogravimetria derivativa para: a) TPS (□), TPS/rGO-g – 5,0% (△), PLA (○) e PLA/rGO-g – 5,0% (◇); b) mistura 70:30 TPS/PLA (□) e para essa mistura com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g; c) mistura 50:50 TPS/PLA (□) e para essa mistura com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g; d) mistura 30:70 TPS/PLA (□) e para essa misturacom 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g 127
Figura 69 - Variação de Tan em função da temperatura para: (a) TPS (□), TPS/rGO-g – 5,0% (△), PLA (○) PLA/rGO-g -5,0% (◇); (b) TPS/PLA (70:30) (□) e TPS/PLA (70:30) com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g; (c) TPS/PLA (50:50) (□) e TPS/PLA (50:50) com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇)

de rGO-g; (d) TPS/PLA (30:70) (□) e TPS/PLA (30:70) com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g; 130
Figura 70 - Variação do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para: a) TPS (□) TPS/rGO-g -5,0% (○), PLA plastificado com ATBC (△), TPS/rGO-g – 5,0% (◇) e PLA/rGO-g -5,0% (◇); b) TPS/PLA (70:30) (□) e TPS/PLA (70:30) com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g; c) TPS/PLA (50:50) (□) e TPS/PLA (50:50) com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g; d) TPS/PLA (30:70) (□) e TPS/PLA (30:70) com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g; 131
Figura 71 – Curvas de calorimetria diferencial de varredura para a) TPS (I), TPS/rGO-g – 5,0% (II), PLA (III), e PLA/rGO-g – 5,0% (IV) de rGO-g; b) TPS/PLA (70:30) (I) e TPS/PLA (70:30) com 1,0% (II), 3,0% (III) e 5,0% (IV) de rGO-g; c) TPS/PLA (50:50) (I) e TPS/PLA (50:50) com 1,0% (II), 3,0% (III) e 5,0% (IV) de rGO-g; TPS/PLA (30:70) (I) e TPS/PLA (30:70) com 1,0% (II), 3,0% (III) e 5,0% (IV) de rGO-g..... 133
Figura 72 - Variação da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento a 170ºC para: a) TPS (□), TPS/rGO-g – 5,0% (△), PLA (○) e PLA/rGO-g – 5,0% (◇); b) TPS/PLA (70:30) (□) e TPS/PLA (70:30) com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g; c) TPS/PLA (50:50) (□) e TPS/PLA (50:50) com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g; d) TPS/PLA (30:70) (□) e TPS/PLA (30:70) com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g 135
Figura 73: Imagens de SEM para TPS/PLA (70:30) (a) e para TPS/PLA (70:30) 1,0% (b), 3,0% (c) e 5,0% (d) de rGO-g. À direita, com o número 1, está a mesma amostra obtida após a extração seletiva da fase PLA com clorofórmio. 139
Figura 74: Imagens de SEM para TPS/PLA (50:50) (a) e TPS/PLA (50:50) 1,0% (b), 3,0% (c) e 5,0% (d) de rGO-g. À direita, com o número 1, está a mesma amostra obtida após a extração seletiva da fase PLA com clorofórmio. 140
Figura 75: Imagens de SEM para TPS/PLA (30:70) (a) e TPS/PLA (30:70) com 1,0% (b), 3,0% (c) e 5,0% (d) de rGO-g. À direita, com o número 1, está a mesma amostra obtida após a extração seletiva da fase TPS com água. Nas amostras a1 e d1 encontra-se a medição do tamanho das cavidades da fase dispersa seletivamente extraída. 141
Figura 76 - Condutividade elétrica dos híbridos TPS/PLA com rGO-g pelo método de DC. 143

Figura 77: Curvas de tensão versus deformação para: a) TPS/PLA (70:30) (I) e p TPS/PLA (70:30) com 1,0% (II), 3,0% (III) e 5,0% (IV) de rGO-g; b) TPS/PLA (50:50) (I) e TPS/PLA (50:50) com 1,0% (II), 3,0% (III) e 5,0% (IV) de rGO-g; c) TPS/PLA (30:70) (I) e TPS/PLA (30:70) com 1,0% (II), 3,0% (III) e 5,0% (IV) de rGO-g 145
Figura 78 – Curvas de força (N) versus tempo (ms) para os híbridos de composição TPS/PLA 70:30 (a), 50:50 (b) e 30:70 (c). 148
Figura 79 – Imagens dos híbridos após a fratura: TPS/PLA (70:30)/ rGO-g - 5,0% (a), TPS/PLA (50:50)/ rGO-g - 5,0% (b), TPS/PLA (30:70)/ rGO-g - 5,0% (c).148
Figura 80 – Imagens de SEM das fraturas dos corpos de prova após o ensaio de impacto: TPS/PLA (70:30) (a) e para TPS/PLA (70:30) com 5,0% de rGO-g (a1), TPS/PLA (50:50) (b) e para o TPS/PLA (50:50) com 5,0% de rGO-g (b1), TPS/PLA (30:70) (b) e para o TPS/PLA (30:70) com 5,0% de rGO-g (b1), TPS/PLA (70:30) (d) e TPS/PLA (70:30 com 5,0% de rGO-g (d1), em menor ampliação. 149
Figura 81 - Emissões cumulativas de CO_2 das amostras durante o período de incubação de 183 dias em solo: a) TPS/PLA (70:30) (□) e TPS/PLA (70:30) com 5,0% de rGO-g (○); b) TPS/PLA (50:50) (□) e TPS/PLA (50:50) com 5,0% de rGO-g (△); c) TPS/PLA (30:70) (□) e TPS/PLA (30:70) com 5,0% (◇) de rGO-g; d) Referência positiva (papel filtro) 152
Figura 82– Espectros de FTIR: a) TPS (I) e PLA (II) sozinhos; b) TPS/PLA (70:30) antes (I) e após (II) a biodegradação, b1) TPS/PLA (70:30) com 5,0% de rGO-g antes (I) e após (II) a biodegradação; c) TPS/PLA (50:50) antes (I) e após (II) a biodegradação, c1) TPS/PLA (50:50) com 5,0% de rGO-g antes (I) e após (II) a biodegradação; d) TPS/PLA (30:70) antes (I) e após (II) a biodegradação, d1) TPS/PLA (30:70) com 5,0% de rGO-g antes (I) e após (II) a biodegradação. 155

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tamanho da fase dispersa e propriedades mecanicas das PA6/EPR, PA6/ABS e PA6/EMA com diferentes argilas (KELNAR et. al., 2007)..... 32
Tabela 2 - Diâmetro médio da fase dispersa antes e pós annnealing para misturas 70/30 PP/PS 34
Tabela 3 – Propriedades mecânicas de misturas obtidas por Austin e Kontopoulou (2006)..... 35
Tabela 4 – Processos de migração de CNTs em uma mistura PC/SAN definido por zonas reproduzidas de imagens de TEM (Adaptado de GOLDEL et al., 2012) 43
Tabela 5 – Determinação do $\omega 12$ seguindo modelos de Owens-Wendt, Girifalco-Good e Wu para diferentes misturas. 46
Tabela 6 – Composições dos experimentos dos híbridos TPS/GO..... 62
Tabela 7 – Composições dos experimentos dos híbridos TPS/PLA/rGO-g, TPS/rGO-g e PLA/rGO-g..... 64
Tabela 8 – Energia superficial dos solventes usados na metodologia para determinação da tensão interfacial do rGO 68
Tabela 9 – Energia superficial dos TPS e do PLA..... 68
Tabela 10 – pH médio do solo nos recipientes após o ensaio de biodegradação norma ASTM D 5988-03..... 72
Tabela 11 – Grau de cristalinidade dos híbridos obtido pela desconvolução da área dos halos amorfos e picos de reflexão dos difratogramas de raios-X (ANEXO I, Figura A1.1e A1.2)..... 95
Tabela 12 – O índice de consistência (K) e o índice de pseudoplasticidade (n) de acordo com a Lei da Potência. 99
Tabela 13 – Fotografias das amostras durante o ensaio de biodegradação "*Soil Burial*" 105
Tabela 14 - Grau de cristalinidade dos híbridos retirados do meio de biodegradação após 90 dias. Os valores pela desconvolução da área dos halos amorfos e picos de reflexão dos difratogramas de raios-X (ANEXO I, Figura A1.3)..... 108
Tabela 15 – Ângulo de contato médio e dos solventes na superfície e Wsl do filme rGO-g. 111

Tabela 16 - Análise comparativa das energias superficiais para o rGO-g obtidos nas metodologias de Li & Neuman e de Owens & Wendt; tensão superficial entre o rGO-g com o TPS e o PLA, parâmetro de umedecimento obtidos nas metodologias de Girifalco-Good e Owens & Wendt. 114
Tabela 17 – Grau de cristalinidade dos híbridos obtido pela desconvolução da área dos halos amorfos e picos de reflexão dos difratogramas de raios-X (ANEXO I, Figura A1, A5-A8). 118
Tabela 18 - Espessura das diferentes famílias de agregados obtidos por meio do ajuste das curvas experimentais de SAXS por meio da Equação de Hanley. 125
Tabela 19 – Eventos térmicos obtidos com as análises de TGA para o TPS, PLA e os híbridos. 128
Tabela 20 – Valores de módulo de armazenamento a 25ºC e Tan □□obtidos com as análises de DMA para o TPS, PLA plastificado e os híbridos. 132
Tabela 21 - Propriedades térmicas obtidas das análises de DSC para o PLA e os híbridos. 134
Tabela 22 – O índice de consistência (K) e o índice de pseudoplasticidade (n) de acordo com a Lei da Potência dos polímeros e dos híbridos. 136
Tabela 23 - Valores de módulo, tensão na ruptura e alongamento na ruptura obtidos com o ensaio de tração..... 145
Tabela 24 - Valores de resistência ao impacto..... 150
Tabela 25 – Imagem das amostras antes e após a incubação e perda massa no ensaio de biodegradação - Norma ASTM D5988-03..... 153

LISTA DE SIMBOLOS

ΔH_f	Calor latente de fusão
ΔH_0	Entalpia de fusão do polímero 100 % cristalino
$\sum$	Somatório
ϕ	Fração
η	Viscosidade
K	Índice de consistência
n	Índice de pseudoplasticidade
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
$\dot{\gamma}_{app}$	Taxa de viscosidade aparente
τ_w	Tensão de cisalhamento na parede do capilar
$\dot{\gamma}_w$	Taxa de cisalhamento dentro da parede do capilar
γ	Tensão superficial
γ_s	Tensão superficial do sólido
γ_s^p	Tensão superficial do sólido com contribuição de forças polares
γ_s^d	Tensão superficial do sólido com contribuição de forças dispersivas
γ_l	Tensão superficial do líquido
γ_l^p	Tensão superficial do líquido com contribuição de forças polares
γ_l^d	Tensão superficial do líquido com contribuição de forças dispersas
W_{sl}	Trabalho de adesão
d_{001}	distância interlamelar ou espaçamento basal
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
I(q)	Intensidade de espalhamento

p	Razão de aspecto
q	Vetor de espalhamento
2θ	Ângulo de difração
$\tan\delta$	Fator de perda
T_c	Temperatura de cristalização
T_m	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1

2. OBJETIVO 3

2.1. OBJETIVO GERAL 3

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS 3

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4

3.1. MATERIAIS POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS 4

3.2. AMIDO TERMOPLÁSTICO 5

3.3. POLI (ÁCIDO LÁTICO) 9

3.4. MISTURAS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO E POLI(ÁCIDO LÁTICO) 11

3.5. GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO: ESTRUTURA, ESTRATÉGIAS DE OBTENÇÃO E ESTABILIDADE 12

3.5.1. Nanocompósitos de grafeno 17

3.5.2. Óxido de grafeno como nanocarga em matrizes de amido termoplástico e poli(ácido lático) 18

3.6. MORFOLOGIA DE MISTURAS FÍSICAS POLIMÉRICAS OBTIDA POR EXTRUSÃO 21

3.7. USO DE NANOCARGAS COMO COMPATIBILIZANTES EM MISTURAS POLIMÉRICAS 26

3.7.1. Localização da nanocarga: Efeito na compatibilização e na morfologia da mistura polimérica 28

3.7.2. Efeito do tipo de morfologia na condutividade de misturas poliméricas com nanocargas de carbono 40

3.7.3. Estimativa de localização da nanocarga por fatores termodinâmicos 44

4. MATERIAIS E MÉTODOS 51

4.1. REAGENTES 51

4.2. EQUIPAMENTOS 52

4.3 PROPOSTA METODOLÓGICA 55

4.3.1. Primeira etapa: Síntese e caracterização do óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) 55

4.3.2. Segunda etapa: Obtenção e caracterização de híbridos TPS/GO 56

4.3.3. Terceira etapa: Obtenção e caracterização de híbridos TPS/rGO e PLA/rGO e misturas híbridasTPS/PLA/rGO 57

4.4. METODOLOGIA 59

4.4.1. Sintese do óxido de grafeno 59
4.4.2. Redução do óxido de grafeno 59
4.4.2.1. Preparação das dispersões de óxido de grafeno para as reações de redução 59
4.4.2.2. Redução do GO com boro-hidreto de sódio 59
4.4.2.3. Redução térmica do GO 60
4.4.2.4. Redução do GO com glicose 60
4.4.2.5. Purificação dos produtos reduzidos por diálise 60
4.4.3. Obtenção de amido granular plastificado 61
4.4.4. Obtenção dos híbridos TPS/GO 61
4.4.5. Obtenção dos híbridos TPS/rGO, PLA/rGO e misturas híbridas TPS/PLA/rGO 63
4.4.6. Estimativa de localização do rGO nos híbridos TPS/PLA/rGO-g por meio da tensão interfacial entre os componentes 66
4.4.7. Ensaio de envelhecimento em câmera climática 68
4.4.8. Ensaios de biodegradação 69
4.4.8.1 Híbrido TPS/GO – método soil burial 69
4.4.8.2 Híbridos TPS/PLA/rGO – método norma ASTM D5988-03 70
4.4.9. Caracterização dos materiais em ordem alfabética 73
4.4.9.1. Análise dinâmico-mecânica (DMA) 73
4.4.9.2. Análise termogravimétrica (TGA) 73
4.4.9.3. Calorimetria diferencial de varredura (DSC) 74
4.4.9.4. Difração de raios-X (XRD) 75
4.4.9.5. Ensaio de condutividade elétrica de corrente contínua (DC) 76
4.4.9.6. Ensaios mecânicos 77
4.4.9.6.1 Ensaios de Impacto – método IZOD 77
4.4.9.6.2 Ensaios de tração 77
4.4.9.7. Espectrometria de Ultravioleta-Visível (UV-Vis) 78
4.4.9.8. Espectroscopia Raman 79
4.4.9.9. Espectroscopia na regiã o do infravermelho (FTIR) 79
4.4.9.10. Espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS) 80
4.4.9.11. Microscopias 80
4.4.9.11.1 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) 80
4.4.9.11.2 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) 81
4.4.9.12. Reometria capilar 82
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 84

5.1. SINTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO E SEU DERIVADO REDUZIDO 84
5.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) 86
5.1.2. Análise termogravimétrica (TGA) 87
5.1.3. Difração de raios-X (XRD) 88
5.1.4. Espectrometria de Ultravioleta-Visível (UV-Vis) 89
5.1.5 Espectroscopia Raman 90
5.1.6. Escolha do GO reduzido para uso nos híbridos TPS/PLA/rGO ... 91
5.1.7. Microscopia eletrônica de varredura (SEM) 92
5.2. HÍBRIDOS TPS/GO 93
5.2.1. Difração de raios-X (XRD) 93
5.2.2. Espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS) 95
5.2.3. Análises térmicas 96
5.2.3.1 Análise termogravimétrica (TGA) 96
5.2.3.2 Analise dinâmico mecânica (DMA) 97
5.2.4. Reometria capilar 98
5.2.5. Microscopias 100
5.2.5.1 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) 100
5.2.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) 101
5.2.6. Ensaio de condutividade elétrica de corrente contínua (DC) 102
5.2.7. Propriedades mecânicas - Ensaios de tração 103
5.2.8. Ensaio de biodegradação *soil burial* 104
5.2.8.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) 105
5.2.8.2. Difração de raios-X (XRD) 107
5.2.8.3. Microscopia eletrônica de varredura (SEM) 108
5.3. HÍBRIDOS TPS/PLA/rGO, PLA/rGO E TPS/rGO 109
5.3.1 Estimativa da localização do rGO-g nos híbridos TPS/PLA/rGO-g 109
5.3.2. Difração de raios-X (XRD) 114
5.3.3. Espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS) 118
5.3.4. Análises térmicas 125
5.3.4.1 Análise termogravimétrica (TGA) 125
5.3.4.2 Análise dinâmico mecânica (DMA) 128
5.3.4.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) 132
5.3.4. Reometria capilar 135
5.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (SEM) 137

5.3.6. Ensaio de condutividade elétrica de corrente contínua (DC) 142
5.3.7. Propriedades mecânicas 144
5.3.7.1. Ensaios de tração 144
5.3.7.2 Ensaios de impacto – método IZOD 146
5.3.8. Ensaio de biodegradação - norma ASTM D 5988-03 150
5.3.8.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) 153
6. CONCLUSÕES 156
7. SUGESTÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS 160
REFERÊNCIAS 161
APENDICE A – PRODUÇÃO CIENTÍFICA DO DOUTORADO 187
ANEXO A - DESCONVOLUÇÃO MATEMÁTICA DO HALO AMORFO E PICOS DE REFLEXÃO DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X 189
ANEXO B - QUANTIDADE (mg) DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO_2) LIBERADO NOS TESTES DE BIODEGRADAÇÃO NORMA ASTM D5988-03 196

1. INTRODUÇÃO

O acúmulo de materiais plásticos no meio ambiente tem-se configurado como grave problema ambiental. Cerca de 50-70% dos resíduos de plástico em aterros municipais são de embalagens de polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de alta densidade (PEAD), poli(tereftalato de etileno) (PET), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e poli(cloreto de vinila) (PVC) (KUNWAR *et al*., 2016; ANDRADY, NEAL, 2009). A reciclagem é uma das ações mais importantes para diminuir o impacto causado por esses materiais, porém a sua eficácia é prejudicada, de um modo geral, pelo baixo valor agregado ao produto reciclável, falta de logística do estado, além da falta de conscientização da população. Por isso em torno de 20% dos plásticos pós-consumo são reciclados e o restante torna-se uma grande ameaça a animais aquáticos e terrestres (PLASTIVIDA, 2012; THOMPSON *et al*., 2009). Logo, a reciclagem energética acaba sendo uma outra alternativa para esses materiais, mas o processo de incineração possui elevado potencial poluidor (KUNWAR *et al*., 2016; PINTO, 2012).

Por serem isolantes elétricos, os polímeros também são largamente aplicados como embalagem de equipamentos eletrônicos. Entretanto, a fricção e o contato com eletrificação levam ao armazenamento de carga elétrica estática na superfície desses materiais. Esse comportamento torna-se um problema, pois pode prejudicar o funcionamento de componentes eletrônicos sensíveis como *hardwares* e *chips* ou ocasionar acúmulo de impurezas que podem ser adsorvidas pelos circuitos elétricos acarretando na diminuição do desempenho dos produtos eletrônicos ou até mesmo incêndio por superaquecimento (SAINI, SHARMA, AKODIA, 2016; CHUBB, 2007). Para resolver esse problema misturas de termoplásticos com polímeros condutores como a polianilina (MARTINS, DE PAOLI, 2005) e a incorporação de nanopartículas de carbono (AL-SALEH; SUNDARARAJ, 2009) vêm sendo estudadas para produzir plásticos semicondutores com propriedade antiestética.

A incorporação de nanopartículas de carbono em materiais poliméricos constitui-se em alternativa viável para obter-se materiais condutores ou semicondutores, com uma gama de aplicações (ANTUNES,VELASCO, 2014; MITTAL et al., 2014). Por possuírem baixo peso, fácil moldagem e custo

relativamente baixo esses materiais podem apresentar vantagens frente a outros materiais condutores (PINTO et al., 2012). Em contrapartida, o descarte desse “material polimérico condutor” pode desencadear danos ao meio ambiente, visto que a sua reciclagem será limitada devido à presença da nanocarga condutora (CURTIS, 2013), além do fato desse “material híbrido” não possuir rotulagem adequada para ser descartado adequadamente. Por esse motivo, o mais prudente seria substituir os plásticos convencionais empregados atualmente na fabricação de materiais condutores por polímeros biodegradáveis e, assim, reduzir os impactos ambientais do produto descartado.

O grafeno é uma nanocarga de carbono bidimensional (2D) com espessura planar de um átomo, oriundo da esfoliação da grafite e possui elevada área superficial especifica e condutividade elétrica. Por isso, o grafeno vem sendo considerado como uma promissora nanocarga em compósitos poliméricos, visando desenvolver materiais semicondutores, sensores, além de um excelente agente de reforço (DREYER *et. al*., 2010; NOVOSELOV *et. al.*, 2004; ZHU *et al.*, 2010).

Dentro da categoria *“biobased plastic products”* (produtos plásticos derivados de produtos biológicos), o amido destaca-se por ser um material abundante na natureza de custo relativamente baixo (European Bioplastics, 2011; ÁLVAREZ-CHÁVEZ *et al.* 2012). O amido ocorre naturalmente sob a forma de grânulos semicristalinos e é constituído basicamente dos polissacarídeos amilose e amilopectina que ao ser submetido a tratamento termomecânico dá origem ao amido termoplástico (TPS), capaz de ser moldado para a fabricação de artefatos biodegradáveis. Devido a sua elevada hidrofilicidade esse material apresenta pouca estabilidade dimensional e propriedades mecânicas empobrecidas. Assim, tem-se buscado obter misturas de amido com polímeros sintéticos biodegradáveis, visando o desenvolvimento de materiais de baixo impacto ambiental (HALLEY, AVÉROUS, 2014).

Ao desenvolver um material de menor impacto ambiental, deve-se levar em consideração o seu ciclo de vida. Por isso um polímero biodegradável que tenha a sua matéria-prima oriunda de uma biomassa renovável, deve ter relevância na escolha do componente da mistura que será feita com o amido. O poli(ácido lático) (PLA) tem seu monômero obtido a partir da conversão da glicose, oriunda de fontes agrícolas, por um processo bioquímico. Atualmente, o

PLA é o único polímero biodegradável produzido em escala industrial e possui propriedades mecânicas satisfatórias, transparência e boa capacidade de estiramento (DMYTROW *et al*., 2011; NAMPOOTHIRI, NAIR, JOHN, 2010).

Apesar do interesse substancial em utilizar nanopartículas como agentes de reforço, a literatura tem abordado o seu efeito na compatibilização e controle de morfologia em misturas poliméricas (FENOUILLOT, CASSAGNAU, MAJESTE, 2009). Esse efeito a ação da nanopartícula na diminuição das tensões interfaciais e nos parâmetros reológicos das fases poliméricas (LIPATOV, 2002; FENOUILLOT, CASSAGNAU, MAJESTE, 2009).

Essa tese baseia-se no uso de óxido de grafeno e de seu derivado reduzido como um agente de reforço em materiais biodegradáveis compostos por TPS e PLA. Uma possível estratégia de compatibilização baseada na incorporação do óxido de grafeno reduzido em uma mistura biodegradável composta pela mistura TPS/PLA também será estudada visando produzir materiais com boa performance mecânica e com propriedades semicondutoras.

2. OBJETIVO

2.1. OBJETIVO GERAL

Incorporar o óxido de grafeno e seu derivado reduzido em polímeros biodegradáveis por extrusão, visando produzir materiais com propriedades mecânicas satisfatórias e de menor impacto ambiental para aplicação como embalagens descartáveis ou de uso não prolongado e, se eletricamente condutor, também para embalagens antiestática.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter e caracterizar o óxido de grafeno a partir da oxidação da grafite e conseguinte redução desse material utilizando reagentes de baixo custo e de menor impacto ambiental, visando obter carga com propriedade condutora;

- Avaliar o efeito do óxido de grafeno nas propriedades do amido termoplástico;

- Usar o óxido de grafeno reduzido como compatibilizante de misturas TPS/PLA;
- Elaborar uma metodologia que promova a dispersão do óxido de grafeno na mistura polimérica;
- Obter híbridos TPS/PLA/rGO com diferentes composições e avaliar o tipo de morfologia obtida;
- Obter híbridos TPS/rGO e PLA/rGO e compará-los ao híbrido TPS/PLA/rGO, visando investigar a interação do rGO com cada polímero;
- Avaliar viabilidade dos materiais híbridos obtidos por meio de caracterizações quanto às suas propriedades em geral, ao envelhecimento e à biodegradação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. MATERIAIS POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS

Os polímeros biodegradáveis naturais geralmente são obtidos a partir do ciclo de crescimento de organismos vivos, como os polissacarídeos (amido, celulose, quitina, ácidos algínicos), polipeptídios naturais, poliésteres bacterianos como o poli(hidroxibutirato) (PHB), e poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHB-V). Alguns polímeros biodegradáveis são sintetizados a partir de monômeros oriundos de fontes naturais renováveis. Nessa classe, estão incluídos o poli(ácido lático) (PLA), o poli(ácido glicólico) (PGA), o poli(ácido glicólico-co-ácido lático) (PGLA). Esses polímeros têm vasta aplicação biomédica, principalmente como cápsulas de liberação controlada de fármacos e fixadores em cirurgias (NAIR; LAURENCIN, 2007; GANDINI, 2008).

Nos últimos 10 anos, vários plásticos biodegradáveis têm sido introduzidos no mercado; porém, eles representam apenas uma pequena parcela do mercado em comparação com os plásticos convencionais, devido ao alto custo relacionado com a sua produção. Assim, um dos principais desafios de um

material biodegradável é garantir a sua viabilidade econômica e resistência mecânica para que possa ser uma opção na substituição dos plásticos convencionais (HALLEY, AVÉROUS, 2014; SHAH *et al*., 2008).

A biodegradação de um polímero ocorre por meio da deterioração de suas propriedades físicas e químicas e diminuição de sua massa molar até a sua completa conversão a CO_2, H_2O, CH_4 e outros produtos de baixa massa molar, sob a influência de microrganismos, via reações enzimáticas (fatores bióticos) e/ou químicas (fatores abióticos). O processo de biodegradação ocorre em duas etapas: Na primeira o microrganismo libera enzimas extracelulares sob o material e promove a clivagem de ligações lábeis, principalmente funções C-O-C. Após a formação de oligômeros, esses produtos são transportados para dentro da célula do microrganismo, onde é bioassimilado e mineralizado. Dependendo do tipo de microrganismo, esse processo pode ser aeróbico ou anaeróbico, e se dá por ocompleto quando o resíduo desaparece e é convertido em produtos gasosos (CO_2 majoritariamente), água e sais (LUCKACHAN, PILLAI, 2011; SHAH, et. al., 2008).

No mundo existem várias normas que são usadas para a cerificação de um plástico biodegradável, as quais possuem vários requisitos e testes de biodegradação para diferentes meios como por exemplo: compostagem industrial ou aterro doméstico, digestão anaeróbica, ambiente marinho. Entre essas normas se destacam ASTM 6400-99 (Sociedade Americana para teste em materiais) e a ISO 17088:2008 (Organização internacional para normalização). Embora elas apresentem semelhanças, a primeira define que o plástico deva perder cerca de 90% de sua massa em 180 dias e a segunda é mais ampla e pode definir o plástico como biodegradável ou como um produto que sofre “desintegração durante a compostagem”.

3.2. AMIDO TERMOPLÁSTICO

O amido é o principal polissacarídeo de reserva do reino vegetal, ocorre na natureza na forma de grânulos, obtidos de diversas fontes tais como: cereais, raízes e tubérculos. Trata-se de um carboidrato polimérico constituído por dois polissacarídeos, a amilose minoritariamente e a amilopectina majoritariamente. A amilose possui estrutura linear, composta por unidades de D-glicose, ligadas

por ligações α-(1→4). A amilopectina é altamente ramificada, com unidades de D-glicose ligadas através de ligações α-(1→4) e ramificações em α-(1→6) (RODRIGUES, EMEJE, 2011; LU, 2009) (Figura 1 a,b). No interior do grânulo a amilose, de menor massa molar, se distribui entre as moléculas de amilopectina, de maior massa molar (Figura 2a). A amilopectina é o componente que confere a cristalinidade ao amido e mantêm a estrutura do grânulo. Seu elevado número de ramificações lineares, derivadas a partir de uma cadeia central, adquire conformação em hélice estabilizada por ligações de hidrogênio, as quais se agregam formando os clusters (cachos) e que dão origem às lamelas cristalinas. As regiões cristalinas são separadas por uma zona amorfa, constituída pela zona ramificada da molécula da amilopectina (Figura 2b). Essas estruturas formam os denominados anéis de crescimento com uma parte amorfa e outra cristalina, que dão forma aos grânulos do amido (Figura 2c).

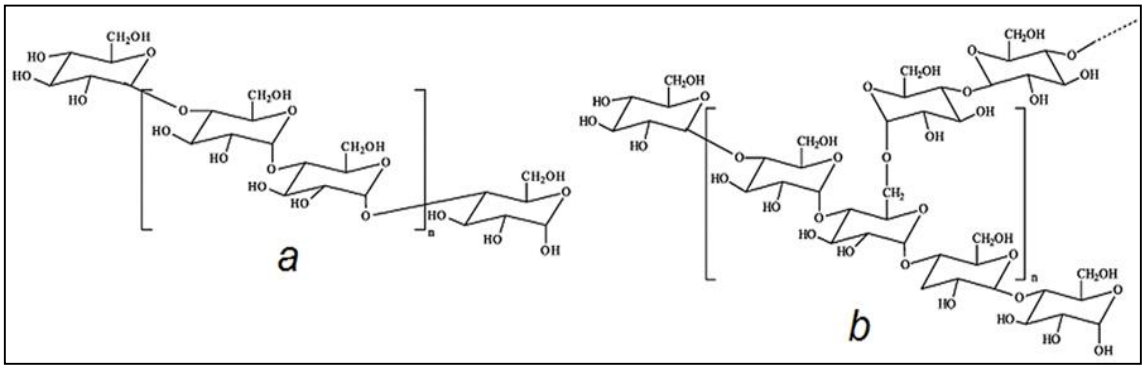


Figura 1 - Estrutura química da amilose (a) e amilopectina (b) (Adaptado de CORRADINI *et al.*, 2005).

A obtenção do amido termoplástico (TPS) se deve à destruição da estrutura cristalina do granulo por meio da ação conjunta de pressão, cisalhamento e temperaturas na faixa de 90-180 ºC, na presença de um plastificante (GANDINI, 2008). Dessa forma é obtido um material viscoso que pode ser moldável em equipamentos de injeção e extrusão, assim como os polímeros termoplásticos convencionais. Os plastificantes mais empregados para o amido são os polióis, tais como o glicerol, o sorbitol e a sacarose. O glicerol, co-produto do biodiesel é o mais utilizado devido a seu baixo custo e origem renovável. Até então, a eleição do glicerol como um plastificante ideal é atribuída à sua elevada interação com a amilose e amilpectina que promove a

redução da taxa de cristalização desses polissacarídeos durante o processamento do TPS (HALLEY, AVÉROUS, 2014; VAN SOEST et al., 1996b).

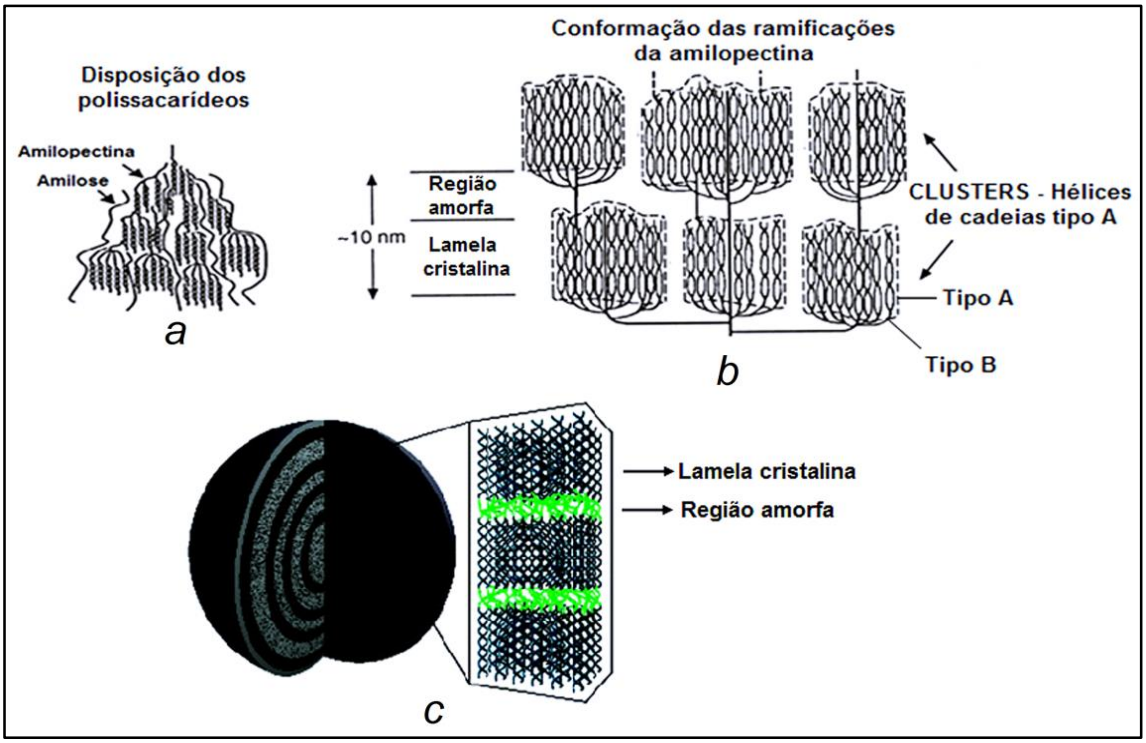


Figura 2 - Esquemas representando: a disposição da amilose e da amilopectina nos grânulos de amido (a), a formação das lamelas cristalinas e regiões amorfas oriundas dos clusters de formados pelas ramificações da amilopectina (b) e a representação da estrutura granular cristalina interna do amido mostrando os anéis de crescimento formados pela estrutura da amilopectina (c) (Adaptado de MYERS et al, 2000; YU, CHRISTIE, 2005).

Devido à hidrofilicidade do amido a presença de água, em ação conjunta com o plastificante, também tem forte influência durante o processo de obtenção do amido termoplástico e é responsável pelos processos de gelatinização e fusão. A gelatinização ocorre a temperaturas em torno de 70 ºC, em excesso de água, iniciando-se pelo inchamento dos grânulos, seguido de desestruturação da estrutura cristalina da amilopectina e lixiviação das moléculas de amilose para fora do grânulo. A fusão ocorre em presença de quantidades bem menores de água e a ruptura da estrutura cristalina ocorre a temperaturas mais elevadas. Geralmente esses processos podem ocorrer simultaneamente ou em maior intensidade dependendo do teor de umidade do amido granular. No estado fundido o TPS tem as moléculas amilopectina e amilose com estrutura desorganizada (Figura 3a). Após ser resfriado a estrutura cristalina da

amilopectina continua desfeita e as hélices de amilose tendem a sofrer organização (Figura 3b). Por isso o TPS, apesar de ser predominantemente amorfo, possui baixo grau de cristalinidade (HALLEY, AVÉROUS, 2014; VERMEYLEN, DERYCKE, DELCOUR, 2006).

Uma das principais características dos materiais à base de amido é a sua acelerada biodegradação. O TPS descartado em solo é consumido rapidamente por microrganismos que atuam por meio de reações enzimáticas, hidrolisando as ligações glicosídicas dos polissacarídeos levando à formação de glicose e outros oligossacarídeos (SIRACUSA *et al*., 2008). Por esse motivo esse material é largamente utilizado como componente de misturas poliméricas visando o aumento da taxa de biodegradação do produto pós-consumo.

Após ser gelatinizado ou fundido, o amido termoplástico pode sofrer outro fenômeno chamado de retrogradação, caracterizado pela reorganização da estrutura semicristalina do amido. Tal comportamento é observado durante o envelhecimento do TPS e pode variar com o teor de umidade do ambiente. Com o avanço do tempo a água vai penetrando no material e o efeito plastificante torna-se mais enérgico promovendo a reorganização das ramificações da amilopectina por meio do rearranjo de suas hélices (Figura 3c). Essa reorganização leva a formação de novas zonas cristalinas que conferem ao TPS envelhecido caráter rígido e quebradiço comprometendo a sua aplicação em longo prazo (SANDHU, SINGH, 2007; SHOGREN, 1992). Para resolver esse problema a estratégia mais eficiente baseia-se na diminuição da hidrofilicidade do TPS por meio de misturas físicas com polímeros hidrofóbicos como poliolefinas (FERREIRA et al, 2014; HALLEY, AVÉROUS, 2014) e poliesteres (ZENG, LI, DU, 2015; HALLEY, AVÉROUS, 2014). Sucessivamente, a adição de nanoargilas lamelares ao amido também vem sendo estudada visando conferir propriedade de barreira à umidade ao TPS (CHIVRAC *et al*., 2010; MAGALHÃES, ANDRADE, 2009), e consequentemente, a melhoria das propriedades mecânicas desse material.

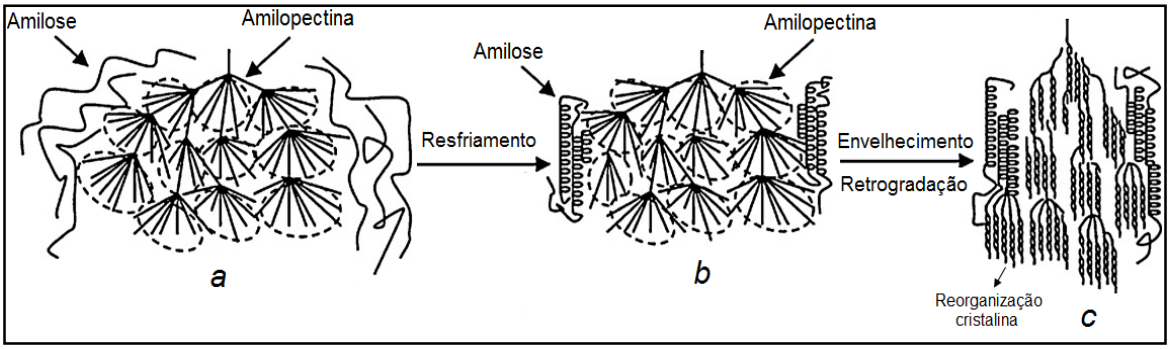


Figura 3 - TPS no estado fundido (a), TPS estado sólido (b), Reorganização da amilopectina após envelhecimento (c) (Adaptado de YU, CHRISTIE, 2005).

3.3. POLI (ÁCIDO LÁTICO)

O poli(ácido lático) (PLA) é um poliéster alifático, termoplástico, biodegradável e compostável. Suas ligações éster podem ser potencialmente hidrolisáveis quando submetidas à ação de enzimas de microrganismos sob condições favoráveis para promover a sua biodegradação. No entanto, a sua completa biodegradação pode variar de vários meses até dois anos, dependendo das condições ambientais. Outra característica ambiental do PLA é a obtenção do monômero ácido lático a partir da fermentação da glicose oriunda de inúmeras fontes renováveis (WANG, YU, MA *et al*., 2007; NAMPOOTHIRI *et al.*, 2010).

A produção industrial do PLA de alta massa molar consiste na rota sintética de polimerização via abertura de anel (ROP) utilizando o lactídeo, dímero cíclico do ácido lático. Primeiramente, o lactídeo é obtido via policondensação do ácido lático e em seguida é utilizado como monômero de partida na presença de catalisadores (Figura 4a-c). Dentre todos os catalisadores usados para a polimerização dos lactídeos, os derivados de chumbo, titânio, estanho, zinco e alumínio são os mais citados na literatura, como o 2-etil-hexanoato de estanho (II) e o zinco metálico (JÉRÔME, LECOMTE, 2008).

A quiralidade do monômero de partida dá origem a PLA com diferentes estereoformas. A polimerização de monômeros levógiros origina o poli(L-ácido lático) ou poli(L-lactídeo) (PLLA), enquanto a de dextrógiros, leva ao poli(D-ácido lático) ou poli(D-lactídeo) (PDLA). Existe ainda uma terceira forma, o poli(DL-ácido lático), ou poli(DL-lactídeo) (PDLLA), resultante da polimerização dos

isômeros levógiro e dextrógiro, o que fornece uma mistura racêmica, fazendo com que o PDLLA seja oticamente inativo, com sequências isotáticas e atáticas (NAMPOOTHIRI *et al.*, 2010; SARASUA *et al*., 2005; AHMED *et al*., 2009). O grau de cristalinidade do PLA é resultado de sua pureza ótica (porcentual de unidades D, L, ou DL), além de sua massa molar. Com o aumento de sua estereorregularidade, há uma maior organização macromolecular que promove a formação de lamelas cristalinas constituídas de hélices estabilizadas por fortes interações intermoleculares através de interações estáveis do tipo dipolo-dipolo (KROUSE, SCHROCK, COHEN, 1987; SARASUA *et al*., 2005). A taticidade desse polímero também é um fator determinante em sua morfologia e influencia diretamente o tipo de conformação helicoidal dos segmentos da macromolécula. No PLA sindiotático, a alternância dos segmentos da cadeia leva a hélices mais estáveis e por isso essa estereoforma leva a propriedades superiores, com taxas de cristalização e temperatura de fusão cristalina (T_m) mais elevada, quando comparada à forma isotática. Consequentemente, as propriedades térmicas, mecânicas, bem como o seu comportamento durante o processamento, são afetados pelas estereossequências dos meros (SARASUA *et al*.,2005; AHMED *et al*., 2009; NAMPOOTHIRI, NAIR, JOHN, 2010). A Figura 5 mostra as diferentes microestruturas do PLA de acordo com sua estereorregularidade.

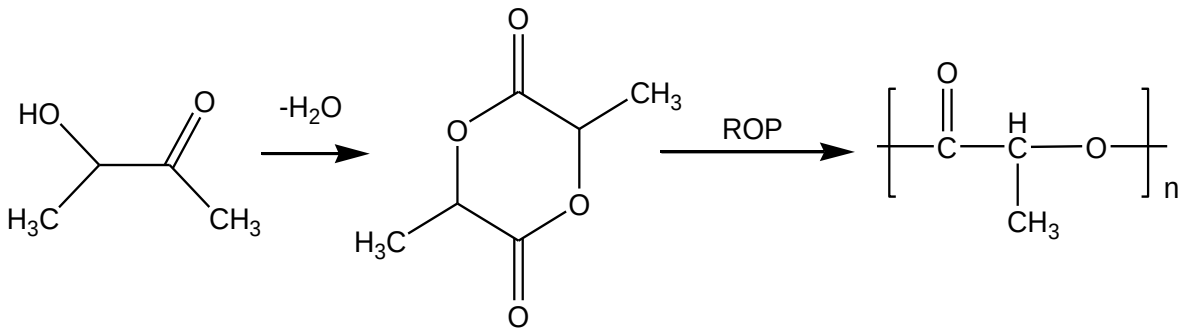


Figura 4 - Monômero ácido lático (a), dímero cíclico do ácido lático (b) poli (ácido lático) (c) (Adaptado de RASAL, JANORKAR, HIRT, 2010).

A produção biotecnológica do ácido lático e o uso de catalisadores para a produção de PLA de alta massa molar tornam o seu custo elevado fazendo com que sua aplicação em alguns setores se torne pouco viável (NAMPOOTHIRI; NAIR; JOHN, 2010; FUKUSHIMA *et al*., 2009). Por esse motivo

a sua principal aplicação se restringe à área biomédica, como fixadora em cirurgias, substratos para a regeneração de tecidos entre outras. Por isso a literatura propõe realizar misturas de PLA com o TPS visando diminuir o custo do material final, aumentar a sua taxa de biodegradação e conseguir um material com propriedades mecânicas satisfatórias (ZENG; LI; DU, 2015; HUNEAULT; LI, 2012; WANG; YU; MA, 2007).

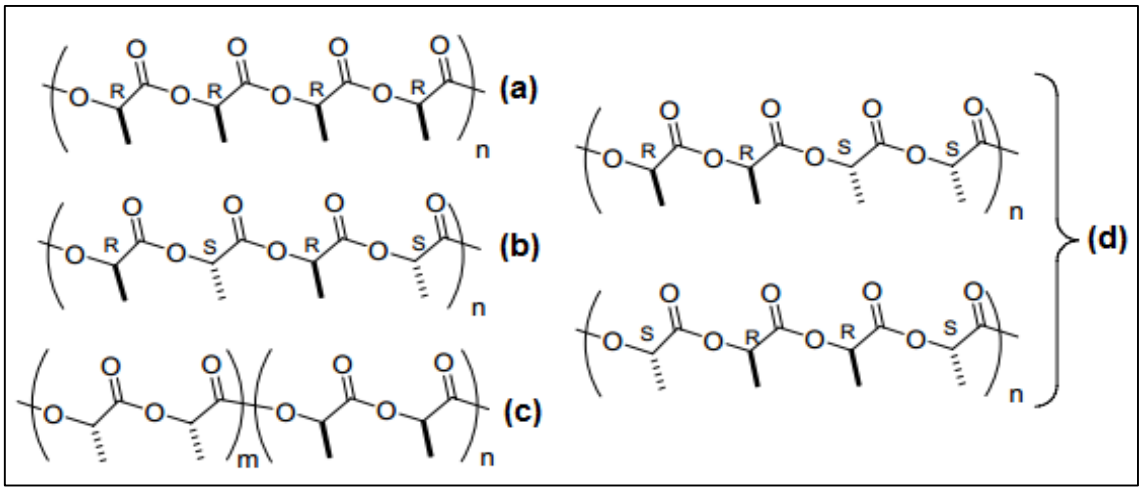


Figura 5 - Diferentes microestruturas de acordo com as estereossequencias do PLA: (a) isotático, (b) sindiotático, (c) estereobloco isotático, (d) atático (PORTER, 2006)

3.4. MISTURAS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO E POLI(ÁCIDO LÁTICO)

Misturas TPS/PLA vêm sendo estudadas visando unir o baixo custo e acelerada biodegradação do TPS com as boas propriedades mecânicas do PLA em um mesmo material para aplicação como embalagens descartáveis ou itens de uso não prolongado. Entretanto esses dois polímeros são termodinamicamente imiscíveis e muitas estratégias de compatibilização têm estudadas. As estratégias consistem na síntese do compatibilizante, *in situ* (durante o processo de mistura) ou *ex situ* (modificação de pelo menos um dos polímeros antes de promover a mistura). As diferentes rotas de compatibilização podem ser divididas em: a funcionalização do amido ou do poliéster *in situ, a* formação de reticulações entre o amido e o poliéster *in situ* e o uso copolímeros em bloco como compatibilizantes.

O método de compatibilização *in situ* mais convencional consiste na extrusão reativa com anidrido maleico para funcionalizar previamente o PLA

(HENAULT, LI, 2007) ou para promover ligações entre as fases (WANG, YU, MA, 2007). Também esse método foi feito com agentes de acoplamento como o 4,4-bis-metileno (fenilisocianato) (SCHWACH et al., 2008) e o maleato de dioctila (ZHANG, SUN, 2004). Entretanto os autores relatam a dificuldade de obter-se materiais com propriedades adequadas com essas metodologias. Ainda a aplicação desses métodos em larga escala poderia apresentar dificuldades, pois o uso de reagentes com certa toxicidade necessitaria de uma etapa posterior para tornar o material isento de impurezas.

O uso de copolímeros consiste na síntese prévia de um copolímero e posterior adição do mesmo na mistura polimérica. Nesse contexto, Wootthikanokkhan *et. al*. (2012) sintetizaram o copolímero amido graftizado com PLA maleatado (PLA-g-MTPS) empregado como compatibilizante de uma mistura PLA/TPS obtida por extrusão e conseguiram aumentar a adesão entre as fases evidenciada pela melhoria em propriedades mecânicas. Por metodologia semelhante, Yang, Wistrand e Hakkarainen (2013) sintetizaram um copolímero (St-g-PLA) por meio da enxertia do monômero ácido lático na superfície do amido granular seguida de posterior polimerização do PLA. O St-g-PLA compatibilizou de fato as fases, o que segundo os autores foi muito importante para diminuir a hidrofilicidade do material e preservar as propriedades mecânicas após o envelhecimento do material.

3.5. GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO: ESTRUTURA, ESTRATÉGIAS DE OBTENÇÃO E ESTABILIDADE

O grafeno é caracterizado por ser uma nanocarga bidimensional (2D) de carbono com espessura planar de um átomo (1 nm). Os átomos de carbono que compõem uma monocamada possuem hibridização sp^2 e são ligados uns aos outros configurando uma estrutura semelhante à de um favo de mel. Estruturalmente, as folhas de grafeno assumem uma conformação empilhada, estabilizada por interações do tipo van der Waals dando origem ao grafite (KUILLA, BHADRA, YAO, 2010; SHAHIL, BALANDIN, 2012). Quanto ao comprimento das folhas, considera-se que uma célula unitária de grafeno tenha uma estrutura de nanofita (*nanoribbon*) (GNR) de tamanho inferior a 50 nm (Figura 6a). Entretanto, a configuração dos átomos de carbono como ponte zig-zag (*zig-zag bridge*) (Figura 6b) ou como poltrona (*armchair*) (Figura 6c) podem

provocar diferentes orientações das folhas. Na configuração ponte zig-zag pares de 5 a 7 anéis de carbono estão ligados paralelamente, separados por anéis hexagonais, e o limite do ângulo que separa esses anéis é em torno de 21º. Na configuração de poltrona (*armchair*) pares de 5 a 7 anéis de carbono estão diagonalmente opostos, também separadaos por anéis hexagonais, e o limite do ângulo que separa os anéis é maior, em torno de 28,7º. Por isso, esse último é ligeiramente mais desordenado (GRANTAB; SHENOY; RUOFF, 2010; VO et al., 2014).

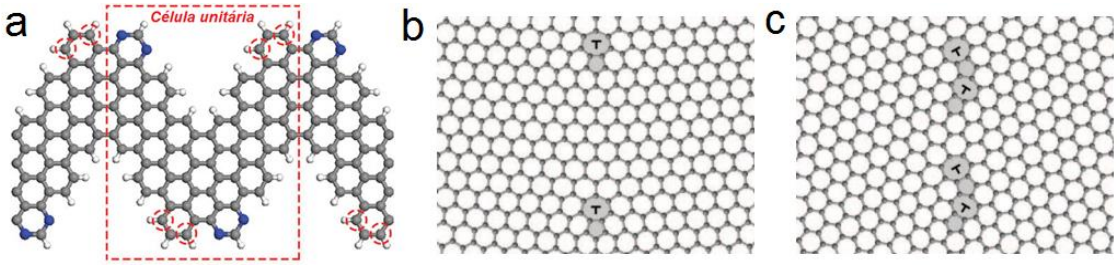


Figura 6 – Célula unitária de um GNR de grafeno (a), configuração dos átomos de carbono como ponte zig-zag (*zig-zag bridge*) (Figura 6b) ou como polrona (*armchair*). (Adaptado de GRANTAB; SHENOY; RUOFF, 2010; VO et al., 2014).

A principal forma de obtenção de folhas de grafeno, denominada abordagem “top down”, consiste basicamente na destruição das interações van der Waals da estrutura grafítica, por meio de esfoliação mecânica ou química. Na esfoliação mecânica, as folhas de grafeno são removidas usando uma fita adesiva em contato com o grafite. Esse método consiste em preparar montículos de grafite pirolítico altamente orientado que posteriormente é prensado contra um fotorresiste úmido sob um substrato de vidro e submetido a processo de cozimento. Após a cocção, os montículos aderem-se à camada do fotorresiste, de onde as folhas de grafeno são removidas com a fita adesiva e detectadas por técnicas microscópicas. Embora a técnica pareça simples, o seu rendimento é extremamente baixo e ainda há dificuldade no controle do número de camadas de carbono no grafeno produzido (SOLDANO, MAHMOOD, DUJARDIN, 2010; KUILLA, BHADRA, YAO, 2010).

A esfoliação química consiste de modificar a superfície da grafite e aumentar a distância interplanar entre os planos de carbono da estrutura grafítica. Esse método baseia-se na oxidação da grafite e gera o óxido de grafite, um produto intermediário com grupos funcionais hidroxila, epóxi e carboxila distribuídos aleatoriamente na superfície da estrutura grafítica (Figura 7a,b).

Esse método foi desenvolvido por HUMMERS e OFFEMAN (1958) e baseia-se na suspensão de flocos em uma mistura altamente oxidante. Durante o processo de oxidação, a quebra das interações de van de Waals seguida do distanciamento do plano basal ocorre em função da forte interação entre os átomos de oxigênio dos grupos funcionais e as moléculas de água do meio reacional. Para a obtenção das folhas de de óxido de grafeno (GO), o óxido de grafite é disperso em solventes polares, principalmente a água, e submetido à agitação mecânica ou radiação ultrassônica. Durante esse processo, o solvente intercala-se com as camadas do óxido de grafite e promove a obtenção de folhas individuais de GO e dá origem a suspensões coloidais estáveis (STANKOVICH *et al*., 2006; BECERRIL et al., 2008). Essa estabilidade é atribuída não só à hidrofilicidade do GO, mas também às cargas negativas na sua superfície, oriundas da ionização dos grupos funcionais em contato com o solvente (Figura 7c) (PAREDES *et al.*, 2008, BECERRIL *et al*., 2008).

A oxidação química da grafite é o método mais empregado para se obter folhas de GO; entretanto, provoca defeitos estruturais nas folhas de GO. Por isso, quando comparado com o grafeno, o GO apresenta decréscimo das suas propriedades mecânicas e condutoras (STANKOVICH *et al*., 2006; PAREDES *et al*., 2008). Para reduzir o número de defeitos e garantir a estabilidade do GO algumas metodologias consistem na redução do GO, levando ao óxido de grafeno reduzido (rGO) (Figura 7d). Esse processo tem como objetivo a regeneração da estrutura grafítica por meio de sua desoxigenação ou inserção de moléculas em sua superfície para melhorar a simetria das folhas de carbono e obter-se uma condutividade similar à do grafeno. Esse processo pode ser realizado por métodos químicos e térmicos. O método químico utiliza agentes redutores como a hidrazina (GILJE *et al*., 2007), o mais utilizado devido ao seu elevado potencial redutor, o boro-hidreto de sódio (CHUA, PUMERA, 2012) e alguns álcoois (SU *et al*., 2010). O método térmico consiste em aquecer o GO sob atmosfera inerte para promover um aumento da pressão entre os planos de carbono, resultando na reorganização da estrutura grafítica e na liberação de água dos grupamentos oxigenados convertidos como CO, CO_2; porém, esse método é menos eficiente que o método de redução química (SCHNIEPP *et al*., 2006; MCALLISTER *et al*., 2007).

Embora os métodos de redução química sejam muito eficientes o uso de alguns reagentes de elevada toxicidade configuram um grave problema ambiental, visto que a produção de grafeno em larga escala utilizaria altas quantidades desses reagentes. Refutando esses métodos algumas metodologias de menor impacto ambiental têm sido propostas na literatura. Dentre elas estão: a redução com L-ácido ascórbico (ZHANG*et. al.*, 2010), Vitamina C (FERNÁNDEZ-MERINO et al., 2010), aminoácidos não aromáticos (TRAN, KABIRI, LOSIC, 2014) e também o processo alternativo de biorredução (JANA et al. 2014) com meio formado pela água extraída de feijão verde (*Phaseolus aureus*) onde o mecanismo de redução do GO é atribuído ao ácido fítalico. Uma outra metodologia foi elaborada por Zhu et al. (2010) e consiste em empregar sacarídeos (glicose, frutose e sucrose) em meio básico para reduzir o GO. Segundo os autores esse método de redução, além de reduzir os defeitos nas folhas de grafeno, forma outros produtos oxigenados na superfície que tem um papel fundamental na repulsão das folhas, o que facilita a sua posterior esfoliação em solventes polares.

A inserção dos grupos oxigenados nas vacâncias dos plano basal do gafeno tornam o GO um produto metaestável suscetível a processos degradativos (BARINOV et al., 2009). Durante o envelhecimento e altas temperaturas os grupos oxigenados podem reagir entre si e alterar a densidade funcional do GO e prejudicar a dispersão das folhas de GO. Zhou e Bongiorno (2013) definiram o mecanismo de decomposição dos grupos oxigenados, os quais se baseiam em reações entre os grupos epóxi e hidroxila majoritariamente. Para os grupos situados no mesmo lado do plano basal de grafeno: A reação entre dois grupos epóxi leva à formação de oxigênio (Figura 8a). A reação entre dois grupos hidroxila resulta na formação de água ou grupo epóxi (Figura 8b). A reação entre os grupos epóxi e hidroxila leva à formação de oxigênio e hidrogênio molecular adsorvido pelo grafeno (Figura 8c). Para os grupos situados em lados opostos do plano basal de grafeno: A reação entre dois grupos epóxi leva à formação de um par de carbonilas intermediárias que se convertem em oxigênio (Figura 8d). A reação entre dois grupos hidroxila resulta na formação de um grupo epóxi e hidroxila em lados opostos do plano que reagem entre si para formar pares de carbonilas e hidrogênio atômico (Figura 8e). A reação entre os grupos epóxi e hidroxila leva à formação de um par de carbonilas

intermediárias que se convertem em oxigênio (Figura 8f). Por isso a redução redução do GO é importante para evitar flutuações na densidade funcional na superfície das folhas de grafeno.

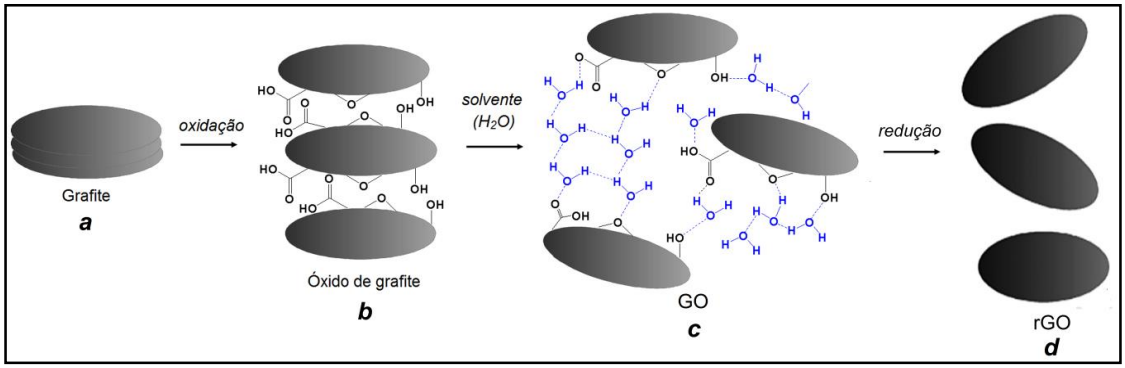


Figura 7 - Etapas na obtenção do óxido de grafite: (a) Grafite com folhas empilhadas (b) óxido de grafite com distanciamento das folhas, (c) Óxido de grafeno disperso por meio de interações de hidrogênio entre os grupos carboxila, epóxi e hidroxila com a água e (d) óxido de grafeno reduzido.

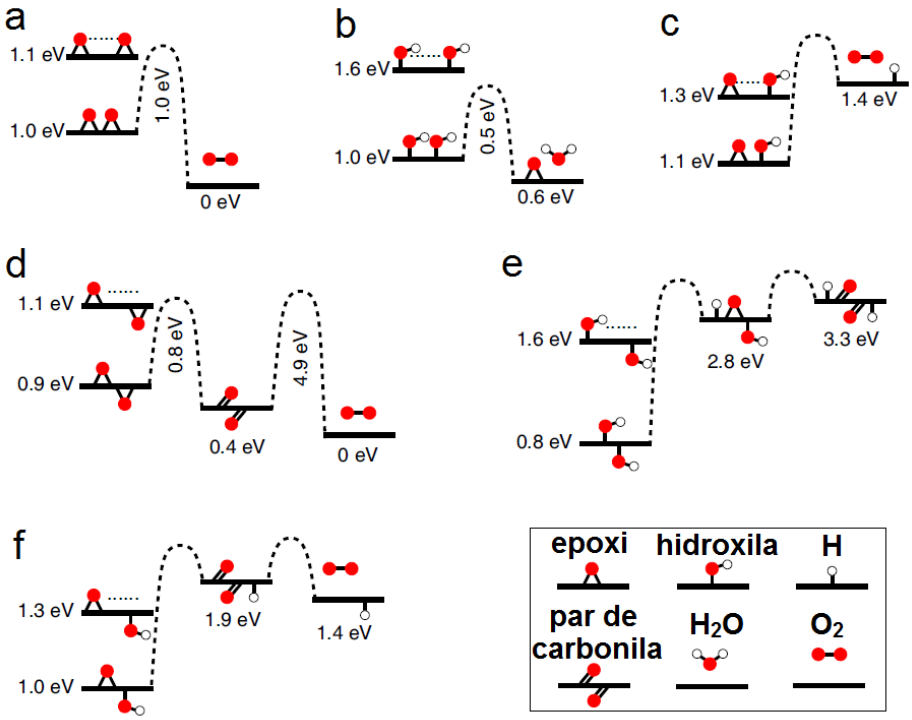


Figura 8 – Reações entre os grupamentos hidroxila e epóxi na superfície do GO por degradação térmica ou envelhecimento: reação exotérmica entre dois grupos epóxi (a), reação exotérmica entre dois grupos hidroxila (b), reação endotérmica entre os grupos epóxi e hidroxila (c) no mesmo plano; reação exotérmica entre grupos epóxi (d), reação entre dois grupos (e), reação entre os grupos epóxi e hidroxila (f) em lados opostos ao plano. Os valores de energia (eV) correspondem ao ΔG para o oxigênio (Adaptado de ZHOU, BONGIORNO 2013).

3.5.1. Nanocompósitos de grafeno

A obtenção de nanocompósitos do tipo polímero/grafeno usando polietileno (KIM et al., 2011), poliestireno (STANKOVICH et al., 2006), polipropileno (SONG et al., 2011), poli(tereftalato de etileno) (LI, JEONG, 2011), polianilina (TUNG et al., 2011), poli(álcool vinílico) (ZHAO et al., 2010), poli(metacrilato de metila) (JANG et al., 2009) e o PLA (WANG, QUIU, 2011; SHEN et al., 2012; LI et al., 2014) são reportadas em literatura. Os autores relataram que o grafeno conduz a aumentos consideráveis nas propriedades mecânicas, melhorias nas propriedades térmicas e mudanças na cristalinidade.

A condutividade elétrica em compósitos poliméricos de grafeno ocorre por meio da formação de uma rede condutora, que promove o transporte de elétrons pela matriz polimérica. Essa rede condutora é associada a uma concentração mínima (ou crítica), denominada limiar de percolação (*percolation threshold*), a qual permite a conectividade entre as nanopartículas. A Figura 9 mostra uma representação esquemática de uma curva de condutividade desse compósito em função da concentração de carga. Quando a concentração vai aumentando, as partículas começam a se interconectar, a condutividade vai aumentando e uma inflexão na curva se inicia. O aumento expressivo da condutividade acontece após a concentração crítica de carga ser ultrapassada, a qual é determinada no ponto de inflexão da curva de condutividade (TERRONES et al., 2011). Na maioria dos casos, o limiar de percolação para os nanocompósitos de grafeno e óxido de grafeno reduzido é alcançado a baixas concentrações da nanopartícula, as quais podem variar de 0,1 a 5,0% (STANKOVICH et al., 2006, SONG et al., 2011, SHEN et al., 2012; SHEN et al., 2009).

As técnicas comumente empregadas para a preparação desses materiais são a mistura em solução ou a polimerização *in situ*. Na mistura em solução, ocorre a inserção peliminar do grafeno em uma solução de polímero seguida da evaporação do solvente. Entretanto, durante a evaporação do solvente pode ocorrer a reagregação das folhas do grafeno (SONG et al., 2011; KIM et al., 2011). Na polimerização *in situ*, o grafeno é previamente adicionado ao meio reacional de polimerização e a esfoliação ocorre durante o crescimento das cadeias (MILANI et al., 2013). A intercalação por fusão é a menos utilizada,

levando-se em conta a dificuldade de esfoliar o grafite no polímero no estado fundido (SONG et al., 2012; LI et al., 2014). Por esse motivo, o uso do óxido de grafeno pode ser uma forma de conseguir a esfoliação das folhas de grafeno em função dos grupamentos hidroxila, epóxi e carboxila, que permitem a funcionalização da superfície da grafite para potencializar as interações com a matriz polimérica no estado fundido (MITTAL et al., 2014).

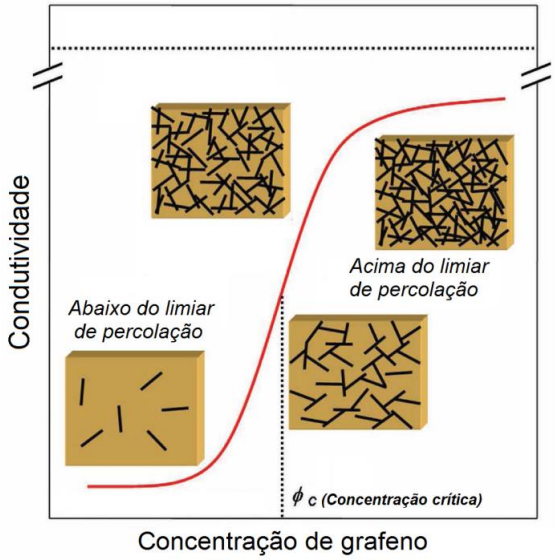


Figura 9 – Variação da condutividade em função da concentração de carga em compósitos de grafeno (Adaptado de TERRONES et al. 2011)

3.5.2. Óxido de grafeno como nanocarga em matrizes de amido termoplástico e poli(ácido lático)

De acordo com a literatura, a obtenção de materiais PLA/GO ocorre via solução com auxílio de radiação ultrassônica para a dispersão das folhas de GO na solução de polímero (WANG, QUIU, 2011; SHEN et al., 2012; LI et al., 2014). Materiais TPS/GO foram pouco estudados e a sua obtenção consiste na solubilização do GO em água, também com auxílio de radiação ultrassônica, e posterior adição ao amido granular seguido por gelatinização (LI; LIU; MA, 2011; MA et al., 2013).

Wang e Qiu (2011) investigaram o efeito do GO na cristalização de materiais PLLA/GO, preparados em solução de dimetilformamida (DMF) e submetidos à cristalização isotérmica a várias temperaturas. De acordo com os autores, a taxa de cristalização do PLLA é substancialmente aumentada com o

acréscimo do teor de GO, atribuída ao efeito nucleante dessa nonanocarga que aumenta a velocidade de crescimento das lamelas do PLLA.

SHEN et al. (2012) avaliaram o efeito de três tipos de GO reduzido nas propriedades condutoras de PLA/GO obtidos por solução em DMF. O GO reduzido por meio da funcionalização superficial com polivinilpirrolidona (PVP) (rGO-p), com D-Glicose (rGO-g) e reduzido termicamente (GO). Comparando os valores de condutividade (Figura 10), o PLA/rGO-g apresentou a maior condutividade a baixos teores da nanopartícula. Tal comportamento foi atribuído à formação do limiar de percolação em torno de 1,25%. Para o PLA/rGO-p, o limiar de percolação foi alcançado com maiores teores de carga. Entretanto, devido à maior massa molar do PVP, uma melhor dispersão do GO na matriz foi observada. Para o PLA/GO, o limiar de percolação foi obtido somente com altos teores da nanocarga. Segundo os autores, esse comportamento é atribuído à baixa conversão da reação de redução térmica. Em suma, a vantagem da modificação de GO com glicose ficou evidente devido ao elevado valor da condutividade alcançado pelo PLA/rGO-g.

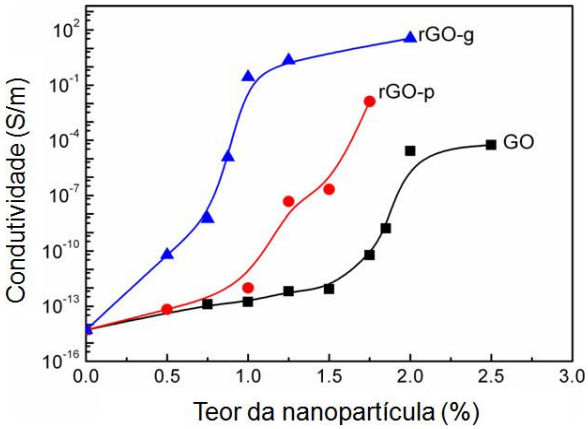


Figura 10 - Condutividade dos compósitos PLA com diferentes óxidos de grafeno em função do teor na nanopartícula condutora (Adaptado de SHEN et. al., 2012).

Li et al. (2014) propuseram obter nanocompósitos de PLA e GO via polimerização *in situ*. Durante a policondensação, o monômero de PLLA ligou-se covalentemente com os grupos funcionais do GO dando origem ao GO-g-PLLA. Esse componente foi misturado em solução com o PLLA virgem, moldado por compressão dando origem ao material PLLA/ GO-g-PLLA e foi

comparado com o PLLA/GO obtido pela mesma metodologia. De acordo com os autores um ganho expressivo em tenacidade foi alcançado pelo PLLA/GO-g-PLLA em comparação com o PLA/GO, Figura 11. Tal comportamento foi atribuído à boa homogeneidade da dispersão da nanocarga em função da graftzação do PLLA em sua superfície que contribuiu para o aumento da adesão da nanopartícula na matriz. Simultaneamente um aumento nas propriedades térmicas do PLLA/ GO-g-PLLA foi observada juntamente com aumento da sua cristalinidade por meio do aumento da T_m.

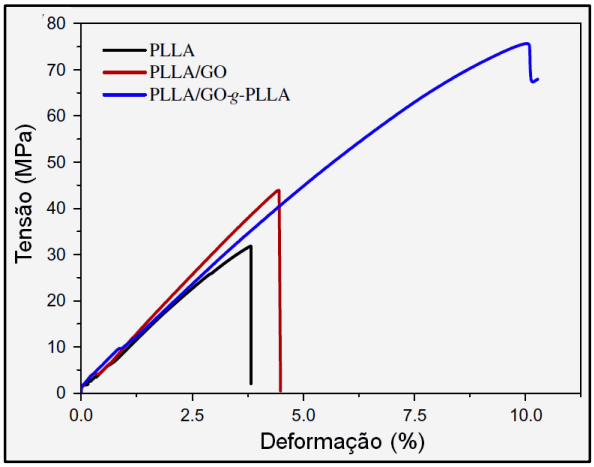


Figura 11 - Curvas de tensão *versus* deformação para o PLLA e seus nanocompósitos com GO (Adaptado de Li et. al., 2014).

Li, Liu e Ma (2011) propuseram a adição de GO ao TPS por meio solubilização preliminar do GO em água sob radiação ultrassônica, seguido da gelatinização do amido com essa solução em presença de glicerol. Os filmes TPS/GO foram obtidos pelo método *casting*. Segundo os autores as interações entre as cadeias do polissacarídeo e os grupos da superfície do óxido de grafite foram responsáveis pela dispersão das folhas de GO na matriz de TPS. Resultados de espectroscopia de infravermelho apresentaram deslocamentos das bandas em 1650 cm^{-1} de –OH, 1151 cm^{-1}, 1077 cm^{-1} de ligação C–O em C–O–H e 997 cm^{-1} de ligação C–O em C–O–C para valores menores de onda em torno de 1642 cm^{-1}, 1145 cm^{-1}, 1072 cm^{-1} e 993 cm^{-1} que estão associadas a interações de hidrogênio entre o TPS e o GO. Ensaios de propriedades mecânicas revelaram aumentos de cerca de 10 vezes, se comparado ao TPS sozinho, do módulo e resistência à tração. Como consequência uma diminuição

no alongamento na ruptura foi observado indicando o aumento da rigidez dos materiais TPS/GO.

Ma et al. (2013) propuseram a obtenção de filmes de TPS com GO e óxido de grafeno reduzido (rGO) por metodologia semelhante a de Li, Liu e Ma (2011). Os materiais TPS/rGO apresentaram aumentos consideráveis no módulo em comparação com o TPS/GO. Tal comportamento mostra que as estruturas das folhas de grafeno mais organizadas do rGO conferiram maior rigidez ao material. Também por esse motivo aumentos consideráveis na condutividade do material TPS/rGO foi observada, a qual foi potencializada quando o material foi submetido a condições de alta umidade, Figura 12. Por outro lado ensaios de permeação de vapor d'água mostraram que os materiais com rGO apresentaram menor hidrofilicidade com a utilização de baixos teores de nanocarga, o que pode ser associado à melhor dispersão do rGO na matriz, por meio de seus grupos funcionais, que conferiram melhor efeito de barreira no material.

.

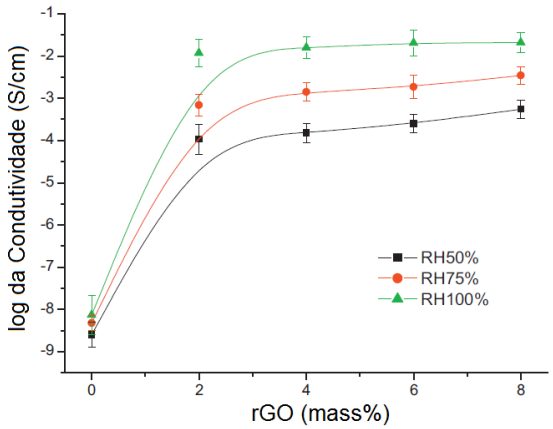


Figura 12 – Condutividade do TPS função do teor de rGO adicionado (Adaptado de MA et al., 2013)

3.6. MORFOLOGIA DE MISTURAS FÍSICAS POLIMÉRICAS OBTIDA POR EXTRUSÃO

As misturas poliméricas constituem-se em alternativa viável para obter-se novos materiais com melhor relação custo/benefício. As propriedades finais dessas misturas tais como mecânicas, térmicas e de condutividade elétrica são fortemente influenciadas pelo tipo de morfologia da mistura. Em geral, a

morfologia de uma mistura polimérica pode ser classificada principalmente por apresentar fases dispersas ou fases co-contínuas. Na morfologia de fases dispersa, o polímero em menor proporção forma domínios esféricos (gotas) ou cilindricos aleatoriamente dispersos na matriz, constituída do polímero em maior concentração. A morfologia de fases co-contínuas é observada quando os componentes, em proporções equivalentes, ultrapassam o ponto de percolação, e configuram-se de forma entrelaçada. (VEENSTRA et al., 2000; PÖTSCHKE, PAUL, 2003)

Geralmente, o controle e a estabilização da morfologia são resultantes do processo de compatibilização, o qual consiste da adição de um terceiro componente com afinidade por ambas as fases, ou por compatibilização reativa por meio da adição de reagentes que formem ligações entre as fases, com o objetivo de tornar as fases miscíveis (HARRATS et al.,2004; UTRACKI, 2008). Essa miscibilidade é governada por fatores termodinâmicos seguindo a 2ª Lei da Termodinâmica (Equação 1) a qual estabelece a condição necessária para haver miscibilidade. A diferença de energia livre (ΔG) deve ser menor do que zero o que caracteriza o sistema de mistura como espontâneo e próximo da idealidade ao passar do estado inicial (1) ao final (2).

$$\Delta \boldsymbol{G}_{\boldsymbol{mistura}} = \Delta \boldsymbol{H}_{\boldsymbol{mistura}} - \boldsymbol{T} \Delta \boldsymbol{S}_{\boldsymbol{mistura}} \qquad \textbf{Equação 1}$$

onde: ΔH é a diferença de entalpia (relacionada com os parâmetros de solubilidade do polímero e do agente compatibilizante), ΔS é a diferença de entropia e T a temperatura (K) da mistura.

A obtenção de misturas no estado fundido por extrusão baseia-se em separar as moléculas de um componente e misturá-las o mais intimamente possível com as moléculas do outro componente, previamente separadas. À medida em que a fusão ocorre, concomitantemente com o cisalhamento, a morfologia obtida está diretamente associada com os seguintes fatores (BHADRAIAH, 2004; SUNDARARAJ, MACOSKO, 1995; WILLEMSE et al., 1999):

a) Teor (ϕ) dos componentes em mistura ao longo da rosca;
b) Viscosidade (η)dos componentes;

c) Tensão interfacial entre os componentes;
d) Elasticidade da partícula no estado fundido submetida ao cisalhamento;
e) Deformação/quebra ("*drop break up*") e/ou a coalescência ("*coalescence*") das fases.

Contudo, a instauração da morfologia muitas vezes depende da ação conjunta dos fatores citados acima. O esquema da Figura 14 resume de forma simplificada esse labiríntico processo (BHADRAIAH, 2004) e abaixo estão listadas as situações possíveis que podem ocorrer:

a) Quando o polímero em maior concentração tem menor viscosidade, há a tendência de encapsular o polímero em menor concentração de maior viscosidade, que se configura como a fase dispersa. Porém, a fase dispersa pode ter vários tamanhos devido aos seguintes fatores:
   - Na ausência de compatibilizantes, a alta tensão interfacial dificulta a quebra da fase dispersa e a estabilização de domínios grandes é observada, há a predominância de processos de coalescência.
   - Na presença de compatibilizantes, a tensão interfacial é menor e ocorre a quebra progressiva dos domínios dispersos. Há a predominância de processos de deformação/quebra levando a morfologias com maior estabilidade.
   - O aumento do tempo sob cisalhamento pode promover a quebra progressiva da fase dispersa em tamanhos menores, mas a morfologia não será estável e, quando o material for fundido novamente, processos de coalescência irão ocorrer.
   - Quando a matriz possui maior elasticidade sob cisalhamento, ocorre maior deformação e consequente quebra da fase dispersa de tamanhos menores e uniformes.
   - Quando a fase dispersa possui maior elasticidade sob cisalhamento, a sua quebra é dificultada e o tamanho dos domínios é maior e com forma cilíndrica.

b) Quando o polímero de maior concentração tem menor viscosidade e o polímero de menor concentração tem maior viscosidade ocorre o entrelaçamento nas fases iniciais da rosca e a morfologia co-contínua é

formada. Porém pode ocorrer ou não uma inversão de fases e mudar a morfologia para fase dispersa:

- Na ausência de compatibilizante, a tensão interfacial é alta e como a fase de menor concentração tem maior viscosidade, as suas partículas se aproximam ainda mais, ocorre a coeleascência e a estabilização de longos e largos domínios.
- Na presença de compatibilizantes, a tensão interfacial é menor e há a possibilidade de quebra dos domínios e de ocorrência de inversão de fases e mudança da morfologia para fase dispersa;
- O aumento do tempo sob cisalhamento pode promover a quebra dos domínios com posterior inversão de fases mudando a morfologia para fase dispersa. Entretanto, a morfologia não será estável e quando o material for fundido novamente, processos de coalescência irão ocorrer e a morfologia co-continua será reestabelecida;
- Dependendo da elasticidade das fases sob cisalhamento, a forma das fases entrelaçadas pode variar. A fase de maior elasticidade irá promover o refinamento da morfologia co-contínua.

Para sistemas dispersos, alguns modelos matemáticos são adotados para correlacionar as condições do processamento, polímeros e compatibilizantes com a morfologia obtida. O primeiro deles baseado na razão de viscosidade (η_r) (Equação 2) considera que a razão de viscosidade entre a fase dispersa e a matriz deve aproximar-se de 1 para favorecer a quebra e uma boa dispersão da fase dispersa. Outro modelo, baseado no *Capillary Number* (*Ca*) (Equação 3) faz uma relação empírica entre a taxa de cisalhamento, a viscosidade da matriz, o diâmetro da partícula e a tensão interfacial entre os componentes. Dessa forma se *Ca* é pequeno as forças interfaciais são predominantes e a gota de fase dispersa permanece estabilizada. Acima de um valor crítico ($Ca_{crítico}$) as partículas tornam-se instáveis, deformam-se e se rompem, dando origem a domínios de tamanho reduzido. Essa quebra das partículas pode ser potencializada pela presença de um agente compatibilizante que diminui a tensão interfacial entre os componentes (SUNDARARAJ, MACOSKO,1995; MACOSKO et al., 2002;). Para fluxo do tipo elongacional, o

valor de $Ca_{crítico}$ é menor do que para fluxo do tipo cisalhante. Entretanto mesmo para blendas poliméricas que apresentem esses dois tipos de fluxo, o $Ca_{crítico}$ em fluxo cisalhante é utilizado como limite superior para o tamanho da partícula da fase dispersa antes que ocorra a sua quebra (MACOSKO, SUNDARARAJ, 1995; WILLEMSE et al., 1999).

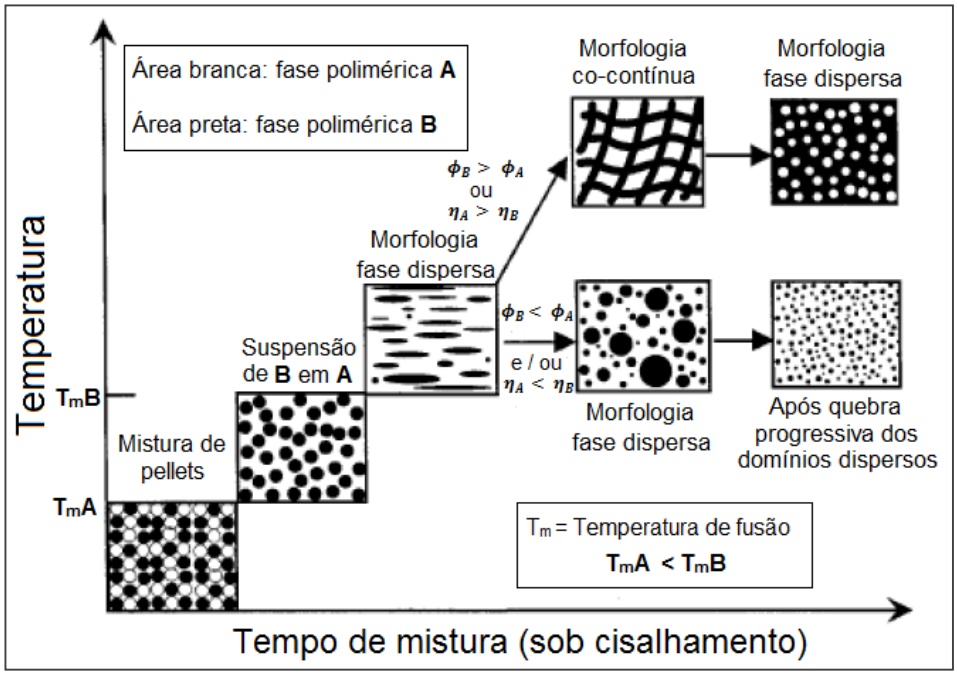


Figura 13 - Esquema representando o desenvolvimento da morfologia sob ação de cisalhamento (durante o processamento em extrusora) de uma mistura de polímeros A e B, considerando que a temperatura de fusão (T_m) do polímero A é menor do que a do polímero B; $\boldsymbol{\eta_A}$ e $\boldsymbol{\eta_B}$ são respectivamente a viscosidade dos polímeros A e B; $\boldsymbol{\phi_A}$ e $\boldsymbol{\phi_B}$ são respectivamente os teores dos polímeros A e B (Adaptado de BHADRAIAH, 2004).

$$\boldsymbol{\eta_r} = \frac{\boldsymbol{\eta_{dispersa}}}{\boldsymbol{\eta_{matriz}}} \qquad \textbf{Equação 2}$$

$$\boldsymbol{C_a} = \frac{\dot{\gamma}\ \boldsymbol{\eta_{matriz}}\ \boldsymbol{D}}{\mathbf{2}\Gamma} \qquad \textbf{Equação 3}$$

onde: $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, D é o diâmetro da gota da fase dispersa e Γ é a tensão interfacial dos componentes.

Para morfologias do tipo co-contínuas, considera-se que na proporção 50:50 os componentes estariam de forma entrelaçada; mas, devido à diferença de viscosidade dos componentes isso não ocorre exatamente nessa composição, mas sim, em uma faixa de composições. Esse intervalo de

composições é chamado de faixa de co-continuidade que pode variar de acordo com o comportamento reológico e a tensão interfacial entre os componentes. Em geral, o componente de baixa viscosidade e de maior elasticidade tende a dissipar energia gerada pelo cisalhamento e se configurar como uma fase continua. Para resolver esse problema a fração do polímero de maior viscosidade teria que ser aumentada na mistura para aumentar a conectividade entre as fases. Seguindo esse raciocínio, a Figura 14 mostra uma relação teórica entre a fração de volume dos polímeros na mistura e a razão de viscosidade dos polímeros para formar a estrutura co-contínua.

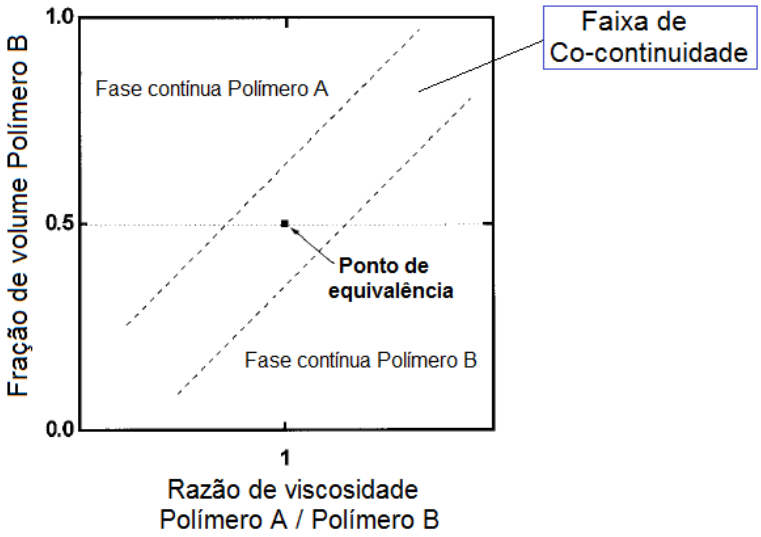


Figura 14 – Relação entre a fração de volume e a razão de viscosidade dos polímeros de uma determinada mistura; O ponto de equivalência corresponde ao ponto em que a razão de viscosidade é 1 e o teor dos componentes na misturaé 50:50. A região entre as linhas pontilhadas corresponde a faixa de co-continuidade (Adaptado de PÖTSCHKE, PAUL, 2003)

3.7. USO DE NANOCARGAS COMO COMPATIBILIZANTES EM MISTURAS POLIMÉRICAS

A presença de uma nanopartícula sólida em um sistema fundido tem forte influência sobre a miscibilidade da mistura. Os primeiros estudos realizados nos anos 60 abordavam a adição de negro de fumo em misturas entre elastômeros, com finalidade de reforço. Até então o negro de fumo ainda não era considerado como uma nanocarga (FENOUILLOT, CASSAGNAU, MAJESTE, 2009). Na década de 70 e 80, um grupo de pesquisa soviético coordenado por Yu Lipatov verificou a influência de nanocargas minerais nos parâmetros

termodinâmicos de misturas poliméricas (LIPATOV, SHIFRIN, VASILENKO, 1985; LIPATOV 2006). Seguindo essa teoria a energia livre do sistema em mistura composto pelos polímeros A e B e pela nanocarga, S, como compatibilizante, é estabilizada por meio da adsorção das nanopartículas pelas duas fases poliméricas concomitantemente (Equação 4). Desde então, pode-se dizer que a adição de uma nanopartícula inorgânica em uma mistura binária imiscível diminui as tensões interfaciais podendo levar a sua compatibilização. Para desempenhar esse papel, as nanopartículas devem possuir elevada área de superfície (S_0), por unidade de peso, o que impulsiona a sua interação com ambas as fases, formando uma interconexão nanoestruturada entre elas (LIPATOV, 2006). Ao observar a Equação 4, é evidente que a diminuição da tensão interfacial, promovida pela nanoparticula, irá depender da sua localização na interface da mistura. Entretanto, à medida que as pesquisas nessa área foram evoluindo, notou-se que a estabilização da morfologia também pode estar relacionada com a sua localização seletiva em uma das fases. Tal comportamento tem forte influência sobre razão de viscosidade o que desencadeia vários efeitos sobre os parâmetros reológicos da mistura, como os processos de deformação/quebra e de coalescência. Por isso, o controle da morfologia não é unicamente atribuído à redução da tensão interfacial, mas também às condições de fluxo do sistema (LIPATOV, 2006, FENOUILLOT, CASSAGNAU, MAJESTE, 2009).

$$\Delta \boldsymbol{G}_{\boldsymbol{mistura}} = \Delta \boldsymbol{G}_{\boldsymbol{AS}} + \Delta \boldsymbol{G}_{\boldsymbol{BS}} - \Delta \boldsymbol{G}_{\boldsymbol{AB}} \qquad \textbf{Equação 4}$$

Desde os anos 90 até os dias atuais houve a disseminação do emprego de nanocargas no controle de morfologia de misturas poliméricas em função dos seus efeitos singulares nas propriedades do material. Nesse contexto o negro de fumo (CB) foi incorporado com intuito de estabilizar morfologias co-contínuas visando o aumento da condutividade elétrica (SUMITA et al., 1992, HUANG et. al., 2002). Em seguida as sílicas (SiOs) e as argilas (MMTs) começaram a ganhar destaque tendo em vista o seu efeito potencial nos parâmetros reológicos da mistura e possibilidade de funcionalização superficial para o aumento da adesão interfacial, além da melhoria de propriedades mecânicas e térmicas (RAY et al., 2004; LIPATOV, 2006; HONG et al., 2007). Na última década, os

nanotubos de carbono (CNTs) e o óxido de grafeno reduzido (rGO) também começaram a ganhar destaque, principalmente para o desenvolvimento de materiais eletricamente condutores (LUNA, FILLIPONE, 2016).

De acordo com Lipatov (2006), sabendo-se que a miscibilidade da mistura está diretamente relacionada com a estabilidade termodinâmica do sistema pode-se dizer que a incorporação de uma nanocarga poderia contribuir para o aumento dessa estabilidade. Para isso considera-se que a interação entre as fases poliméricas é caracterizada pelo parâmetro termodinâmico de interação, χ_{AB}, usado para mensurar a estabilidade termodinâmica do sistema. Quando os dois polímeros misturados no estado fundido são miscíveis tem-se uma solução de apenas uma fase, $\chi_{AB} < 0$, ou seja, o sistema está em equilíbrio (Equação 5). Entretanto esta estabilidade é obtida numa faixa de temperatura definida e está relacionada com a fração de cada um dos polímeros na mistura. Suplementarmente, quando uma nanopartícula sólida associa-se por adsorção a esse sistema ocorre a formação de uma camada superficial entre as fases formando uma zona não perturbada, de espessura variada, próximo às zonas superficiais dos polímeros aumentando a estabilidade termodinâmica do sistema ($\chi_{AB} < 0$, diminui ainda mais) e uma possível separação de fases seria evitada ou minimizada.

$$(\chi_{AB})_{com\ nanopartícula} = \chi_{AB}\,(1-\varphi) + (\chi_{AB})_{superfície\ \varphi} \qquad \textbf{Equação 5}$$

onde φ é a fração dos polímeros em contato com a camada superficial e $(\chi_{AB})_{superfície}$ depende da espessura da camada superficial.

3.7.1. Localização da nanocarga: Efeito na compatibilização e na morfologia da mistura polimérica

A diminuição das tensões interfaciais atribuída à localização majoritária da nanopartícula na interface pode de fato aumentar a compatibilidade da mistura polimérica. Entretanto a localização preferencial em uma das fases pode ter efeitos consideráveis nos parâmetros reológicos da mistura e promover mudanças significativas na morfologia (FENOUILLOT, CASSAGNAU, MAJESTE, 2009).

As argilas do tipo montmmorilonita (MMT) (S_0 = 700 – 800 m^2/g), de estrutura lamelar, vem sendo largamente utilizadas no controle de morfologia de misturas poliméricas. Para tal aplicação são empregadas as argilas submetidas ao processo de funcionalização, que consiste da substituição dos cátions de troca, localizados entre as lamelas, por moléculas surfactantes, que conferem maior afinidade ao polímero e também aumentam o espaçamento basal interlamelar (LI, SHIMIZU 2005; KELNAR et al., 2007).

Ray et al. (2004) e Ray, Bousima (2005) abordaram o efeito compatibilizante da argila C20A localizada na interface das misturas poliestireno (PS) / polipropileno graftzado com anidrido maleico (PP–g-MA) e polimetacrilato de metila (PMMA) / policarbonato (PC) respectivamente. Para os dois sistemas, os autores observaram que as lamelas de argila (esfoliadas ou intercaladas) aumentaram a adesão interfacial entre as gotas de fase dispersa e a matriz (Figura 15 a - c). Tal comportamento foi atribuído às interações do surfactante da argila com ambas as fases que ocasionou a diminuição da tensão interfacial. Por isso a quebra da fase dispersa tornou-se mais pronunciada e processos de coalescência foram evitados. Esse efeito melhorou a miscibilidade da mistura e promoveu aumento da resistência mecânica do material, principalmente do módulo.

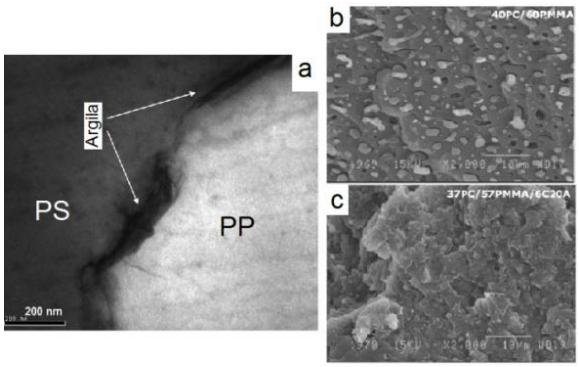


Figura 15 - Imagem de TEM para a mistura PS / PP com 5,0% argila C20A (a); Imagens de SEM para as misturas PC/PMMA sem argila (b) e com argila (c).

Além de interações da parte funcionalizada da nanoparticula e os polímeros podem ocorrer também reações químicas entre esses componentes que por sua vez promovem um aumento considerável do efeito compatibilizante

por meio de ligações físicas entre as fases. Fang, Xu e Tong (2007) investigaram uma reação entre o agente intercalante octadecil trimetil amônio de argilas e os grupos carboxilicos do HDPE-g-AA (polietileno de alta densidade graftzado com acido acrílico), que promovem o acoplamento desses componentes durante a mistura com uma PA6. Simultaneamente a localização da OMMT na interface também promove interações, por meio de ligações de hidrogênio, entre o grupamento amino do intercalante e os grupos carboxilicos do HDPE-g-AA, além da interação entre os polímeros (Figura 16 a-c). Por outro lado, a eficiência desse efeito depende da dispersão das lamelas de argila próxima à interface dos dois polímeros. Para sistemas altamente esfoliados, a lamela individual consegue interagir ou reagir facilmente com as duas fases para realizar as interações e/ou reações entre elas (Figura 17a). À medida que o teor de MMT aumenta, o sistema também começa a ser composto por uma fração de lamelas empilhadas (agregados), que limitam o acesso dos polímeros aos surfactantes onde a interação acontece de forma desigual com as fases (Figura 17b,c).

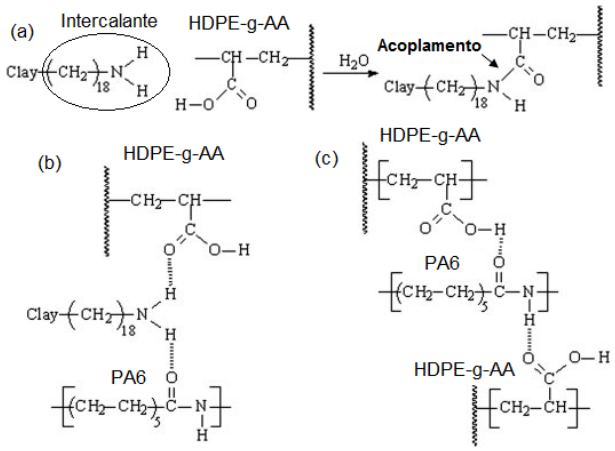


Figura 16 - Reação química entre agente intercalante e HDPE-g-AA formando ligação de acoplamento entre esses dois componentes (a), Interações de hidrogênio entre HDPE-g-AA e PA6 (b) e interações de hidrogênio entre o grupo amino do agente intercalante com ambas as fases (FANG; XU; TONG, 2007).

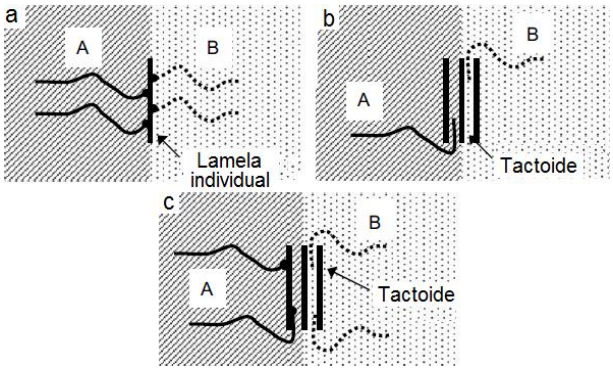


Figura 17 - Esquema da localização das lamelas de argila na interface dos polímeros: elevada interação dos polímeros com a lamela individual em sistemas esfoliados (a), baixa interação dos dois polímeros com agregados (b), polímero A possui maior interação com tactoide do que o B (c) (FANG; XU; TONG, 2007).

Kelnar et al. (2007) compararam o efeito de cinco argilas com surfactantes de diferentes graus de polaridade (ordem decrescente de polaridade: C30B>C93A>C25A>C20A>C15A) na compatibilização, quebra da fase dispersa e propriedades mecânicas da mistura PA6 com três diferentes copolímeros elastoméricos: etileno-propileno elastomérico maleatado (EPR-MA), acrilonitrila/butadieno/estireno (ABS), copolímero etileno/acrilato de metila (EMA). Esse conjunto de misturas e argilas permitiu verificar como o surfactante das argilas governa a localização em uma das fases por meio de interações polares e apolares com os de polaridade similar (Tabela 1). Para as misturas PA6/EPR-MA, quanto menor a polaridade do surfactante, maior foi a diminuição de tamanho dos domínios de fase dispersa devido à afinidade dessas argilas pelo EPR. Para as misturas PA6/ABS, argilas com surfactantes mais polares promoveram uma maior redução do tamanho da fase dispersa e efeito compatibilizante. Na mistura PA6/EMA os dois polímeros já são compatíveis; por isso, a adição de argila promoveu apenas uma pequena variação nos tamanhos do domínio da fase dispersa. Em todas as misturas a organoargila localizou-se na matriz e próximo à interface dos polímeros, porém com diferentes graus de dispersão das lamelas. Por isso a dispersão das argilas com surfactantes de menor polaridade na matriz de PA6 desencadeou um decréscimo das propriedades mecânicas, pois a presença de agregados dificultou o balanceamento dessas propriedades.

Agregados ou lamelas esfoliadas, termodinamicamente mais estáveis, agem como uma barreira sólida e podem dificultar a movimentação dos domínios

da fase dispersa e da matriz estabilizando a morfologia. Esse comportamento ocorre em duas situações. A primeira ocorre quando as lamelas situam-se na interface e imobilizam as gotas de fase dispersa, como na Figura 18 a1 e a2. A segunda ocorre pela formação de uma rede física de lamelas ou tactoides (quando a concentração de argila é superior ao limiar de percolação) que dificultam a movimentação tanto da fase dispersa como da matriz (Figura 17 b1 e b2). Nos dois casos, além da interação química entre os polímeros, a rigidez desta nanopartícula promove a redução da mobilidade (interrupção do *movimento browniano*) e impede a coalescência das gotas durante o cisalhamento da mistura (HONG et al., 2006; KELNAR et al., 2007; FENOUILLOT, CASSAGNAU, MAJESTE, 2009).

Tabela 1 – Tamanho da fase dispersa e propriedades mecanicas das PA6/EPR, PA6/ABS e PA6/EMA com diferentes argilas (KELNAR et. al., 2007)

Composição (teor de argila - 5,0%)	*diâmetro fase dispersa (nm)*	*Módulo (MPa)*	*Alongamento (%)*
PA6 / EPR / C30B	600	2650	140
PA6 / EPR / C93A	500	2320	70
PA6 / EPR / C25A	400	2420	160
PA6 / EPR / C20A	370	2270	190
PA6 / EPR / C15A	360	2220	80
PA6 / ABS/ C30B	220	2450	55
PA6 / ABS / C25A	250	2430	190
PA6 / ABS / C15A	350	2040	195
PA6 / EMA / C30B	180	2540	170
PA6 / EMA / C25A	130	2510	155
PA6 / EMA / C20A	110	2300	75
PA6 / EMA / C15A	150	2220	70

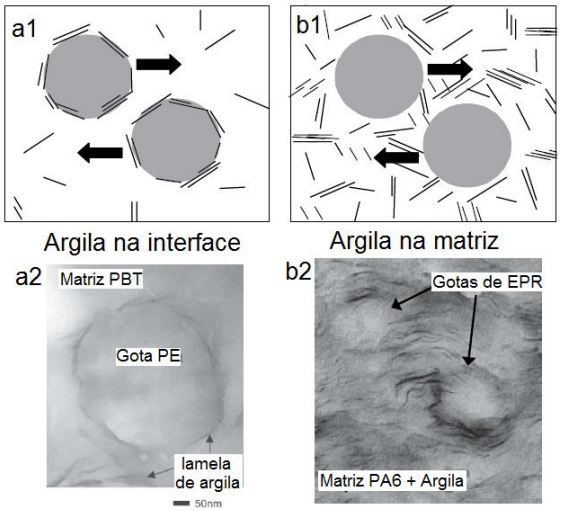


Figura 18 - Esquema da localização das lamelas de argila restringindo a movimentação das gotas de fase dispersa para: PBT/PE argila na interface (a1 e a2) e imagem de microscopia ótica para mistura PA6/EPR com argila dispersa na fase PA6 (b1 e b2) (HONG et al., 2006; KELNAR et al., 2007; FENOUILLOT, CASSAGNAU, MAJESTE, 2009).

A barreira sólida imposta pelas nanopartículas pode de fato estabilizar a morfologia quando a mistura é novamente fundida e submetida a altas taxas de cisalhamento ou ao recozimento (*annealing*) preservando as propriedades do material. Calcagno et al. (2008) avaliaram o efeito da adição da argila C10A na morfologia da mistura PP/PET compatibilizada por polipropileno maleatado (PP-MA) submetida à moldagem por injeção e por compressão. As lamelas de argila intercalada, constatadas por SAXS, atuaram em conjunto com o compatibilizante para diminuir a tensão interfacial e impulsionar a quebra da fase dispersa composta pelo PET. Para todas as amostras, a argila localizou-se na interface da mistura e promoveu um aumento nas propriedades mecânicas quando comparada à mistura sem compatibilizante e sem argila elucidando o efeito sinérgico da argila e do compatibilizante. Os domínios da fase dispersa sofreram orientação pelo fluxo apresentando-se como filamentos de forma alongada, de tamanhos variados. Essa morfologia, resultante da localização da argila na interface, manteve-se estável tanto para as amostras injetadas como para as amostras moldadas por compressão (Figura 19 a-d). As superfícies das amostras correspondentes às fraturadas no sentido transversal e longitudinal à injeção indicam que esses filamentos foram formados durante a obtenção da mistura e que continuam mantendo essa forma após os diferentes tipos de moldagem.

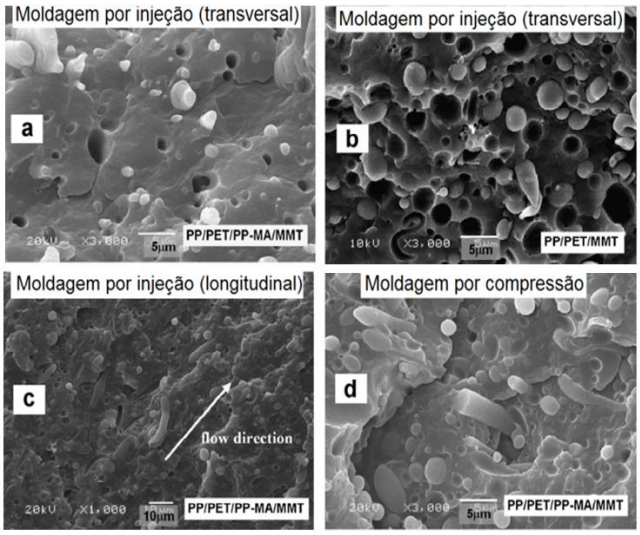


Figura 19 - Imagens de SEM para a mistura PP/PET/PP-MA/MMTC20A moldada por injeção: superfície da fratura sentido transversal (a, b), superfície da fratura sentido longitudinal (c) e para amostra moldada por compressão (d) (Calcagno et. al., 2008)

Tiwari e Paul (2011) avaliaram os efeitos da adição da argila organofílica MMT C20A na mistura (70/30) PP/PS submetida a recozimento (*annealing*) por 2 horas a 210ºC utilizando três *grades* de PP. Segundo os autores a argila localizou-se majoritariamente na interface atuando como compatibilizante e fez diminuir consideravelmente o tamanho das partículas. Em condições de estado fundido quiescente as partículas de fase dispersa tendem a coalescer e aumentar de tamanho por isso as gotículas de fase dispersa, que já eram grandes, apresentaram diâmetro médio ($\bar{d}_n$) maior após o recozimento. Para as composições com argila a presença das lamelas em torno da fase dispersa aumentou a estabilidade das gotas que praticamente mantiveram o $\bar{d}_n$ após o recozimento (Tabela 2).

Tabela 2 - Diâmetro médio da fase dispersa antes e pós annnealing para misturas 70/30 PP/PS

Grade PP	***MMT C20A (%)***	***$\bar{d}_n$ (nm) antes do annealing***	***$\bar{d}_n$ (nm) pós annealing (2h, 200ºC)***
A	0	7,7	24,5
	3	1,77	*1,79*
B	0	3,35	27,5
	3	1,56	1,49
C	0	2,32	22,0
	3	1,63	1,13

Em alguns casos a localização preferencial da nanoparticula em uma das fases pode mudar completamente as propriedades da mistura. Esse comportamento vem sendo observado na tenacificação de polímeros rígidos caracterizada pela incorporação de compostos borrachosos tais como elastômeros ou copolímeros em bloco em presença de argilas MMT.

Austin e Kontopoulou (2006) utilizaram a argila MMT-DAH nas misturas (30/70): PP/copolímero etileno-co-1-octeno maleatado (EOC-*g*-Man) e PP/copolímero etileno-co-propileno maleatado (EPR-*g*-Man). Para as duas misturas, a localização da argila nos copolímeros, por meio da interação do surfactante com os grupos maleatados, promoveu a diminuição dos domínios de fase dispersa composta pelos copolímeros. Para as composições com 10,0% de MMT-DAH a quebra da fase dispersa foi mais intensa e não foi possível distinguir a fase dispersa da matriz. Assim como Lee et al. (2005), ensaios de tração também mostraram aumento na rigidez do material. Entretanto, os autores justificaram esse comportamento como devido à localização preferencial da argila nos copolímeros, o que dificulta a relaxação dessa fase levando à diminuição do alongamento e aumento do módulo (Tabela 3). Além disso, um estudo da cristalinidade do material por DSC e difração de raios-X indicou que a argila também provocou a nucleação da fase PP aumentando a sua cristalinidade, o que certamente também contribuiu para aumentar a rigidez do material (Austin, Kontopoulou, 2006).

Tabela 3 – Propriedades mecânicas de misturas obtidas por Austin e Kontopoulou (2006)

Teor de argila (%)	*EOC*-g-*Man / PP*		*EPR*-g-*Man / PP*	
	Módulo (GPa)	Alongamento (%)	Módulo (GPa)	Alongamento (%)
0	18,76 (±2,80)	2628(±183)	3,59(±0,27)	297(±30)
2	30,54(±4,41)	1786(±729)	11,43(±1,29)	140(±30)
5	37,76(±3,03)	1144 (±613)	21,61(±3,10)	122(±51)
10	34,90 (±2,14)	1344(±688)	23,30(±3,70)	75(±26)
20	42,67(±3,11)	1786(±749)	21,52(±2,11)	114(±27)

Para morfologias do tipo co-contínuas, a presença de nanopartículas pode levar ao refinamento das fases entrelaçadas devido à prevenção da

coalescência quando a partícula se localiza na interface da mistura. Porém, a localização seletiva em umas das fases pode interferir nos parâmetros reológicos, principalmente na razão de viscosidade, e também auxiliar o refinamento da morfologia (LUNA, FILLIPONE, 2016). Filippone, Romeo e Acierno (2011) avaliaram a adição de argila organofílica (surfactante dimetil-2-etil exil amônio) e sílica hidrofóbica no refinamento da morfologia de uma mistura polietileno de alta densidade (HDPE)/poli(óxido de etileno*)* (PEO). De acordo com os autores, ambas as cargas localizadas na interface evitaram a coalescência e retardaram os processos de relaxação na interface levando ao refinamento das fases durante a fusão e cisalhamento do material. Como consequência, ocorreram mudanças no intervalo de co-continuidade (Figura 20).

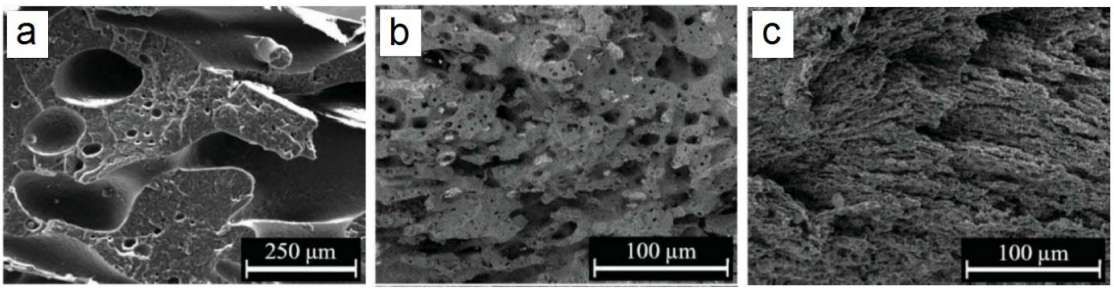


Figura 20– Imagens de SEM para uma mistura 55/45 HDPE/PEO (a), mistura 50/50 HDPE/PEO com sílica hidrofóbica (b), mistura 50/50 HDPE/PEO com argila organofílica (c). A fase PEO foi extraída seletivamente (Adaptado de FILIPONE, ROMEO, ACIERNO 2011).

Também em morfologias co-contínuas, a localização preferencial da nanopartícula em uma das fases também pode provocar a rigidez do material e dificultar a tenacificação do material. Li e Shimizu (2005) observaram a localização preferencial da argila MMT-DA na fase PA6 da mistura PA6 / ABS de morfologia co-contínua, por meio de interações do surfactante com os grupamentos amino da PA6. Segundo os autores, a MMT-DA esfoliada na fase PA aumentou a sua viscosidade e conseguiu estabilizar a estrutura formada. Por isso, as composições com MMT-DA apresentaram domínios maiores se comparadas com a mistura sem argila. Por outro lado um estudo dinâmico-mecânico (Figura 21) observou que apesar do aumento do módulo, atribuído à rigidez do material, uma melhoria na resistência térmica é observada em função do aumento do teor de MMT-DA.

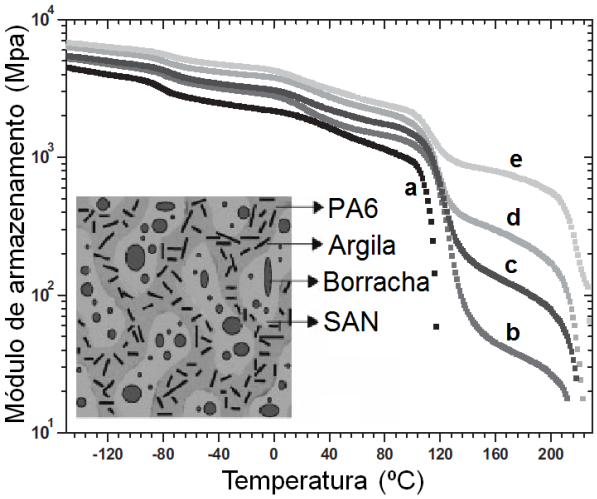


Figura 21 - Módulo de armazenamento em função da temperatura para mistura (60/40) PA6/ABS sem argila (a) com 2,0% (b), 4,0% (c), 8,0% (d) e 10% (a) de MMT-DA; A magem a esquerda corresponde a um esquema sobre a localização dos componentes da mistura, de acordo com uma imagem de TEM (Adaptado de LI, SHIMIZU, 2005).

Algumas publicações têm elucidado o efeito compatibilizante do óxido de grafeno. Devido a sua anfifilicidade, o GO tem sido reportado em literatura como um estabilizador de emulsões por se localizar na interface água-óleo e evitar processos de coalescência. Isso porque cada folha 2D de grafeno é considerada como uma partícula coloidal (KIM et al., 2010). Tal comportamento tem motivado o uso dessa nanopartícula como compatibilizante de misturas poliméricas; porém, a localização na interface nesses sistemas não é tão trivial como em sistemas água-óleo.

Cao et al. (2011) analisaram o efeito da adição de óxido de grafeno (GO) na adesão interfacial da mistura poliamida (PA) / polifenileno (PPO) obtidos por solução. Segundo os autores, a possível localização do grafeno na interface da mistura aumentou a adesão interfacial. Nesse caso o GO interconectou as duas fases por meio de dois mecanismos de interação (Figura 22). Primeiro, ligações de hidrogênio foram responsáveis pela adesão entre os grupamentos carboxila do GO e o grupo amino do PA. No segundo caso, as ligações π – π dos átomos de carbono da estrutura do GO interagiram com as ligações π – π do anel aromático do PPO. O efeito sinérgico de compatibilização e de reforço, em função da adição de GO nesta mistura, foi elucidado pela melhoria de propriedades mecânicas tanto para o módulo como para o alongamento.

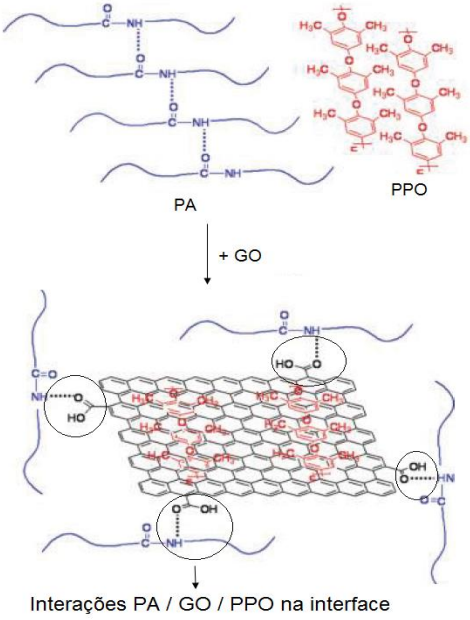


Figura 22 - Esquema de localização do grafeno na interface da mistura PA/PPO com adesão interfacial por meio de interações π- π e ligações de hidrogênio (indicados pelos círculos) (Adaptado de CAO et al., 2011).

Nuona et al. (2015) usaram o GO para aumentar a adesão interfacial entre o PLA e o amido. Inicialmente os autores realizaram a cationização do amido granular (CS), para promover uma interação eletrostática com o GO. A estratégia usada consistiu em encapsular o CS com folhas de GO sob radiação ultrassonica, seguido da dispersão dessas cápsulas no PLA via solubilização em clorofórmio. A localização na interface desencadeou o aumento da compatibilidade, o qual foi evidenciado pelo aumento da resistência a deformação e da estabilidade térmica dos materiais.

Como visto até então e as metodologias de obtenção de misturas com GO são realizadas essencialmente por solução e não por fusão. Liebscher et al. (2013) foram pioneiros ao avaliar uma mistura com grafeno por fusão, até a presente data. Os autores investigaram a localização do grafeno (GnPs) na mistura policarbonato PC/ABS de morfologia co-contínua variando as condições de tempo e rotação dos rotores em um misturador interno. Para avaliar a dispersão da nanocarga, as fases foram processadas separadamente com o GnPs para a estimativa da Razão de Aglomerado por Área (A_A). Para a fase PC, menores valores de A_A, entre 1,8% e 0,5%, foram obtidos em função do aumento do tempo e da rotação do misturador, se comparados com a fase ABS que

apresentou A_A entre 3,1% e 1,5% (Figura 23 a,b). Dessa forma, os autores esclareceram que a dispersão do GnPs foi mais eficiente na fase PC, termodinamicamente mais estável para a localização do GnPs, do que a fase ABS. Assim três metodologias foram propostas: na primeira, o PC foi adicionado à pré-mistura de ABS/GnPs. Nesse caso, foi observada a migração da nanocarga para a fase PC e, majoritariamente para a interface, à medida que o tempo e a rotação do processo de mistura foram aumentados (Figura 23-e). Porém, uma menor dispersão (A_A = 1,2%) do GnPs foi observada devido à sua baixa interação com a resina ABS (Figura 23d). Na segunda metodologia, o ABS foi adicionado à pré-mistura de PC/GnPs, e nesse caso as nanopartículas foram confinadas na fase PC, não interagiram com o ABS, e por isso apresentaram elevada dispersão (A_A = 0,3%) (Figura 24e). A terceira metodologia consistiu em misturar todos os componentes em uma única etapa. Com essa metodologia as nanopartículas localizaram-se em ambas as fases (Figura 23f). Dessa forma os autores observaram que a localização dos GnPs está relacionada com a metodologia de preparação e as condições de processamento

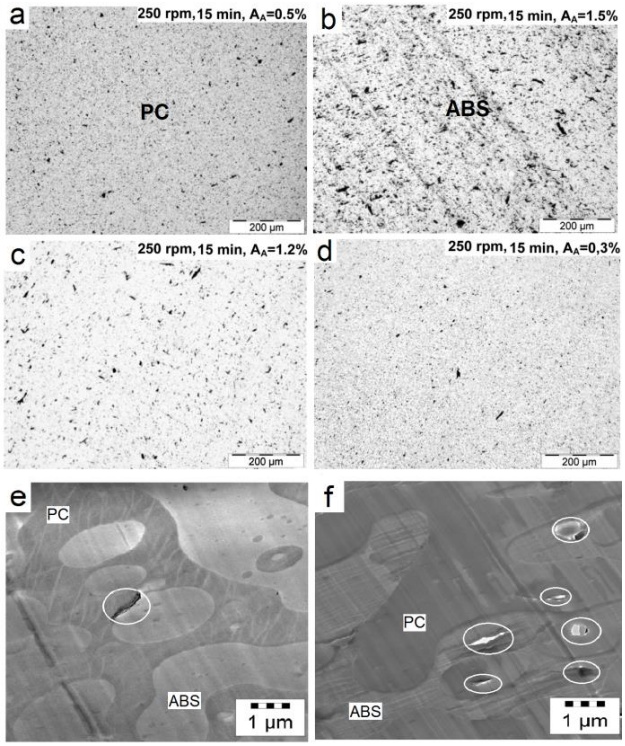


Figura 23 - Imagens de microscopia ótica para: PC/GnPs (a), ABS / GnPs (b), mistura (59/40/1) PC/ ABS / GnPs obtida pela metodologia 1 (c) e metodologia 2 (d). Imagens de SEM para a mesma mistura obtida pela metodologia 1 (e) e metodologia 3 (f). O GnPs está indicado com círculos brancos (Adaptado de LIEBSCHER et al., 2013).

3.7.2. Efeito do tipo de morfologia na condutividade de misturas poliméricas com nanocargas de carbono

A incorporação de cargas carbonáceas como o negro de fumo (CB) (GUBBLES et. al., 1995), os nanotubos de carbono (CNTs) (LI; SHIMIZU, 2008; CHEN et al.,2012), e recentemente o óxido de grafeno reduzido (rGO) em misturas poliméricas vem sendo estudadas visando desenvolver híbridos condutivos com propriedades mecânicas satisfatórias. Para garantir a condutividade nesses híbridos é necessário formar o “duplo limiar de percolação” (*double percolation threshold*), associado com a concentração mínima de carga possível para formar caminhos condutores compostos pelas partículas interconexas através das fases poliméricas (TAO et al., 2011). Até então a maioria das publicações tem provado que a localização das partículas na interface da mistura e a formação de morfologia co-contínua são fatores decisivos para formar o limiar de percolação com elevada condutividade usando baixas concentrações de carga (CHEN et al., 2012; THONGRUANG, BALIK; SPONTAK, 2002). Em contrapartida o principal desafio nesses sistemas é a inevitável migração de partículas para uma das fases que resulta em decréscimos na condutividade do híbrido. Os processos de migração são atribuídos ao tamanho da partícula, a polaridade e as propriedades reológicos das fases poliméricas, além das forças de cisalhamento (WU et al.,2009; QI et al., 2016).

De todas as cargas de carbono, o CB possui partículas de maior tamanho, com área de superfície (S_0) em torno de 300 – 700 m^2/g. Por isso, a possibilidade de os processos de migração do CB para uma das fases é menor e a localização de agregados de CB na interface de morfologias co-contínuas pode ser alcançada.

Gubbels et al. (1995) avaliaram a formação de morfologia co-contínua de uma mistura de polietileno (PE) e poliestireno (PS) com CB na interface e limiar de percolação formado com adição de 1,0% de carga, Figura 24a. Posteriormente, Gubbels e Jerome (1998) investigaram a localização do CB em nessa mesma mistura em função dos diferentes tempos de processamento. Esta mistura quando processada por 2 minutos teve o CB localizado na interface. Porém, quando essa mesma misturafoi processada por 6 minutos, o CB migrou para o PE, Figura 24b-c. Esse comportamento mostrou que o longo tempo sob

cisalhamento fez com que a partícula permanecesse confinada na fase termodinamicamente mais estável mostrando que o controle da localização na interface deve levar em consideração as forças de cisalhamento.

Os CNTs e o rGO possuem partículas de menor tamanho, com S_0 em torno de 250 – 1000 m^2/g e ~ 2630 m^2/g, respectivamente. Por isso processos de migração dessas partículas entre as fases tendem a acontecer a altas velocidades (LUNA, FILIPPONE, 2016; GOLDEL et al., 2012). Até o momento, publicações apenas com os CNTs têm investigado a condutividade em função da localização da nanopartícula na mistura. Para resolver esse problema, algumas estratégias foram testadas. A mais citada consiste em dispersar previamente os CNTs na fase polimérica de menor afinidade termodinâmica (masterbatch) e depois adicionar a outra fase. Assim como no trabalho com CB citado anteriormente (GUBBELS, JEROME, 1998) durante a fusão e o cisalhamento do material os CNTs tendem a migrar para a fase termodinamicamente mais estável.

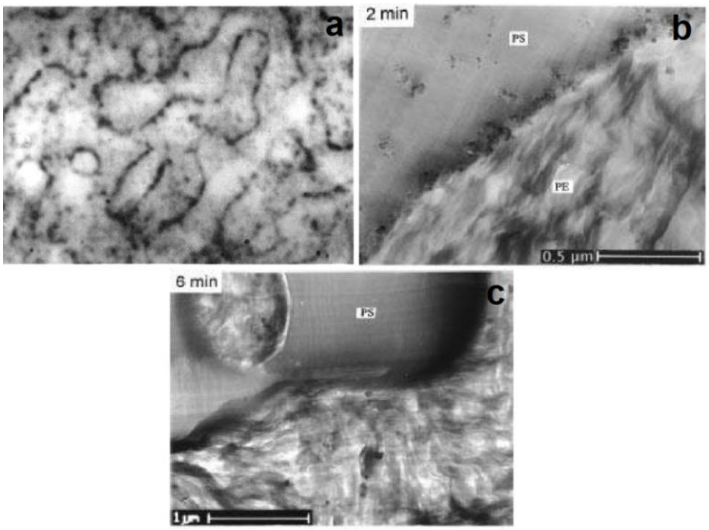


Figura 24 – Imagem de microscopia ótica para uma mistura 45/55 PE/PS com 1,0% de CB (a). Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para essa mesma composição processada por 2 minutos (b) e por 6 minutos (c) (GUBBELS et al., 1995; GUBBELS; JEROME, 1998)

Goldel et al. (2012) avaliaram a processo de migração dos CNTs em uma mistura Poli(carbonato) (PC)/ poliestireno acrilonitrila (SAN) de morfologia co-contínua por meio de imagens de TEM de uma mesma amostra submetida a vários tempos sob cisalhamento em misturador interno onde ocorrem vários processos de transferência, Tabela 4. Após 10 segundos de processamento a

morfologia ainda grosseira não permite a transferência dos CNTs (Zona 1). A medida que a amostra fica mais tempo em mistura, os autores definiram mais 4 zonas, as quais correspondem a processos de transferência dos CNTs da fase SAN para fase PC. Como conseqüência as amostras que apresentaram maior condutividade foram as que tiveram baixo tempo de mistura, pois os CNTs ficaram localizados próximos a interface. Dessa forma os autores ressaltaram que a história de fluxo "*flow history*" para esses híbridos poderiam levar a diferente formas de localização. Mais adiante, Favis e Taghizadeh (2013) investigaram a CNTs carboxilados em misturas de policaprolactona (PCL) com TPS, preparadas por diferentes tipos de cisalhamento. Para as misturas preparadas em misturador interno os CNTs localizaram-se na fase PCL enquanto para as misturas obtidas por extrusão localizaram-se no TPS e na interface. Segundo os autores, esse comportamento é um indício de que os diferentes campos cisalhantes nesses equipamentos tenham influenciado mecanismos de migração da nanopartícula da fase PCL para o TPS. Na extrusora, além do cisalhamento ser maior, a rotação do parafuso impulsiona a coexistência de fluxo do tipo cisalhante e elongacional. Isso melhora a homogeneização do sistema e diminui a viscosidade do TPS facilitando a migração do CNTs da fase PCL para o TPS ou para interface (Figura 25a). No misturador interno o cisalhamento é menor e as condições de fluxo são menos complexas, pois resultam da simples rotação dos rotores com a parede do equipamento. Por isso nesse caso os CNTs alojaram-se na fase PCL (Figura 25b).

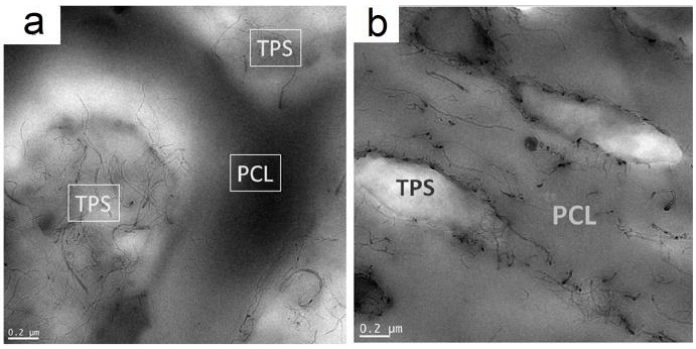
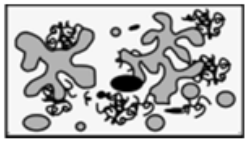
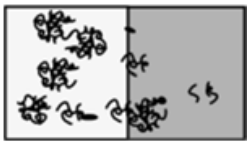
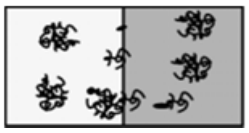
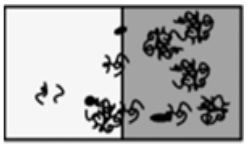
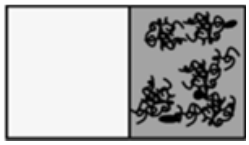


Figura 25 - Imagens de TEM para mistura TPS / PCL (fase clara / fase escura) com CNTs na fase TPS (a) e na fase PCL (b) (FAVIS; TAGHIZADEH, 2013).

Tabela 4 – Processos de migração de CNTs em uma mistura PC/SAN definido por zonas reproduzidas de imagens de TEM (Adaptado de GOLDEL et al., 2012)

Morfologia	***Zona***	***Descrição do evento***
	Zona 1	SAN-CNTs (branco - preto) masterbatch fase com a inclusão da fase PC (cinza)
	Zona 2	Fase PC (cinza) já no estado fundido começa a receber os CNTs (preto), ainda majoritariamente na fase SAN (branco)
	Zona 3	Zona altamente dinâmica para transferência dos CNTs
	Zona 4	Alta transferência dos CNTs (preto) da fase SAN (branco) para a fase PC (cinza)
	Zona 5	Zona estável: Transferência total dos CNTs (preto) da fase SAN (branco) para a fase PC (cinza)

Huang et al. (2014) investigaram a localização de CNTs carboxilados em uma mistura (50:50) co-contínua de Poli(acido lático) (PLA) e Poli(caprolactona) (PCL). Obedecendo aos fatores termodinâmicos a localização preferencial dos CNTs seria no PCL, devido à polaridade dessa fase. Por isso uma pré-mistura de CNTs com PLA (*master batch*) foi feita primeiramente e em seguida adicionaram o PLA sob cisalhamento em misturador interno. Considerando a inevitável migração dos CNTs para o PCL os autores variaram o tempo de mistura e observaram que o tempo máximo de 4 minutos permitiu a localização na interface, com limiar de percolação alcançado com o teor de 0.025%, Figura 26. Acima desse tempo a localização foi na fase PCL.

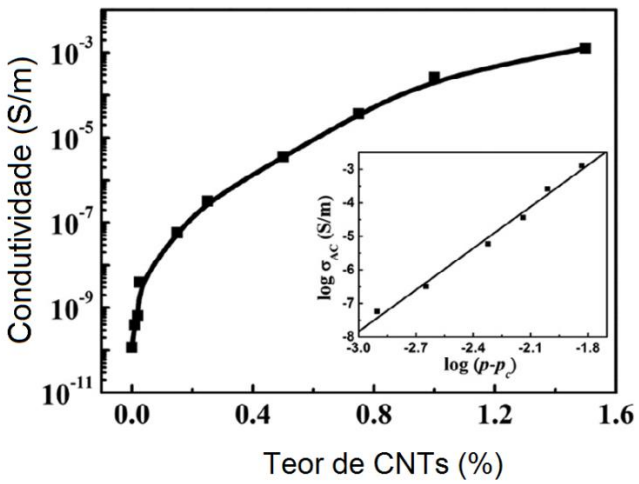


Figura 26 – Condutividade em função do teor de CNTs adicionado a mistura (50:50) PCL/PLA (Adaptado de HUANG et al., 2014).

3.7.3. Estimativa de localização da nanocarga por fatores termodinâmicos

A localização das nanopartículas em uma das fases, na interface ou em ambas, é governada pelo equilíbrio das energias interfaciais entre todos os componentes, inclusive compatibilizantes quando houver (LIPATOV 2002; ELIAS et al., 2008). A ordem de adição dos componentes no processo de mistura também tem forte influência sobre os parâmetros cinéticos e, conseqüentemente, na localização da nanocarga. A forma mais simples consiste em fundir os polímeros e a nanopartícula em apenas uma etapa. Entretanto, dependendo das propriedades físicas dos componentes, as nanopartículas podem incorporar-se no polímero de menor temperatura de fusão e fixar-se nele, mesmo quando não houver afinidade pelo mesmo. Por esse motivo, um aprimoramento da metodologia consiste em incorporar a nanopartícula em um dos polímeros, e em seguida, introduzir o outro polímero (FENOUILLOT, CASSAGNAU, MAJESTE, 2009; LUNA, FILLIPONE, 2016).

Devido à complexidade do sistema em mistura dificilmente as nanopartículas se dispersam de forma uniforme nas diferentes fases poliméricas. Por isso muitos autores seguem um modelo chamado “parâmetro de umedecimento” (*“wetting parameter”*), ω_{12}, (Equação 6) para estimar a capacidade da nanopartícula ser “molhada” por um dos fluidos (os componentes da mistura), ou seja, se terá afinidade por um dos fluidos e qual deles se localizará (FENOUILLOT, CASSAGNAU, MAJESTE, 2009; ELIAS et al.,2008).

$$\boldsymbol{\omega_{12}} = \frac{\gamma_{s-1} - \gamma_{s-1}}{\gamma_{12}}$$ **Equação 6**

onde, γ_{s-i} é a tensão interfacial entre as nanopartículas e o polímero i, e γ_{12} é a tensão interfacial entre os dois polímeros. Se ω_{12} >1 a nanopartícula localiza-se preferencialmente na fase 2, se ω_{12} <-1 a nanopartícula localiza-se preferencialmente na fase 1. Se -1 <ω_{12} <1 as nanopartículas encontram-se na interface. Quando $\left| \gamma_{s-1} - \gamma_{s-1} \right| < \gamma_{12}$ as nanopartículas podem se situar em ambas as fases.

A medida experimental da tensão superficial polímero/nanopartícula é muito complexa, por isso, a literatura baseia-se em três modelos principais para o cálculo dessa variável. Dois modelos fazem uma média geométrica das tensões superficiais: o modelo de Girifalco-Good e o de Owens-Wendt. Esse último também considera a dispersão e a contribuição polar dos componentes. O terceiro, modelo de Wu, faz uma média harmônica das tensões superficiais (Equações 7, 8 e 9 respectivamente) (FENOUILLOT, CASSAGNAU, MAJESTE, 2009; FAVIS, TAGHIZADEH, 2013; ELIAS et al., 2007).

$$\boldsymbol{\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1 + \gamma_2}}$$ **Equação 7**

$$\boldsymbol{\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p}}$$ **Equação 8**

$$\boldsymbol{\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4\,\gamma_1 + \gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2}}$$ **Equação 9**

onde, γ_i é a tensão de superfície do componente i que precisa ser estimada. Os expoentes d e p representam, respectivamente, a dispersão e a contribuição polar para a tensão superficial.

A Tabela 5 relaciona medidas experimentais de ω_{12} para diferentes sistemas polímeros/nanopartícula seguindo a determinação de γ_i pelos modelos de Owens-Wendt, Girifalco-Good e Wu, para estimar a localização de diferentes tipos de nanopartículas, por diferentes autores.

Tabela 5 – Determinação do $\boldsymbol{\omega_{12}}$ seguindo modelos de Owens-Wendt, Girifalco-Good e Wu para diferentes misturas.

Fase 1	*Fase 2*	*Nanopartícula*	ω_{12}			*Localização nanopartícula*	*Morfologia*
			Girifalco-Good	*Owens-Wendt*	*Wu*		
PMMA	PP	CB[a]	-19,63	0,75 – 0,31	10,24	Interface	Co-contínua
PMMA	HDPE	CB[a]	-20,98	0,1 – 0,28	19,63	HDPE	Co-contínua
HDPE	PP	CB[a]	-8,82	3,5 – 3,75	- 8,00	HDPE	Co-contínua
PC	ABS	CNTs[b]	-	-9,03	-8,36	PC	Co-contínua
PC	ABS / ABS-g-MA	CNTs[b]	-	1,03	1,04	Interface e PC	Co-contínua
PS	PP	SiOs[c]	-6,74	4,87	- 6,18	PS	Fase dispersa
PS	PP	SiOs[c]	0,62	1,13	0,62	PS e Interface	Fase dispersa
EVA	PP	SiOs[d]	12,63	8,00	11,40	EVA	Fase dispersa
EVA	PP	SiOs[d]	-0,33	0,72	-0,33	Interface	Fase dispersa

[a] SUMITA et al.,1991; [b] CHEN et al., 2012; [c] ELIAS et al., 2007; [d] ELIAS et al., 2008.

Sumita et al. (1991), um dos pioneiros a estimar o parâmetro de umedecimento, conseguiram prever com sucesso a localização das nanopartículas de CB nas misturas PMMA/HDPE e PMMA / PP e sua influência na condutividade desses materiais de morfologias do tipo co-continua. Para a mistura HDPE/PP, a localização do negro de fumo foi na matriz HDPE, contrariando o modelo da Equação 6. Os autores atribuíram esse comportamento à elevada viscosidade dessa fase que ocasionou a agregação majoritária de nanopartículas em seu interior mesmo na presença de outra poliolefina. A condutividade elétrica foi maior para as misturas PMMA/HDPE e PMMA / PP do que para HDPE /PP em função da distribuição heterogênea de CB que ficou abaixo do limiar de percolação (concentração mínima crítica para formação de uma rede condutora) nesta última mistura.

Assim como Sumita et al. (1992), Chen et al. (2012) mostraram que a distribuição heterogênea da nanopartícula teve forte influência no limiar de percolação na mistura policarbonato (PC) / acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS)

/ nanotubos de carbono (CNTs) de morfologia co-contínua. Para isso, três metodologias de preparação foram propostas para verificar a localização dos CNTs. Na primeira, os CNTs foram misturados com os polímeros em uma única etapa e localizaram-se exclusivamente na fase PC devido a sua elevada viscosidade e incompatibilidade com o ABS (Figura 27a). Esse resultado está em consonância com o valor de $\boldsymbol{\omega_{12}}$ encontrado que previa que os CNTs ficariam na fase PC. Entretanto essa mistura é imiscível, por isso nas outras duas metodologias o compatibilizante ABS maleatado (ABS-g-MA) foi usado para diminuir a tensão interfacial e promover a migração dos CNTs de uma fase para outra. O valor de $\boldsymbol{\omega_{12}}$ em função da presença do compatibilizante foi próximo de 1 sugerindo que os CNTs se localizariam na interface. Na segunda metodologia os CNTs foram pré-misturados com o PC e depois com o par ABS/ABS-g-MA. Nesse caso os CNTs localizaram-se na fase PC e próximo à interface devido à elevada viscosidade dessa fase, o que dificultou a migração da nanopartícula (Figura 27b). Na terceira metodologia, o ABS-g-MA foi previamente misturado com o CNTs e depois o PC foi adicionado a esse sistema. Nesse caso, houve uma tendência de migração da nanopartícula para a interface, devido à interação do PC com os grupamentos maleatados do ABS-g-MA (Figura 27c). A localização dos CNTs na fase PC fez com que o limiar de percolação fosse atingido em concentrações em torno de 0,25% (Figura 27d e Figura 28). A localização dos nanotubos na interface fez com que o limiar de percolação fosse atingido em concentrações muito baixas de CNTs (abaixo de 0,1%) devido à menor área ocupada pelas nanopartículas condutoras. Acima do limiar de percolação, aumentos na freqüência do campo elétrico aplicado provocam mudanças muito rápidas no campo elétrico formado pelas nanopartículas e os seus dipolos não conseguem se reorientar. Como resultado, a condutividade do material diminui. Quando os CNTs estão na interface, esse efeito torna-se mais intenso e, por isso, a condutividade do material obtido pela metodologia 3 foi menor (Figura 27).

Sumita et al., (1991) e Chen et al., (2012) consideraram apenas o valor de tensão de superfície correspondente à temperatura ambiente, o que certamente prejudica a precisão do valor de ω_{12}. A princípio, a tensão superficial entre fases poliméricas e a nanopartícula no estado fundido é diferente se comparada ao estado sólido, quando esses componentes estão em temperatura

ambiente (FENOUILLOT, CASSAGNAU, MAJESTE, 2009). Por isso ao verificar a Tabela 5, é possível compreender que a particularidade de cada sistema e os seus fatores cinéticos dificultam a aplicação de um modelo que realmente defina a localização da nanopartícula.

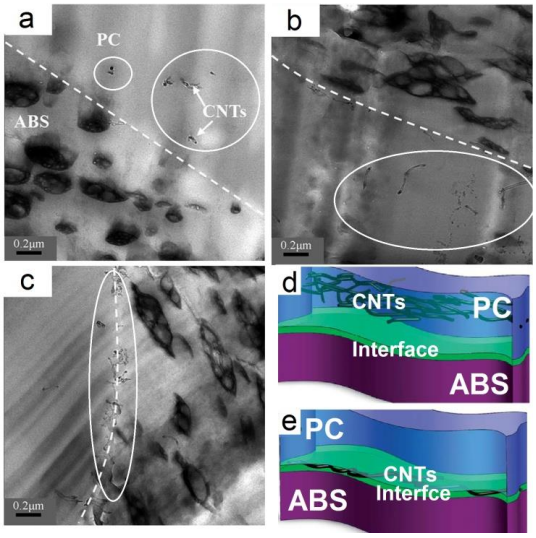


Figura 27 - Imagens de TEM para mistura PC / ABS / CNTs (fase clara / fase escura) obtidos pela metodologia 1 (a) metodologia 2 (a) e metodologia 3 (b). Os CNTs estão indicados pelos círculos brancos. Esquema ilustrando a formação do limiar de percolação dos CNTs na fase PC (d) e na interface (e) (CHEN, e*t al*., 2012).

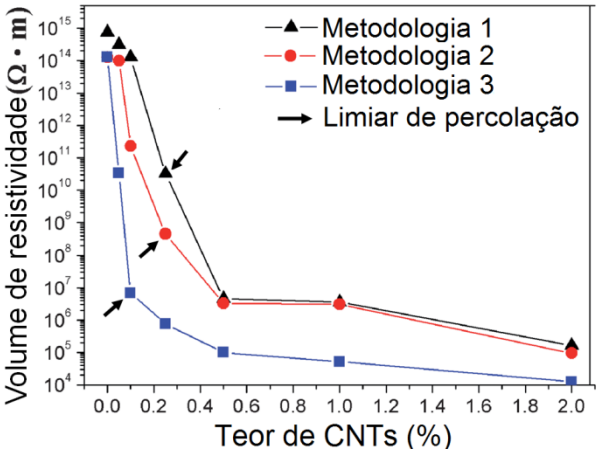


Figura 28 - Variação do volume resistividade (correspondente a condutividade) em função do teor de CNTs para os materiais PC/ABS/CNTs (CHEN *et al.*, 2012).

Elias et al. (2007) e Elias et al. (2008) estimaram γ_i considerando o estado fundido seguindo o modelo de Guggenheim (Equação 10). Comparando os resultados da Tabela 5, pode-se afirmar que a estimativa de ω_{12}, por esses

autores é mais precisa. Dados de TEM corroboram com a aplicação desse modelo para as misturas PP/PS e PP/EVA com sílica hidrofílica e hidrofóbica (Figura 29a,b e c,d, respectivamente). Em relação ao controle da morfologia ambas as sílicas promoveram a quebra da fase dispersa; porém a sílica hidrofílica foi mais eficiente para diminuir o tamanho da fase dispersa quando comparada à sílica hidrofóbica (Figura 30a,b). Os autores atribuíram esse resultado à localização preferencial da sílica hidrofílica na fase PS que aumentou a viscosidade dessa fase e impulsionou a quebra da fase dispersa. Os autores enfatizaram ainda que a localização final da sílica seja governada pelo equilíbrio entre forças hidrodinâmicas (cisalhamento) e pela termodinâmica (interações) e por isso não ocorre imediatamente durante processo de mistura.

$$\boldsymbol{\gamma} = \boldsymbol{\gamma}\,(\mathbf{0})(\mathbf{1} - \frac{\boldsymbol{T}}{\boldsymbol{T_{cr}}}) \qquad \textbf{Equação 10}$$

onde $\boldsymbol{\gamma}$ é a tensão de superfície, $\boldsymbol{\gamma}\,(0)$ expressa em mN/m, e T_{cr} expressa em Kelvin, são constantes que variam com a temperatura. Logo no estado fundido, quando as temperaturas são elevadas, a tensão superficial tende a diminuir.

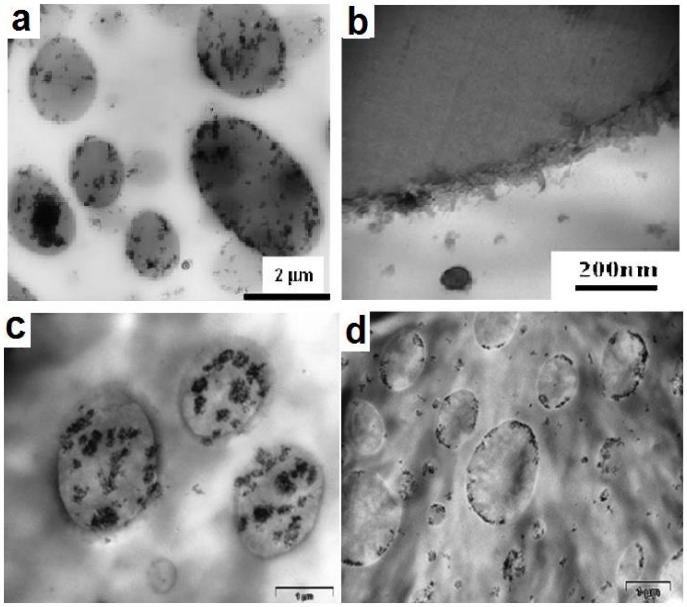


Figura 29 - Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para mistura PP/PS (fase clara / fase escura) com sílica hidrofílica localizada na fase PP/PS (a) e sílica hidrofóbica localizada na interface PS (b) e para mistura PP/EVA (fase clara / fase escura) com sílica hidrofílica localizada na fase EVA (c) e sílica hidrofóbica localizada na interface (d) (ELIAS et al., 2007; ELIAS et al., 2008).

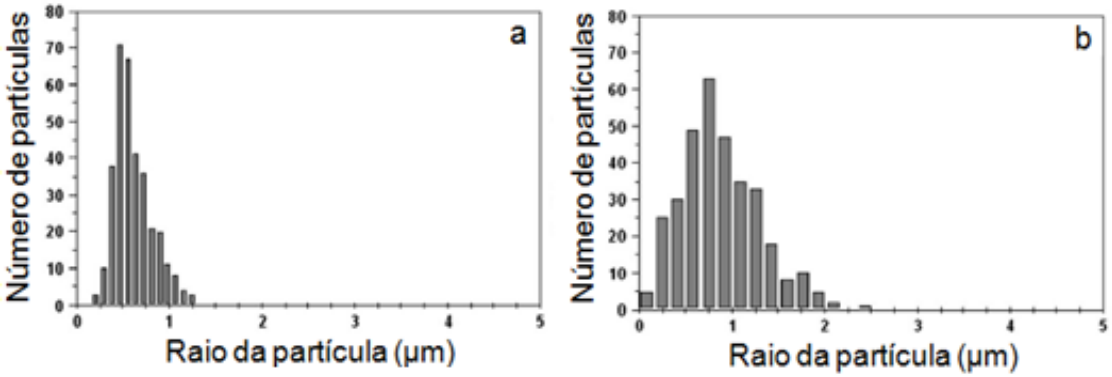


Figura 30 - Distribuição do número de partículas em função do raio da partícula para a misturacom silica hidrofílica (a) e sílica hidrofóbica (b) (ELIAS et al., 2007).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. REAGENTES

Os materiais e reagentes que foram utilizados no trabalho estão listados a seguir em ordem alfabética:

- Acetato de terbutil citrato (ATBC), fornecido pela Scandiflex do Brasil Indústrias Químicas S.A. (Mauá, SP).
- Acetona P.A., fornecido por Vetec Química Fina Ltda. (Rio de Janeiro, RJ).
- Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), fornecido por Vetec Química Fina Ltda. (Rio de Janeiro, RJ).
- Ácido ortofosfórico concentrado (H_3PO_4) fornecido por Vetec Química Fina Ltda. (Rio de Janeiro, RJ).
- Ácido clorídrico (HCl) fornecido pela Vetec Química Fina Ltda. (Rio de Janeiro, RJ).
- Água oxigenada (H_2O_2) fornecido pela Vetec Química Fina Ltda. (Rio de Janeiro, RJ).
- Água deionizada - Milli-Q Direct-Q3 System (Millipore Corporation, Billerica, MA, EUA).
- Amido de milho *in natura* grau alimentício, de nome comercial A*midex* 3001, fornecido pela *Ingredion Brasil* - Ingredientes Industriais Ltda. (São Paulo, SP). De acordo com o fornecedor esse material é composto por 26-30% de amilose e 70-74% de amilopectina e teor de glúten abaixo de 0,5%. O teor de umidade deste lote amido, determinado por método gravimétrico, foi de 12±0,5%.
- Diiodometano, fornecido pela Vetec Quimica Fina Ltda. (Rio de Janeiro, RJ)
- Etanol, fornecido pela Vetec Quimica Fina Ltda. (Rio de Janeiro, RJ).
- Formamida, fornecido por Vetec Quimica Fina Ltda. (Rio de Janeiro, RJ).
- Grafite em flocos fornecido pela Sigma-Aldrich (São Paulo-SP).
- Glicerol grau técnico, fornecido pela Vetec Quimica Fina Ltda. (Rio de Janeiro, RJ).
- Glicol etilênico anidro (99,8%), fornecido pela Sigma-Aldrich (São Paulo-SP).
- Hidróxido de potássio (KOH) fornecido pela Sigma-Aldrich (São Paulo-SP).

- Hidróxido de amônio (NH_4OH) fornecido pela Vetec Quimica Fina Ltda. (Rio de Janeiro, RJ).
- Mono-etileno(glicol), fornecido pela Vetec Quimica Fina Ltda. (Rio de Janeiro, RJ)
- Membranas de celulose tubulares de diálise fornecidas por Sigma Aldrich (São Paulo, SP).
- Poli(acido lático) (Ingeo3251D), produzido pela NatureWorks LLC (Minnetonka, MN, EUA) fornecido pela Cargill Agrícola S.A (São Paulo, SP) (índice de fluidez de 35g/10min, densidade de 1,24 g/cm^3, alongamento máximo na ruptura = 3,5%, módulo = 62 Mpa, resistência ao impacto =16 J/m)
- Permaganato de potássio ($KMnO_4$) fornecido pela Sigma-Aldrich (São Paulo-SP).
- Solo comercial enriquecido com húmus para os ensaios de biodegradação, fornecido por Vide Verde Compostagem Ltda (Resende, RJ).

4.2. EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados no trabalho estão listados a seguir, em ordem alfabética:

- Agitador mecânico, munido de haste de agitação tipo âncora, IKA, modelo RW 20.N , IKA Works do Brasil[a];
- Analisador dinâmico-mecânico, modelo Q-800 , *TA Instruments* (New Castle, DE, USA) [a];
- Analisador termogravimétrico (TGA) *T.A. Instruments*, modelo Q500 (New Castle, DE, USA) [a];
- Calorímetro diferencial de varredura *Perkin Elmer*, modelo DSC-7 (Norwalk, CT, USA) [a];
- Câmara climática M.S. Mistura, modelo MS 012 (Rio de Janeiro, Brasil) [a];
- Difratrômetro de Raios-X Rigaku, modelo Miniflex (Osaka, Japan) [a];
- Difratrômetro de raios X Rigaku, modelo Ultima IV (Osaka, Japan) [a];
- Espectrofotômetro no Ultravioleta–visível (UV-Vis), Varian Cary, Modelo 100 (Califórnia, EUA) [a];

- Espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) Varian, modelo Excalibur 3100 (Mulgrave, Austrália) [a];
- Espectrofotômetro de Raman, Horiba Jobyn Ivon spectrometer, modelo LabRAM 800 HR (Kyoto - Japão) [c];
- Extrusora dupla-rosca, co-rotante *Coperion* ZSK18 (Werner & Pfleiderer GmbH & Co., Stuttgart, Alemanha) com razão L/D = 40[a];
- Fresadora Desktop *Engraver*, modelo EGK-300 (Osaka, Japão) [a];
- Goniômetro Dataphisics (método da gota pendente), Modelo OCA 15 plus acoplado ao software Module SCA 20 (DataPhysics Instruments, California, EUA) [a];
- Homogeneizador Ultra-Turrax® (IKA) (Rio de Janeiro, RJ) [a];
- Injetora de bancada HAKKE™ Pro-piston Injection Molding System *Thermo scientific* (Florida, EUA) [a];
- Linha de espalhamento de raios-X a baixo ângulo NanoSTAR SAXS câmera, Bruker AXS acoplado a fonte de radiação Xenocs Tipo: Genix 3D Cu ULD (Sassenage, França) e ao detector Bruker Vantech 2000 (Massachusetts, EUA)[b];
- Máquina peletizadora Brabender (Boa Esperança do Sul,SP)[a];
- Máquina de impacto Charply Ceast-Resil Impactor, modelo 6967 (Ohio, E.U.A.) com potêncial de energia de 1 a 25J[a];
- Máquina Universal de ensaios mecânicos EMIC, modelo DL-3000 (São Jose dos Pinhais – PR) equipado com célula de 1kN[a];
- Máquina Universal de ensaios mecânicos Instron, modelo 4204 (Canton, E.U.A.) equipado com célula de 1 kN[a];
- Medidor de alta resistência Agilent Technologies, modelo 4339B (Hyogo – Japão) acoplado a um circuito elétrico [a];
- Misturador de pó Tipo V (WS usinagem LTDA, Santo André -SP) [a];
- Micrômetro Peacock Upright Dial Gauge L-468, com precisão de 0,01 mm *Peacock Precision Measuring Instruments* Co. (UK) [a];
- Microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (TEM), MORGANNI 268 FEI (Oregon, EUA) [d];
- Microscópio eletrônico de varredura (SEM) FEI Quanta, Modelo 400 FEG (FEI Company – Hillsboro, OR – USA) com detector de elétrons secundários Everhart-Thornley (ETD) [c];

- Microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (SEM) FEI – JEOL JSM-6701F (FEI Company – Hillsboro, OR – USA) com detector de elétrons secundários Everhart-Thornley (ETD) [e];
- Moinho de facas tipo croton Marconi, modelo MA-580 (São Paulo,SP, Brazil) [a];
- Reômetro capilar Göttfert, modelo *Rheograph* 25 (Buchen, Germany),com diâmetro do capilar de 1 mm [a];
- pHmetro Quimis, modelo Q 400 [a];
- Paquímetro, n° 05837837 de 200 mm, precisão de 0,05 mm Mitutoyo Sul Americana Ltda. (Brasil) [a];
- Prensa Carver com aquecimento, Laboratory Press, modelo C No 33000-062, Elétrico, Fred S. Carver (Wabash, USA)[a];
- Prensa *Carver* com resfriamento, *Carver model* B & C, NS 22400-181*, Carver Laboratory Press* (Wabash, USA) [a];

[a] *Equipamento localizado no IMA-UFRJ, Centro de Tecnologia, Cidade Universitária, Rio de Janeiro – RJ.*

[b] *Equipamento localizado no Instituto de Física, Universidade de São Paulo IF-USP.*

[c] *Equipamento localizado no Centro* de Tecnologia Mineral (CETEM), Cidade Universitária, *Rio de Janeiro – RJ.*

[d] *Equipamento localizado no* Instituto de Microbiologia Paulo de Góes, prédio do Centro de Ciências da Saúde, Cidade Universitária, *Rio de Janeiro – RJ.*

[e] *Equipamento localizado no Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia* (COOPE – UFRJ), *Cidade Universitária, Rio de Janeiro – RJ.*

4.3 PROPOSTA METODOLÓGICA

A metodologia desenvolvida nessa tese está esquematizada na Figura 31 e consistiu de três etapas.

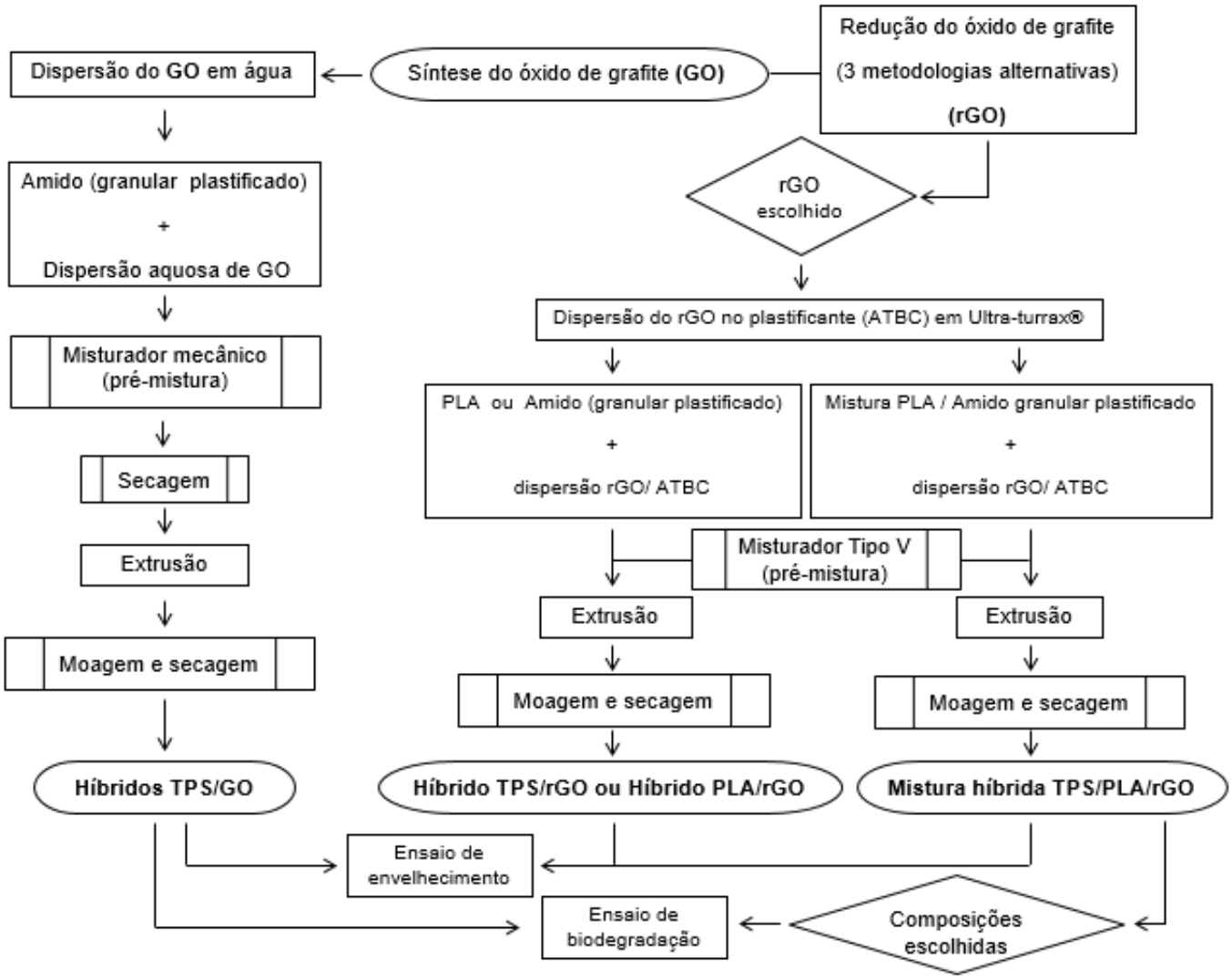


Figura 31 – Esquema da metodologia realizada no trabalho.

4.3.1. Primeira etapa: Síntese e caracterização do óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO)

A etapa inicial do trabalho consistiu da síntese do óxido de grafite para a obtenção do óxido de grafeno. O método de oxidação da grafite consiste na imersão de flocos de grafite em um meio altamente oxidante. O método desenvolvido por Hummers e Offeman (1958), que utiliza o meio formado pelo par $H_2SO_4/KMnO_4$ é o mais abordado. No entanto, adaptações dessa

metodologia com outros ácidos e agentes oxidantes, tais como H_3PO_4 e $NaNO_3$ vêm sendo utilizadas (MARCANO et al., 2010, ZHU, JAMES, TOUR, 2012), as quais foram agregadas a esse trabalho. Visando diminuir os defeitos estruturais nas folhas de grafeno, três metodologias de redução foram empregadas, simultaneamente, visando obter o melhor tipo de óxido de grafeno reduzido (rGO). De acordo com a literatura o método de redução química mais eficiente seria com hidrazina (GILJE et al., 2007), entretanto o alto custo e periculosidade desse reagente impulsiona a busca por rotas alternativas para realizar a redução do GO. Por esse motivo foram escolhidas as metodologias de redução com $NaBH_4$ (CHUA, PUMERA et al., 2012; SHEN et al., 2009), a redução térmica (MCALLISTER et al., 2007; BACERRIL et al., 2008) e a redução com glicose (ZHU et al., 2010), as quais podem ser consideradas de menor impacto ambiental e de baixo custo. Ainda essas três metodologias resultam em produtos com superfícies polares, o que é almejado nesse trabalho.

4.3.2. Segunda etapa: Obtenção e caracterização de híbridos TPS/GO

Como a 1ª etapa despendeu um tempo considerável para ser realizada, a segunda etapa fundamentou-se em investigar os efeitos apenas do GO não reduzido nas propriedades físicas, térmicas e condutoras do TPS. Para evitar a reagregação das folhas de GO, a literatura reporta como principal solução o uso de radiação ultrassônica, que ajuda a produzir uma dispersão metaestável para a adição aos polímeros (SONG et al., 2011; SHEN et al., 2012). Entretanto, devido à severidade das ondas ultrassônicas, danos estruturais nas folhas de GO vêm sendo observados, o que resulta em defeitos e folhas de tamanhos irregulares (STANKOVICH et al., 2007). Dessa forma, considerando os possíveis defeitos resultantes do processo de oxidação, foi seguida uma técnica de dispersão menos agressiva. Tendo em vista a elevada hidrofilicidade do GO, esse material foi disperso em água, sob agitação magnética, levando a uma dispersão aquosa de GO, a qual foi acrescida ao amido granular e ao plastificante glicerol. No inicio dessa tese (2014) a literatura a havia reportado estudos de obtenção de nanocompósitos do tipo TPS/GO utilizando apenas a técnica de *casting*, com teores de GO variando de 0 – 1.0% (LI, LIU, MA 2011; MA et al., 2013). Visando ampliar os estudos de incorporação do GO no TPS,

esse trabalho propôs obter híbridos TPS/GO via fusão, por processamento em extrusora, método mais adequado a uma produção em larga escala. As concentrações de GO escolhidas foram 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0%. Para evitar o acúmulo de água o material foi seco antes e após a extrusão.

4.3.3. Terceira etapa: Obtenção e caracterização de híbridos TPS/rGO e PLA/rGO e misturas híbridasTPS/PLA/rGO

Tendo como referência o uso do PLA como componente de misturas biodegradáveis de amido termoplástico a terceira etapa do trabalho consistiu em obter misturas poliméricas de TPS e PLA em presença de óxido de grafeno reduzido (rGO) levando aos híbridos TPS/PLA/rGO. O rGO também foi incorporado ao TPS e ao PLA levando aos híbridos TPS/rGO e PLA/rGO, respectivamente.

De acordo com a literatura (HUNEAULT, LI, 2012, FERREIRA et al., 2015) e com as experiências anteriores do grupo de pesquisa do Laboratório de Polímeros Hidrossolúveis e Biomateriais (LAHBIO) do IMA-UFRJ, misturas poliméricas do tipo TPS/PLA podem apresentar elevada rigidez, o que pode comprometer a sua aplicação, principalmente como embalagem, além de dificultar a sua moldagem por injeção (FERREIRA et al., 2015). Por isso a adição do ATBC, um éster atóxico comumente empregado para o próprio PLA e outros biopolímeros (LJUNGBERG, WESSLÉN, 2002; ERCEG et al., 2005) nos híbridos TPS/PLA/rGO, além de promover a dispersão do rGO, visa aumentar a tenacidade do híbrido.

A proporção de glicerol no amido foi de 25% (m/m) foi baseada em trabalhos anteriores grupo de pesquisa do LAHBIO, no qual esta Tese está inserida (FERREIRA et al., 2015; FERREIRA et al., 2014; MAGALHÃES et al., 2013) e em resultados consolidados da literatura (HALLEY, AVÉROUS, 2014). O teor de ATBC escolhido foi de 15,0% (m/m) em relação à massa de PLA nos híbridos. Esse valor foi determinado a partir de resultado obtido em trabalho anterior do grupo (FERREIRA et. al., 2014) e por resultados reportados em literatura (LJUNGBERG, WESSLÉN, 2002).

Uma nova forma de dispersar o rGO nos polímeros, alternativa a radiação ultrassônica, foi proposta. Após alguns testes, optou-se por dispersar

previamente o rGO em um plastificante, o Acetil tributil citrato (ATBC) com auxílio do Ultra-Turrax® e adicionar essa dispersão nas pré-misturas de amido granular plastificado e PLA.

As pré-misturas TPS/PLA/ATBC-rGO foram homogeneizadas em misturador mecânico e, imediatamente, encaminhadas para etapa de extrusão para evitar a reagregação das folhas de rGO. Os parâmetros: temperatura e velocidade da rosca da extrusora foram determinadas experimentalmente. Visando determinar as melhores condições de processamento, no que tange principalmente a compatidilidade do material extrusado, testes na faixa de temperatura entre 155 - 180°C e rotações entre 180 – 210 rpm foram realizados, de acordo com a literatura (HUNEAULT, LI, 2012, FERREIRA et al., 2015; SCHWACH, AVÉROUS, 2008), até a faixa entre 165-170ºC e 200 rpm ser fixada.

Levando em consideração de que a formação de morfologia do tipo co-contínua pode otimizar as propriedades condutoras e mecânicas dos híbridos, três composições foram propostas: razão TPS/PLA em 70:30, 50:50, 30:70, as quais estão dentro de um intervalo teórico de co-continuidade. De acordo com a literatura, para garantir um material com propriedades condutoras satisfatórias a concentração de nanopartículas de carbono como os nanotubos (CNTs) e o próprio rGO em misturas poliméricas variam de 1 até 2,0%, associadas com a formação do limiar de percolação (LUNA, FILLIPONE 2016). Por isso, a escolha das concentrações de rGO nesse trabalho foram 1,0, 3,0, e 5,0%, isto é, quantidades acima do necessário para formação do limiar de percolação mencionados em literatura. Entretanto, sabe-se que a condutividade também está diretamente associada com dispersão e localização do rGO nas misturas híbridas, o que também foi investigado. De acordo com estudos anteriores do grupo de pesquisa do LAHBIO argilas lamelares, de estrutura similar ao grafeno, desempenham efeito compatibilizante quando elevados teores são adicionadas (FERREIRA et al., 2015; FERREIRA et al., 2014; MAGALHÃES et al., 2013). Isso também norteou a escolha dos teores de rGO na misturas TPS/PLA, tendo em vista o possível efeito compatibilizante dessa carga. Para os híbridos TPS/rGO e PLA/rGO apenas uma composição foi determinada, com 5% de rGO, com o objetivo de comparar como seria o efeito do rGO separadamente em cada uma das fases, obtidas nas mesmas condições que as misturas híbridas TPS/PLA/rGO.

4.4. METODOLOGIA

4.4.1. Sintese do óxido de grafeno

Em um balão (1000 mL) de duas bocas, equipado com sistema de refluxo e banho de gelo, foram adicionados 400 mL do meio oxidante formado pela mistura 90:10 H_2SO_4 / H_3PO_4. Cerca de 3 g de grafite em flocos foram adicionados vagarosamente a essa solução. O sistema foi submetido à agitação magnética por cerca de 30 min. Em seguida, 18 g de $KMnO_4$ foram vagarosamente adicionados ao sistema sob agitação constante. O banho de gelo foi retirado e o sistema foi colocado sob refluxo por 12 h. A reação foi vertida em um becher de vidro de 1 L em banho de gelo. Imediatamente, 10 mL de solução aquosa 30% de H_2O_2 foi gotejada nesse sistema. O produto reacional foi recuperado por filtração em funil de Büchner acoplado a um kitasato e bomba a vácuo. Nesse sistema de filtragem, lavagens sucessivas com água, solução 30% de HCl e etanol foram realizadas (adaptado de MARCANO et al., 2010), dando origem a um produto marrom de elevada viscosidade. O produto foi vertido em várias placas de Petri de vidro e deixado em capela sob temperatura ambiente durante uma semana, resultando em um gel concentrado. Em seguida, esse gel foi seco em estufa a 50ºC por 48 h, dando origem ao produto final de coloração marrom escura.

4.4.2. Redução do óxido de grafeno

4.4.2.1. Preparação das dispersões de óxido de grafeno para as reações de redução

Cerca de 1 g de óxido de grafite foi disperso em 500 mL de água deionizada e mantido sob agitação constante por 30 minutos. Essa dispersão foi colocada em banho de gelo e submetida ao ultrassom por 15 minutos (20 kHz; 750 W; amplitude de 40%; pulse on/off: 1s).

4.4.2.2. Redução do GO com boro-hidreto de sódio

Em um balão de duas bocas de 1L adicionou-se 500 mL da dispersão aquosa (2 g/L) de óxido de grafeno. O sistema foi colocado em agitação

constante e 1 g de $NaBH_4$ foi adicionado vagarosamente ao meio reacional. O pH do meio foi ajustado na faixa entre 8,0 e 9,0 por meio da adição de algumas gotas de solução 25% (m/v) de NH_4OH. O sistema foi colocado em refluxo a 100ºC por 3 h (adaptado de SHEN et al., 2009; CHUA, PUMERA, 2009). Durante o processo o meio reacional passou gradualmente de cor marrom claro para preto com precipitado. O sólido preto (**produto rGO-$NaBH_4$**) foi lavado exaustivamente com água deionizada e seco em estufa a 70ºC por 24 h.

4.4.2.3. Redução térmica do GO

Em um balão de duas bocas de 500 mL 5,0 g de óxido de grafite em pó foram adicionados, sob atmosfera de N_2, por 2 h. O sistema foi colocado em manta de aquecimento a 300ºC por 12 h sob a atmosfera inerte (adaptado MCALLISTER *et al*., 2007; BACERRIL *et al*., 2008). O sólido preto (**produto rGO-t**) foi retirado do balão e mantido em dessecador.

4.4.2.4. Redução do GO com glicose

Em um balão de duas bocas de 1 L 500 mL da dispersão aquosa (2g/L) de óxido de grafeno foram adicionados. O sistema foi mantido sob agitação constante e 40 g de glicose líquida comercial foram adicionados vagarosamente ao meio reacional. O pH do meio foi elevado para a faixa 8,0 - 9,0 por meio da adição de algumas gotas de solução 25% (m/v) de NH_4OH. O sistema foi colocado sob refluxo a 100ºC por 1h (adaptado de ZHU et al., 2010). Durante a reação, o meio reacional passou gradualmente da cor marrom claro para a preta. Um material preto de elevada viscosidade (**produto rGO-g**) foi lavado exaustivamente com água deionizada e seco em estufa a 70ºC por 48 h. O produto seco foi macerado em um grau com auxílio de um pistilo resultando em um pó preto.

4.4.2.5.Purificação dos produtos reduzidos por diálise

Os produtos rGO-t, rGO-$NaBH_4$e rGO-g (Figura 32 a-c) em pó foram colocados em membranas de diálise tubulares de éster de celulose, as quais foram imersas em banho de água deionizada sob agitação constante a

temperatura ambiente por 48 h. A cada 12 h, a água do banho era trocada. Os produtos purificados foram secos em estufa a 70ºC por 24 h.

.

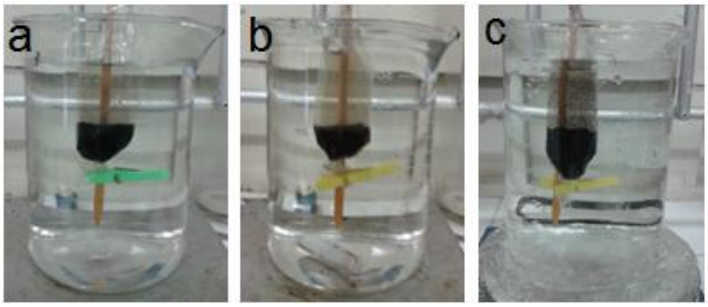


Figura 32 – Diálise dos produtos: rGO-t (a), rGO-$NaBH_4$ (b) e rGO-g (c)

4.4.3. Obtenção de amido granular plastificado

A incorporação do glicerol no amido requer uma etapa preliminar ao processamento de extrusão visando à incorporação do plastificante no polissacarídeo de forma eficaz. Pré-misturas de amido *in natura*, e glicerol foram homogeneizadas em um béquer de plástico sob agitação mecânica a 600 rpm por 30 minutos até a completa incorporação do plastificante ao amido. O teor de glicerol adicionado às amostras de amido de milho foi de 25% (p/p) (baseado no peso seco do amido). As pré-misturas foram condicionadas em sacos plásticos e mantidas em refrigerador por 48 horas a 4 °C.

4.4.4. Obtenção dos híbridos TPS/GO

Misturou-se 600 g de amido granular plastificado e 100 mL de dispersões aquosas de grafeno foram misturados em um béquer de plástico, com auxílio de agitador mecânico, munido de haste de agitação tipo âncora, a 500 rpm, por cerca de 40 min até a completa homogeneização dos componentes. A mistura final foi submetida à secagem em estufa a 70ºC por 24 h e depois acondicionados dessecador. O processamento foi realizado em extrusora dupla-rosca, co-rotante com razão L/D = 40, sob ação de vácuo constante. Todas as amostras foram processadas a temperaturas das 7 zonas de aquecimento programadas a 120, 120, 125, 125, 125, 120, 120ºC, sob velocidade de rotação da rosca de 200 rpm. Os materiais TPS/GO apresentaram cor marrom escura,

que se intensificou com o aumento do teor de GO. O amido sem GO (TPS) também foi processado nas mesmas condições. A Tabela 6 mostra detalhadamente a composição dos experimentos desenvolvidos no trabalho. Após a extrusão, os materiais foram passados em peletizador, imersos em nitrogênio líquido e finalmente moídos em moinho de facas tipo cróton até apresentarem granulometria na faixa de 1 – 2 mm^3 dediâmetro. Esses materiais foram submetidos à secagem em estufa a 70ºC por 24 h e depois acondicionados em dessecador.

Tabela 6 – Composições dos experimentos dos híbridos TPS/GO

Amostra	***TPS (%)***	***GO (%)***
TPS	100	-
TPS/GO – 0,5%	99,5	0,5
TPS/GO – 1,0%	99,0	1,0
TPS/GO – 1,5%	98,5	1,5
TPS/GO – 2,0%	98,0	2,0

O material moído seco foi moldado em prensa Carver Laboratory Press durante 15 minutos a 120°C sob pressão de 68,9 x 106 N/m^2. Após o período de prensagem, as amostras foram resfriadas por 5 min em prensa hidráulica com circulação de água sob a mesma pressão de aquecimento. As dimensões do espaçador usado foram: 11 cm de comprimento, 10 cm de largura e 2 mm de espessura. Em seguida, o TPS e os híbridos TPS/GO moldados por compressão foram encaminhados para etapa de obtenção de corpos de prova e em seguida serem caracterizados. O corpos de prova do TPS (material mais flexível) foram obtidos com auxílio do um cunho sob pressão média de aproximadamente 40 x 82 N/m^2. O corpos de prova dos híbridos TPS/GO foram cortados em fresadora automática, com broca (ponta de 1 mm), velocidade de rotação de 10 mm/s e com avanço de 0,25 mm sobre a superfície da placa até a finalização do corte. O TPS sozinho apresentou cor bege e os híbridos TPS/GO cor preta (Figura 33 a-e).

Figura 33 – Corpos de prova Tipo V (ASTM D638-72): TPS (a) e para o TPS com 0,5% (b), 1,0% (c), 1,5% (d) e 2,0% (e) de GO.

4.4.5. Obtenção dos híbridos TPS/rGO, PLA/rGO e misturas híbridas TPS/PLA/rGO

Primeiramente, o amido granular plastificado e o PLA nas razões (m/m) TPS/PLA 70:30, 50:50, 30:70 foram misturados em um béquer de plástico com auxílio de agitador mecânico munido de haste de agitação tipo âncora a 500 rpm por cerca de 10 minutos. Simultaneamente, o produto rGO-g foi disperso no plastificante ATBC no Ultra-Turrax® (IKA) a 10000 rpm por 25 minutos (Figura 34 a,b). Imediatamente, a dispersão ATBC/rGO-g foi adicionada à pré-mistura amido granular plastificado/PLA. Todos os componentes foram encaminhados ao misturador de pó tipo V e exaustivamente homogeneizados a 70 rpm por 25 minutos dando origem à pré-mistura híbrida (Figura 34c). Os híbridos TPS/rGO-g e PLA/rGO-g também foram obtidos nas mesmas condições por meio da dispersão prévia do rGO-g no ATBC. A Tabela 7 mostra detalhadamente a composição dos experimentos desenvolvidos no trabalho. Os híbridos TPS/PLA/rGO-g e PLA/rGO-g e o PLA sozinho plastificado com ATBC foram processadas a temperaturas das 7 zonas de aquecimento programadas a 160, 160, 165, 165, 165, 160, 160ºC enquanto o híbrido TPS/rGO-g teve as 7 zonas de aquecimento programadas a 125, 125, 130, 130, 130, 125, 125ºC. Para todas as amostras a velocidade de rotação da rosca foi de 200 rpm.

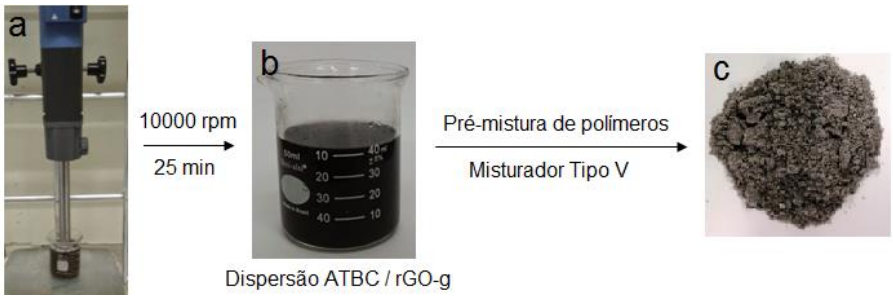


Figura 34 – Dispersão do rGO-g no plastificante com auxílio do Ultra-Turrax® (a,b) e obtenção da pré-mistura híbrida (c; corresponde a pré-mistura TPS/PLA (70:30)/ rGO-g – 3,0%).

Tabela 7 – Composições dos experimentos dos híbridos TPS/PLA/rGO-g, TPS/rGO-g e PLA/rGO-g

Amostra	***PLA (%)***	***TPS (%)***	***ATBC (%)[a]***	***rGO-g (%)[b]***
PLA plastificado	100	-	10	-
TPS/PLA (70:30)	70	30	10	-
TPS/PLA (70:30)/ rGO-g – 1,0%	70	30	10	1,0
TPS/PLA (70:30)/ rGO-g – 3,0%	70	30	10	3,0
TPS/PLA (70:30)/ rGO-g – 5,0%	70	30	10	5,0
TPS/PLA (50:50)	50	50	10	-
TPS/PLA (50:50)/ rGO-g – 1,0%	50	50	10	1,0
TPS/PLA (50:50)/ rGO-g – 3,0%	50	50	10	3,0
TPS/PLA (50:50)/ rGO-g – 5,0%	50	50	10	5,0
TPS/PLA (30:70)	50	50	10	-
TPS/PLA (30:70)/ rGO-g – 1,0%	70	30	10	1,0
TPS/PLA (30:70)/ rGO-g – 3,0%	70	30	10	3,0
TPS/PLA (30:70)/ rGO-g – 5,0%	70	30	10	5,0
TPS / rGO-g – 5,0%	-	95	10	5,0
PLA / rGO-g – 5,0%	95	-	10	5,0

[a] baseado na massa do PLA na mistura; [b] Calculado de acordo com a massa total da mistura e adicionado acima do teor de TPS e PLA na misturapara a razão TPS/PLA ficar fixa.

Após a extrusão, os materiais foram passados em peletizador, imersos em nitrogênio líquido e finalmente moídos em moinho de facas tipo cróton até apresentarem granulometria na faixa de 1-2 mm^3 de diâmetro e acondicionados em dessecador. Todos materiais foram submetidos à secagem em estufa a 70ºC por 24 h e depois acondicionados dessecador.

O material moído seco foi moldado em prensa Carver Laboratory Press durante 15 minutos a 160°C sob pressão de 68,9 x 106 N/m^2. Após o período de prensagem, as amostras foram resfriadas por 5 min em prensa hidráulica com circulação de água sob a mesma pressão do aquecimento. As dimensões do

espaçador usado foram: 11 cm de comprimento, 10 cm de largura e 2 mm de espessura. Em seguida, os materiais moldados por compressão foram encaminhados para a etapa de obtenção de corpos de prova em fresadora automática, com uma broca (ponta de 1 mm), velocidade de rotação de 10 mm/s e com avanço de 0,20 mm sobre a superfície da placa até a finalização do corte. Os corpos de prova foram acondicionados em uma caixa de plástico em temperatura ambiente e caracterizados.

Apenas para as análises de determinação de propriedades mecânicas corpos de prova tipo V (Figura 35 a-d) (ASTM D638-72 – tração) foram moldados por injeção com os seguintes parâmetros: temperatura do barril de 170ºC, temperatura do molde de 25ºC, pressão de injeção 450 Bar, tempo de injeção de 5 s, pressão de recalque de 250 Bar, tempo de recalque de 5 s. As misturas sem rGO-g apresentaram cor bege, semelhante à do TPS sozinho, a qual teve a tonalidade mais clara com aumento do teor de PLA. Os híbridos TPS/PLA/rGO-g apresentaram cores de tonalidade do cinza escuro ao preto em função do aumento do teor de rGO-g (Figura 35 a-d). Também foram injetados nas mesmas condições corpos de prova para ensaio de resistência ao impacto Izod com entalhe (norma ASTM D256).

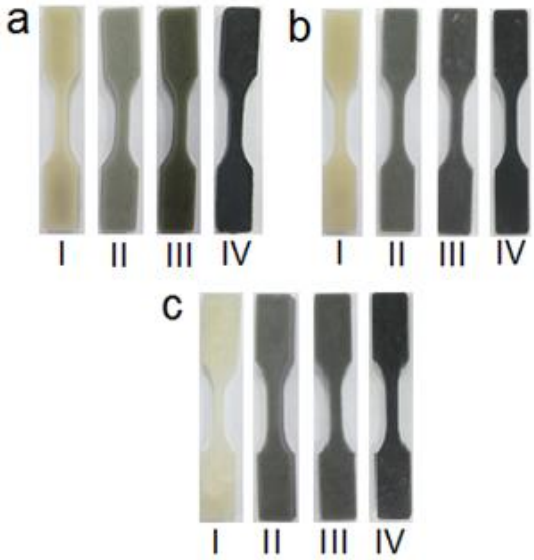


Figura 35 - Corpos de prova Tipo V (ASTM D638-72): a) TPS/PLA (70:30) (I) e TPS/PLA (70:30) com 1,0% (II), 3,0% (III) e 5,0% (IV) de rGO-g; b) TPS/PLA (50:50) (I) e TPS/PLA (50:50) com 1,0% (II), 3,0% (III) e 5,0% (IV) de rGO-g; c) TPS/PLA (30:70) (I) e TPS/PLA (30:70) com 1,0% (II), 3,0% (III) e 5,0% (IV) de rGO-g.

4.4.6. Estimativa de localização do rGO nos híbridos TPS/PLA/rGO-g por meio da tensão interfacial entre os componentes

Para determinar a tensão interfacial do rGO com o TPS e o PLA, foi preciso estimar a energia superficial do rGO escolhido para ser incorporado nos híbridos TPS/PLA/rGO.

A energia superficial do rGO-g foi determinada pela metodologia baseada na medição do ângulo de contato estático de diferentes solventes (Tabela 7), gotejados sobre filmes de rGO-g. Dispersões aquosas nas concentrações 1,0, 2,0 e 3,0 % (m/v) do rGO-g em pó foram submetidas à radiação ultrassônica (20 kHz; 750 W; amplitude de 40%; pulse on/off: 1s) por 30 minutos, vertidas sobre placas de vidro e secas a 50ºC por 24h (Figura 36 a-c). As placas, com os filmes secos em sua superfície, foram posicionadas abaixo de uma seringa eletrônica dentro do Goniômetro Dataphysics. Simultaneamente, o software SCA 20, acoplado ao equipamento, registrou a queda da gota e mensurou o ângulo de contato do solvente com a superfície do filme em função do tempo. O ângulo de contato médio (realizado em triplicata) foi detectado por 10 segundos, tempo necessário para completa estabilização da gota. O ângulo de contato do décimo segundo foi considerado. Os ângulos detectados nos filmes de concentração 1,0, 2,0 e 3,0 % (m/v) foram somados e uma média desses valores, embora com pouca variação, foi considerada. O mesmo procedimento foi realizado com a placa de vidro sozinha para verificar se o ângulo medido nas amostras de interesse é resultado autêntico da interação do filme de rGO-g com os solventes.

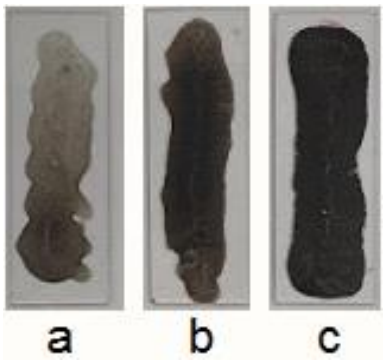


Figura 36 – Filmes de rGO-g sobre placas de vidro nas concentrações de 1,0 (a), 2,0 (b) e 3,0 % (c) (m/v) obtidos por *casting*.

Os valores de ângulo de contato foram aplicados em dois modelos, escolhidos para a determinação da energia superficial do rGO. O primeiro, baseia-se no modelo de Equação de Estado de Li & Neuman (1992), o qual utiliza o valor de energia superficial de cada solvente (γ_l) (Tabela 8) para se chegar a um valor único de energia superficial (γ_s) do rGO . O segundo utiliza os valores de energia de superfície polar (γ_l^p) e energia de superfície dispersiva (γ_l^d) de cada solvente (Tabela 8) para se chegar ao valor de energia superficial polar (γ_s^p) e energia de superfície dispersiva (γ_s^d) de rGO (OWENS;WENDT, 1969; PERROZZI, et al., 2014). A aplicação desses modelos foi realizada com software OriginPro8.0. por meio de regressão linear e melhor ajustes (fitting) das curvas.

Posteriormente outros dois modelos foram escolhidos para determinar a tensão interfacial (γ_{12}) entre os polímeros e de cada polímero com o rGO: o modelo de Girifalco-Good e o de Owens-Wendt, já citados na revisão bibliográfica (item 3.8.3), Equação 8 e 9 respectivamente. Para o rGO os valores de γ_s foi aplicado no primeiro modelo e os valores de γ_s^p γ_s^d foi aplicado no segundo modelo juntamente com o γ_s, γ_s^p e γ_s^d do TPS e do PLA (Tabela 9). Por fim, os valores de γ_{12} encontrado em cada modelo foi usado, separadamente, para estimar o parâmetro de umedecimento (ω_a). (Equação 11) do rGO nos híbridos TPS/PLA/rGO. Os dois valores ω_a foram comparados para o estudo da molhabilidade do rGO nas fases poliméricas.

$$\omega_a = \frac{\gamma_{rGO-PLA} - \gamma_{rGO-TPS}}{\gamma_{TPS-PLA}} \qquad \textbf{Equação 11}$$

onde, $\gamma_{rGO-PLA}$, $\gamma_{rGO-TPS}$, and $\gamma_{TPS-PLA}$ são a tensão interfacial entre o rGO-g e o PLA, entre o rGO-g e o TPS, e entre o TPS e o PLA, respectivamente Se ω_a>1 o rGO se localizará preferencialmente na fase PLA. Se ω_a<-1 o rGO se localizará, preferencialmente, no TPS. Se -1 <ω_a<1 o rGO se localizará na interface.

Tabela 8 – Energia superficial dos solventes usados na metodologia para determinação da tensão interfacial do rGO

Solvente	γ_l *(mJ/m²)*[a]	γ_l^p *(mJ/m²)* [a,b]	γ_l^d *(mJ/m²)* [a,b]
Formamida	58,2	18,7	39,5
Glicol etilênico	47,7	16,0	30,9
Diiodomethane	50,8	0,0	50,8
Glicerol	63,4	26,4	37,0
Água	72,8	51,0	21,8

Referências: [a]KAELBLE, 1970 [b] STROM; FREDRIKSSON; STENIUS, 1987

Tabela 9 – Energia superficial dos TPS e do PLA

Polímero	γ_s *(mJ/m²)*[a]	γ_s^p *(mJ/m²)* [a]	γ_s^d *(mJ/m²)* [a]
TPS	32	20	12
PLA	49	37	11

Referência: [a]HUNEAULT, LI, 2012

4.4.7. Ensaio de envelhecimento em câmera climática

Com o objetivo de verificar-se o efeito do envelhecimento nos materiais desenvolvidos neste trabalho, filmes obtidos por moldagem por compressão foram acondicionados em câmara climática a uma temperatura média de 25°C e umidade relativa do ar em torno 80% por 100 dias. Após esse período os híbridos envelhecidos foram analisados por difração de raios-X para investigar se a adição do óxido de grafeno atua na prevenção da retrogradação do amido.

Apenas para os híbridos TPS/GO corpos de prova tipo V (ASTM D638-72) também foram acondicionados em câmera climática nas mesmas condições citadas acima e submetidos a testes de propriedades mecânicas. Para os híbridos TPS/rGO-g, PLA/rGO-g e TPS/PLA/rGO-g não houve material suficiente para injeção de novos corpos de prova tipo V para os ensaios mecânicos com material envelhecido. Essa será uma das perspectivas futuras do trabalho.

4.4.8. Ensaios de biodegradação

A biodegradabilidade dos híbridos desse trabalho foi determinada por duas técnicas diferentes de acordo com o tipo de material.

4.4.8.1 Híbrido TPS/GO – método *soil burial*

Devido à alta taxa de biodegradação do amido, os híbridos TPS/GO tiveram a biodegradabilidade avaliada pelo método "*Soil Burial*". Esse método consiste em enterrar filmes plásticos em solo natural comercial, sob condições de laboratório, e realizar medidas de perda de massa com o tempo.

Grupo de 5 corpos de prova com as dimensões de 2,5 cm x 2,5 cm e espessura de (1,0 ± 0,05) mm e massa de (1,0 ± 0,15) g foram enterrados/submersos em solo comercial enriquecido com húmus em um container de plástico de 10 L, durante 120 dias (Figura 37). Em intervalos regulares de 15 dias, as amostras foram retiradas de cada meio, limpas com uma escova e esponja macias para a retirada de resíduos, e foram pesadas. Para a avaliação da taxa de biodegradação, o resultado obtido da massa da amostra foi comparado com a massa das amostras de TPS sozinho também submetido ao mesmo ensaio. A biodegradação das amostras também foi documentada por meio de fotos.

Além da determinação da perda de massa, também foram determinados o pH e a umidade do solo ao longo do tempo, no decorrer deste ensaio. É importante salientar que não faz parte do objetivo desse trabalho levantar tipos de microrganismos que promovem a biodegradação e sim identificar a taxa de biodegradação de um material biodegradável em solo simples, considerando-se que a biodegradação depende de fatores bióticos e abióticos de acordo com o meio ao qual o material seria exposto.

Para a determinação do pH do solo, a cada 30 dias, 5,0 g da amostra de solo foram pesadas e transferidas para um béquer de 100 mL, ao qual 50 mL de água destilada e deionizada foram adicionados. Após agitação por 15 minutos leituras de pH, em triplicata, foram realizadas com pHmetro, enquanto a mistura estava sendo agitada. O pH inicial foi de 6,6, o qual teve uma leve acidificação durante o ensaio, levando ao pH final de 5,9.

A cada 15 dias, após a retirada dos corpos de prova, cerca de 30 mL de água foram esguichados no solo e com um auxílio de uma colher a terra foi

mexida para que a água fosse incorporada no sistema de forma uniforme. Para determinar o teor de umidade, a cada 15 dias foi realizada a determinação da umidade do solo do ensaio de biodegradação. Cerca 1,0 g da amostra de solo foi pesado (S_1) em cadinho de porcelana limpo, seco e previamente tarado (S_2). O cadinho, contendo a amostra, foi colocado em estufa a 110°C durante 3 horas. Após este período, a amostra foi resfriada em dessecador e pesada novamente (S_3). Este procedimento foi repetido a cada intervalo de 30 min até a amostra apresentar peso constante. Esta metodologia foi realizada em triplicata. O teor de umidade apresentado pela amostra de solo foi determinado a partir da Equação 12 foi de 18±2.0%.

$$\text{Teor de umidade (\%)} = 100 - [(S2-S3/S1) \times 100] \qquad \textbf{Equação 12}$$

Após 90 dias deste ensaio, fragmentos médios da amostra foram retirados do meio de biodegradação, limpos exaustivamente com uma escova e esponja macia para retirada completa da terra e analisados por: microscopia eletrônica de varredura (SEM), difração de raios-X (XRD) e espectrocospia na região do infra-vermelho (FTIR).

Figura 37 – Ensaio de biodegradação para os híbridos TPS/GO método “Soil Burial”

4.4.8.2 Híbridos TPS/PLA/rGO – método norma ASTM D5988-03

Devido ao fato do PLA ser inerte ao meio de biodegradação do método “Soil Burial” (FERREIRA, 2013) um ensaio mais adequado foi escolhido para degradar os híbridos TPS/PLA/rGO. Trata-se do teste que segue a norma ASTM D 5988-03, o qual consiste na determinação do grau e taxa de biodegradabilidade aeróbica de materiais plásticos sintéticos (ou formulações com aditivos que possam ser biodegradáveis) em contato com solo em um recipiente totalmente vedado. Esse ensaio foi realizado em câmara climática a

60ºC e umidade relativa entre 60-70% para acelerar a degradação do PLA no material. Devido ao longo tempo desse ensaio e a capacidade limitada da câmara climática para acondicionar todos os recipientes, uma seleção de composições foi realizada. Por isso foram escolhidas as amostras sem carga e as composições com 5,0% de rGO-g.

Os testes, realizados em triplicata, consistiram em enterrar o corpo de prova (dimensões 2,5 x 2,5 cm, espessura 1,0mm ± 0,15, massa: 0,90g ± 0,13), de cada amostra selecionada, em 500g solo comercial enriquecido com húmus em recipientes de vidro cilíndricos de aproximadamente 3500 mL de capacidade. Simultaneamente, três desses recipientes foram usados como controle e continham apenas amostras do solo, além de mais três outros recipientes que continham amostras de papel de filtro (dimensões 2,5 x 2,5 cm, espessura 0,20 mm ± 0,05, massa: 0,24 g ± 0,03) também enterrado no solo, usado como referência positiva. Em cada um dos recipientes, dois becheres de 100 mL foram colocados. Um deles continha 20 mL de solução de KOH (0,5 mol/L), usados para capturar o dióxido de carbono produzido. O outro becher continha 50mL de água destilada e deionizada, usados para saturar o ambiente e manter o teor de umidade do solo constante (Figura 38a). Os recipientes de vidro foram tampados e devidamente vedados com fita Teflon®, armazenados em câmara climática por 183 dias, sob as seguintes condições: 12 h sob irradiação de luz UV, 12h na ausência de luz, 60ºC e umidade relativa entre 60-70% (Figura 38b).

A produção de dióxido de carbono (CO_2), resultante da biodegradação, produzido em cada recipiente de teste reage com KOH e forma o precipitado carbonato de potássio (K_2CO_3), resultando na diminuição da concentração na solução de KOH. Dessa forma a quantidade de CO_2 produzido está associada com a concentração de KOH restante, determinada por meio de titulação com HCl (0,25 mol/L), com fenolftaleína como indicador. As soluções de KOH eram trocadas a cada 7 dias, antes da neutralização total da solução alcalina pelo CO_2 liberado. Durante a titulação das soluções de KOH, os recipientes permaneceram abertos por um tempo mínimo de 30 minutos e máximo de 1 hora para permitir a troca do ar. A quantidade (mg) de CO_2 liberado por cada amostra teste e amostra de referência foi determinada pela Equação 13. Por fim, gráficos de emissões cumulativas de CO_2, em função do tempo de encubação foram feitos para avaliar a taxa de biodegradação. Após o término do ensaio o material

foi recolhido com uma pinça e pesado para avaliação da perda de massa (ASTM D5988-03). Complementarmente, pequenos fragmentos de cada amostra biodegradada foram analisados por espectrocospia na região do infra-vermelho (FTIR).

$$\boldsymbol{M_{CO_2}(mg) = \frac{(HCl_c - HCl_T)\ x\ N\ x\ 44}{2}} \qquad \textbf{Equação 13}$$

onde M_{CO_2} é a massa de CO_2 produzida (mg); HCl_c é o volume (mL) de ácido titulante necessário para titular a solução de KOH dos recipientes controle (somente o CO_2 liberado pelo solo); HCl_T é o volume (mL) de ácido necessário para titular o KOH dos recipientes com solo e as amostras de teste e a amostra de referência; N é a normalidade (termo que se refere a concentração equivalente a mol/L) do ácido; e 44 é a massa molecular do CO_2 (ASTM D5988-03).

O pH do solo foi medido no início e no final do teste como recomenda a norma. Cerca de 2 g de solo foi adicionada em um becher com 30 mL de água (realizado para cada recipiente). Esse sistema foi agitado por 15 minutos e o pH foi medido com pHmetro. O pH inicial foi de 6,54 ± 0,18 e o pH final está na Tabela 10.

Tabela 10 – pH médio do solo nos recipientes após o ensaio de biodegradação norma ASTM D 5988-03

Amostra	*pH final*
Mistura TPS/PLA (70:30)	5,54 ± 0,13
Mistura TPS/PLA (70:30)/ rGO-g -5,0%	5,11 ± 0,21
Mistura TPS/PLA (50:50)	5,97 ± 0,24
Mistura TPS/PLA (50:50)/ rGO-g -5,0%	5,62 ± 0,16
Mistura TPS/PLA (30:70)	5,29 ± 0,24
Mistura TPS/PLA (30:70)/ rGO-g -5,0%	6,22 ± 0,13
Amostra referência positiva (papel filtro)	5,81 ± 0,22

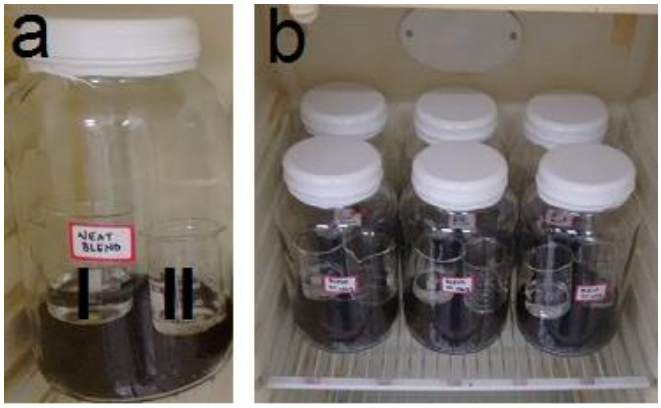


Figura 38 – (a) Amostra enterrada dentro do recipiente vedado com água (becher I) e solução de KOH (becher II); (b) Acondicionamento dos recipientes dentro da câmara climática durante o ensaio de biodegradação norma ASTM D 5988-03.

4.4.9. Caracterização dos materiais em ordem alfabética

4.4.9.1. Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Para os híbridos TPS/GO, TPS/rGO-g e PLA/rGO-g essa análise teve como objetivo observar variações nas propriedades dinâmico mecânicas do material em função da dispersão da carga nos polímeros.

Para os híbridos TPS/PLA/rGO além propriedades dinâmico mecânicas, um estudo da miscibilidade entre os polímeros, em função do teor rGO-g foi realizado por meio de variações na posição do pico tan δ. Os gráficos tiveram a linha base ajustada no software *Fityk*. Por isso, nesse caso o pico máximo de tan δ possui unidade arbitrária.

As análises, foram realizadas em analisador dinâmico-mecânico na faixa de temperatura de -100 a 200°C a uma frequência de 1 Hz, com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min. Os testes foram conduzidos utilizando uma garra de tração para filme (*tension film clamp*) em modo de deformação com força controlada de 0,01 N. A temperatura de transição vítrea, T_g, foi definida como a temperatura no pico de tan δ. As dimensões do corpo de prova foram de aproximadamente 16,5 mm x 6,5 mm x 2,0 mm.

4.4.9.2. Análise termogravimétrica (TGA)

Para os produtos GO, rGO-t, rGO-$_{NaBH4}$ e rGO-g essa técnica teve como objetivo conhecer o perfil de degradação térmica e quantificar a fração orgânica

do produto oxidado e reduzido por meio da diminuição de massa com aumento da temperatura associada à eliminação dos grupamentos oxigenados.

Para o TPS sozinho, PLA plastificado, híbridos TPS/GO, PLA/rGO-g, TPS/rGO-g e TPS/PLA/rGO-g essa técnica teve como objetivo avaliar o perfil de degradação térmica associado com a dispersão da carga nesses materiais.

Para todas as análises os materiais foram previamente secos em estufa por 24h para completa eliminação de água, mantidos em dessecador, e submetidos à análise termogravimétrica. O procedimento foi realizado sob atmosfera controlada de N_2 a uma taxa de aquecimento de 20°C/min de 30ºC até 700°C. As análises foram feitas em duplicata.

4.4.9.3. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Essa análise teve como objetivo verificar os efeitos da carga nas propriedades térmicas do PLA, do PLA plastificado com ATBC e nos híbridos PLA/rGO-g e TPS/PLA/rGO-g.

As análises foram realizadas em equipamento da *TA Instruments*. A amostra foi submetida ao seguinte tratamento térmico: 1) aquecimento de 30 a 200°C com manutenção de 1 minuto nesta temperatura; 2) resfriamento rápido até 30°C; 3) 2° aquecimento de 30 a 200°C; 4) resfriamento a 0°C a 10°C/min e 5) 3° aquecimento de 30 a 200°C. Todos os aquecimentos aos quais as amostras foram submetidas foram na taxa de 10 °C/min. O grau de cristalinidade (**Xc**) da fase PLA também foi mensurado a partir do valor de entalpia dos seus picos de fusão cristalina de acordo com a Equação 14.

$$\boldsymbol{Xc = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} x\ 100} \qquad \textbf{Equação 14}$$

Onde ΔH_f^0 corresponde ao valor de entalpia de fusão PLA 100% cristalino (106 J/g) (SARASUA, et al., 2005). O valor de ΔH_f de cada amostra foi obtido traçando a linha de base partindo da região da curva logo após a T_g (região em que não há desvio da linha de base), estendendo-se até o término do pico de fusão.

4.4.9.4. Difração de raios-X (XRD)

Para os produtos GO, rGO-t, rGO-$NaBH_4$ e rGO-g essa análise teve como objetivo verificar o aumento do espaçamento interlamelar do da estrutura grafítica por meio do deslocamento da reflexão característica da grafite (plano 001 e 002) para ângulos menores. Para isso, o grafite (material precursor) e os produtos em pó foram analisados na faixa de 0.9 a 35º (2θ), sob velocidade de 3° (2θ)/min.

Para os híbridos TPS/GO e o TPS sozinho essa análise teve como objetivo investigar a dispersão do GO nesse material e também a sua cristalinidade antes e após o envelhecimento e aos testes de biodegradação. Filmes moldados por compressão foram analisados na faixa de 2.0 a 30º (2θ) sob velocidade de 3° (2θ)/min e na região de baixo ângulo de 0.6 a 10º (2θ) sob velocidade de 1° (2θ)/min.

Para os híbridos TPS/PLA/rGO-g, PLA/rGO-g, TPS/rGO-g essa análise teve como objetivo investigar a dispersão do rGO-g nesse material e também a cristalinidade das fases PLA e TPS antes e após o envelhecimento. Filmes moldados por compressão foram analisados na faixa de 0.6 a 30º (2θ) sob velocidade de 1° (2θ)/min.

A distância interlamelar (d) do plano 002 da estrutura grafítica foi calculada de acordo com a equação de Bragg (Equação 15).

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \qquad \textbf{Equação 15}$$

Onde n = é a ordem de difração; λ = é o comprimento de onda dos raios X (1,5418 Å); d = é o espaçamento interplanar; θ = é o ângulo de difração.

A área dos picos cristalinos e da fase amorfa foi mensurada por meio de desconvolução matemática realizada no software *Fityk* (obtido no site: http://www.unipress.waw.pl/fityk). Para o cálculo do grau de cristalinidade foi utilizada a Equação 16.

$$\boldsymbol{X_c} = \frac{\sum \mathbf{A_{crist}}}{\sum \mathbf{A_{crist}} + \sum \mathbf{A_{amorfa}}} \qquad \textbf{Equação 16}$$

Onde X_c é o grau de cristalinidade, $\sum \mathrm{A_{crist}}$ é o somatório das áreas dos picos cristalinos, $\sum \mathrm{A_{amorfa}}$ é o somatório da áreas sob o halo amorfo.

As análises foram realizadas em dupliacata em difratrômetro de raios-X, com uma fonte de radiação gerada a 30 kV e 15 mA, o qual opera no comprimento de onda de 0,154 nm (banda CuKα). Os ruídos dos difratogramas foram retirados com o software OriginPro8.0. (Savitsky-Golay, polynome: 4 points of window: 20 para o GO e rGO-g; polynome: 3 e points of window: 15 para os híbridos).

4.4.9.5. Ensaio de condutividade elétrica de corrente contínua (DC)

Essa análise teve como objetivo conhecer a condutividade dos híbridos associada com a dispersão da carga condutora nos materiais. Para os híbridos TPS/PLA/rGO-g, especificamente, a condutividade do material irá possibilitar interpretar a localização do rGO-g nas fases desse híbrido.

Discos moldados por compressão (raio: 125mm, espessura: 1,00mm ± 0,12) dos híbridos TPS/GO, TPS/PLA/rGO-g, TPS/rGO-g, PLA/rGO-g, TPS sozinho, PLA plastificado e as misturas sem carga foram inseridos entre dois eletrodos (duas pontas) (Figura 39 a-c). Esses eletrodos foram conectados a uma fonte de tensão direta *(DC)* que por sua vez é ligada em série com um multímetro que media a corrente (*i*) no equipamento Agilent 4339B High Resistance Meter que mede a resistividade elétrica volumétrica dos materiais. A análise foi realizada a 100V e a amostra permanece entre o eletrodo por 1 minuto até a estabilização do valor medido. Os valores de condutividade (S/cm) foram obtidos a partir dos dados de resistividade por meio da Equação 17; Onde a condutância = 1/R e R= resistência (ohm). O ensaio foi realizado em triplicata e o valor de condutividade médio foi considerado.

$$\frac{\boldsymbol{S}}{\boldsymbol{cm}} = \frac{\boldsymbol{Condutância\ (S) x\ Espessura\ do\ corpo\ de\ prova\ (cm)}}{\boldsymbol{Área\ do\ eletrodo\ (cm^2)}}$$ **Equação 17**

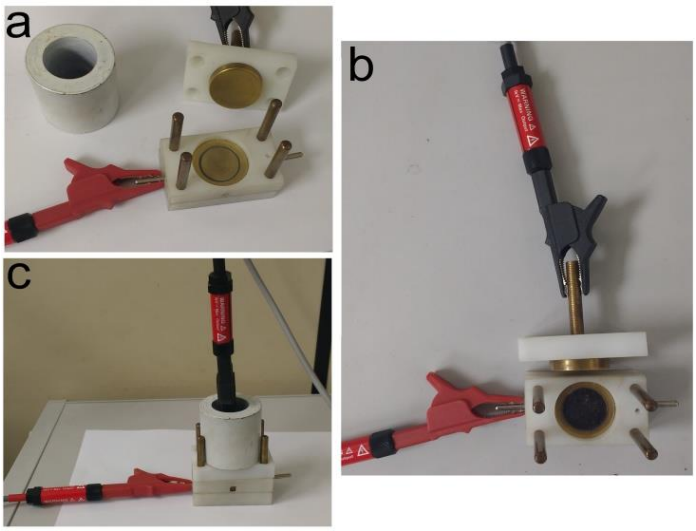


Figura 39 – Imagem do medidor de condutividade de duas pontas: eletrodos vazios (a), posicionamento do disco entre os eletrodos (b), medição da resistividade com os eletrodos em operação com fonte de tensão direta (c)

4.4.9.6. Ensaios mecânicos

4.4.9.6.1 Ensaios de Impacto – método IZOD

Os testes de impacto tiveram como objetivo investigar a tenacidade do material em função do da presença e aumento do teor de carga adicionada aos híbridos TPS/PLA/rGO.

Corpos de prova entalhados (ASTM D256) foram acondicionados sob temperatura de 22ºC e umidade relativa de 46% por 48 horas e submetidos ao impacto de um pêndulo de 2 J a um ângulo de 60° em equipamento CEAST, modelo Resil Impactor. Os resultados finais representam a média aritmética de uma quintuplicata. A energia necessária para romper o corpo de prova foi registrada ao final de cada análise para a avaliação da tenacidade. Para cada amostra, as curvas de impacto mais próximas à média foram plotadas em um mesmo gráfico para avaliar a propagação da trinca para cada amostra.

4.4.9.6.2 Ensaios de tração

Os testes de tração tiveram como objetivo determinar as propriedades mecânicas dos materiais em função da presença e aumento do teor de carga adicionada e avaliar possíveis melhoramentos.

Para híbridos TPS/GO e o TPS os corpos de prova Tipo V (ASTM D638-72) (antes e após o ensaio de envelhecimento), foram acondicionados sob temperatura de 23 ºC e umidade relativa de 45% por 48 horas. Em seguida foram submetidos a teste de tração em Máquina Universal de Ensaios Instron. O equipamento possui garras pneumáticas para tensão com distância de 50 mm e velocidade de separação entre elas de 1 mm/min com célula de carga de 1 kN. No mínimo, 7 corpos de prova para cada composição foram usados para a obtenção dos dados de módulo de elasticidade, tensão máxima na ruptura e alongamento máximo. Em todos os casos, o valor mediano foi considerado como resultado final.

Os corpos de prova Tipo V (ASTM D638-72) para: o TPS, o PLA pastificado o TPS/rGO-g, o PLA/rGO-g e os híbridos TPS/PLA/rGO-g foram acondicionados sob temperatura de 22ºC e umidade relativa de 46% por 48 horas. Em seguida foram submetidos a teste de tração em Máquina de Ensaios mecânicos *EMIC*. O equipamento possui garras pneumáticas para tensão com distância de 50 mm e velocidade de separação entre elas de 1 mm/min com célula de carga de 100 kN. No mínimo, 7 corpos de prova para cada composição foram usados para a obtenção dos dados de módulo de elasticidade, tensão máxima na ruptura e alongamento máximo. Em todos os casos, o valor mediano foi considerado como resultado final. Para cada amostra as curvas de tração mais próximas à média foram escolhidas e plotadas em um mesmo gráfico para efeitos de comparação.

4.4.9.7. Espectrometria de Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Essa análise teve como objetivo investigar a estrutura dos planos basais da estrutura grafítica nos produtos GO, rGO-t, rGO-$NaBH_4$ e rGO-g.

Dispersões aquosas (0,01% m/v) dos produtos em pó foram submetidas à radiação ultrassônica (20 kHz; 750 W; amplitude de 40%; pulse on/off: 1s) por 15 minutos, vertidas em cubetas de quartzo e posicionadas no feixe de luz UV. A análise, realizada em triplicata, foi na região de comprimento de onda de 900 a 200nm, com velocidade de varredura de 300 nm/min e resolução de 2 nm. As análises foram realizadas em triplicata.

4.4.9.8. Espectroscopia Raman

Com o objetivo de verificar alterações na estrutura grafitica ocasionado pela sua oxidação e posterior redução foi realizado um estudo por espectroscopia de Raman com o grafite (material precursor) e os produtos GO, rGO-t, rGO-$NaBH_4$ e rGO-g.

Cerca de 2,0g de cada amostra em pó seca foi colocada em suporte de vidro plano transparente e centralizada abaixo do feixe de luz do equipamento a temperatura ambiente. O laser empregado foi de 514 nm, com 3 acumulações de 60 s, potência de 4,6 mW, e uma potência objetiva de 50 s. Para melhorar a resolução das bandas do espectro os materiais permaneceram 60 s sob exposição do laser antes da análise. As análises foram realizadas em duplicata.

4.4.9.9. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Para os produtos GO, rGO-t, rGO-$NaBH_4$ e rGO-g essa análise teve como objetivo verificar as absorções características dos grupos funcionais oxigenados da superfície da estrutura grafítica oxidada e posteriormente reduzida. Uma pequena fração desses materiais em pó foi macerada em um almofariz com pistilo de porcelana e analisado em duplicata no aparelho de FTIR com varredura, utilizando o acessório ATR com cristal de seleneto de zinco.

Para os híbridos TPS/GO e TPS sozinho, antes e após os ensaios de biodegradação o objetivo foi analisar mudanças na estrutura do amido. Para os híbridos TPS/PLA/rGO-g, TPS/rGO-g e PLA/rGO-g, antes e após os ensaios de biodegradação, essa análise teve como objetivo investigar possíveis mudanças na estrutura química do TPS e do PLA associadas com a ação de microrganismos sob o material. As amostras foram secas a 60ºC por 24h e mantidas em dessecador. Os materiais foram analisados em duplicata no aparelho de FTIR utilizando o acessório ATR. Os espectros das amostras biodegradadas apresentaram um pouco de ruído devido a presença de algumas imprurezas. Esses espectros foram suavizados com o software OriginPro8.0. (Savitsky-Golay, polynome: 5 points of window: 10).

4.4.9.10. Espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS)

Para os híbridos TPS/GO, TPS/PLA/rGO-g, TPS/rGO-g e PLA/rGO-g, TPS sozinho e PLA plastificado, essa análise teve como objetivo investigar a nanoestrutura e a dispersão da carga nos materiais híbridos. Um filme bem fino (espessura 0,1mm±0,02, dimensões: 0,5x0,5cm) cortado da superfície de um filme moldado por compressão foi fixado pelas pontas com uma fita no meio de um suporte metálico colocado em frente ao feixe de espalhamento.

Os experimentos de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) foram realizados no Instituto de Física da Universidade de São Paulo. A intensidade de espalhamento foi normalizada subtraindo-se o espalhamento de carbono vítreo. O tratamento dos dados foi realizado no software “SEPERSAXS program package” desenvolvido pelo professor Professor Cristiano L. P. Oliveira do Departamento de Física Experimental da USP. A intensidade de espalhamento I (q) foi plotada em função do vetor de espalhamento de onda $q = 4 \pi \sin \theta / \lambda$, onde θ é o ângulo de espalhamento. Os dados foram tratados por meio do software OriginPro8.0.

4.4.9.11. Microscopias

4.4.9.11.1 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Essa análise teve como objetivo verificar a dispersão das folhas de grafeno nos híbridos, pois a ampliação alcançada e a qualidade das imagens obtidas é superior à do SEM. Até o término do período da entrega dessa Tese, somente os híbridos TPS/GO puderam ser avaliados por essa técnica, a qual é pouco acessível na UFRJ e em outras instituições fluminenses.

As amostras moldadas por compressão foram cortadas em cubos de 1,5 mm^2 e desidratados em 5 soluções de acetona/água deionizada (gradiente 50-90% de acetona) permanecendo seqüencialmente, por 2 h, em cada uma dessas soluções. Em seguida a amostra foi imersa em acetona por 24 h. Os cubos desidratados foram transferidos para um sistema composto por uma solução 50:50 de resina epóxi líquida/acetona por 48 horas para a difusão da resina epóxi no interior da amostra. Finalmente, a amostra foi removida desse sistema e colocada em resina epóxi líquida pura, inserida em pequenos moldes cúbicos e submetidas a processo de cura a 60ºC por 48 h. As amostras foram cortadas em

ultramicrotomo na espessura de 100 nm e recolhidas em um suporte para análise de microscopia (*grids*) a temperatura ambiente. As amostras foram analisadas em microscópio eletrônico de transmissão com voltagem de aceleração de 80kV. Difrentes regiões da amostra foram observadas.

4.4.9.11.2 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Para os produtos GO e rGO-g essa análise teve como objetivo a verificar se defeitos na estrutura grafítica causados pela oxidação foram minimizados após a metodologia de redução. Para isso, soluções (1 g/L) de GO e rGO-g foram submetidas a radiação ultrassônica por 10min, vertidas em papel alumínio, secas em estufa a 50ºC por 24 h e mantidas em dessecador até o dia da análise. O filme rígido formado foi fraturado em nitrogênio líquido e visualizado transversalmente à sua superfície no microscópio.

Para o híbrido TPS/GO essa técnica teve como objetivo avaliar o aspecto da superfície das fraturas criogênicas associadas com a propriedade mecânica da amostra. Outra análise de SEM foi realizada para esses híbridos retirados do meio de biodegradação após 90 dias com o objetivo de identificar a erosão no interior da amostra causada pela possível ação de microrganismos.

Para os híbridos TPS/PLA/rGO-g essa análise teve como objetivo investigar a morfologia da mistura em função da presença do rGO-g. Visando estudar a morfologia obtida, uma das fases foi extraída seletivamente. As composições TPS/PLA 70:30 e 50:50 e seus respectivos híbridos com rGO-g o PLA foi extraído em sistema de refluxo com clorofórmio, por cerca de 48h. As composições TPS/PLA 30:70 e seus respectivos híbridos com rGO-g o TPS foi extraído por meio da imersão amostra em água deionizada a 80ºC, em agitação constante, por 72h.

Uma análise de SEM também foi realizada para os híbridos TPS/PLA/rGO-g após o ensaio de impacto IZOD com o objetivo de avaliar aspecto da superfície da fratura gerada ela propagação da trinca.

Para a análise, todas as amostras foram criofaturadas em nitrogênio líquido, fixadas em superfícies adesivas de carbono e recobertas com aproximadamente 20 nm de ouro, em *sputter coater* BAL-TEC, modelo SCD 005. Para análise em microscópio de alta resolução os materiais foram imersos

em nitrogênio e imediatamente cortados em micrótomo. As lascas criofaturadas de aproximadamente 0,1 mm de espessura também foram fixadas em superfícies adesivas de carbono e recobertas com ouro. A tensão de aceleração de elétrons dos microscópios foi na faixa de 10-20 kV, de acordo com eventuais processos fotodegradativos da amostra durante a análise. Difrentes regiões da amostra foram observadas.

4.4.9.12. Reometria capilar

Para os todos os híbridos essa análise teve como objetivo investigar ao efeito da dispersão do rGO-g na viscosidade do material e conseqüentemente nos parâmetros K (índice de consistência) e n (índice de pseudoplasticidade).

Medidas reológicas no estado fundido foram realizadas em reômetro capilar Göttfert equipado com capilar de diâmetro de 1mm (L/D = 30). As amostras moídas foram inseridas no barril do reômetro e submetidas à fusão prévia por 5 minutos. Em seguida o pistão foi posicionado sobre a massa fundida, a qual foi submetida à taxa de cisalhamento contínuo na faixa de 50 – 3000 s^{-1}. Os valores de viscosidade aparente foram corrigidos de acordo com a correção de *Rabinowitsch* (Equação 18) pelo software LabRheo, acoplado ao equipamento.

$$\dot{\gamma}_w = \frac{1}{4}\left(3 + \frac{d \ln \dot{\gamma}_{app}}{d \ln \tau_w}\right) \dot{\gamma}_{app}$$ **Equação 18**

onde $\dot{\gamma}_w$ representa a taxa de cisalhamento dentro da parede do capilar; $\dot{\gamma}_{app}$ é a taxa de viscosidade aparente; τ_w é tensão de cisalhamento dentro da parede do capilar e d é o diâmetro do tubo capilar.

O índice K e n de acordo com a Lei da Potência (Equação 19 e 20) foram obtidos por regressão linear das curvas de viscosidade usando o software Origin®Pro8.0.

$$\tau = K\, \dot{\gamma}^{n}$$ **Equação 19**

$$\eta = K\, \dot{\gamma}^{(n-1)}$$ **Equação 20**

onde τ é a tensão de cisalhamento, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento na parede do capilar, η é a viscosidade, K é o índice de consistência , n é o índice de pseudoplasticidade dos materiais analisados.

Para os híbridos TPS/GO e TPS sozinho a temperatura de análise foi de 130ºC, para os materiais TPS/PLA/rGO-g, TPS/rGO-g, PLA/rGO-g e PLA plastificado a temperatura de análise foi de 170ºC. As análises foram realizadas em duplicata.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. SINTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO E SEU DERIVADO REDUZIDO

A escolha do melhor rGO levou em consideração o conjunto de informações obtidas por meio das caracterizações realizadas no que tange a diminuição dos defeitos nas folhas do GO. Levando em consideração a formação de subprodutos e a presença de resíduos de reagentes, os produtos reduzidos foram purificados por diálise, conforme descrito no procedimento experimental.

Na metodologia com $NaBH_4$ ocorre a redução dos compostos carbonilados da superfície do GO de acordo com o mecanismo da Figura 40. Inicialmente o $NaBH_4$ se complexa com os átomos de oxigênio carbonílicos (Figura 40a) tornando-os mais eletrofílicos, levando à transferência do hidreto e à formação de alcóxidos (Figura 40b). Após a adição do hidreto, o alcóxido se transforma no intermediário mono-alcoxiboroidreto (Figura 40c e 40d), um tipo de redutor intermediário que reduz os grupos carbonila restantes. Por fim, o produto gerado (Figura 40e) sofre solvólise em água, resultando no produto reduzido. De forma teórica, pode-se sugerir que a superfície do produto rGO-$NaBH_4$ será composta essencialmente por grupamentos hidroxila e pelos grupos epóxi (CHUA, PUMERA, 2013).

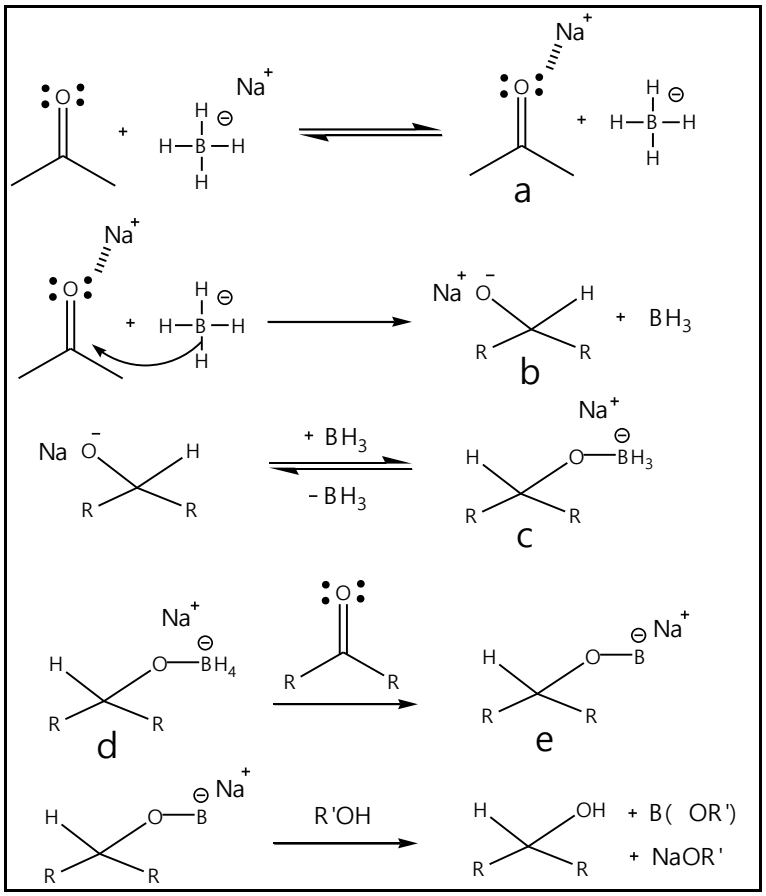


Figura 40 – Mecanismo de redução de compostos carbonilados com $NaBH_4$ (CHUA, PUMERA, 2014; SOLOMONS, 2012)

Na metodologia de redução térmica não há formação de novos grupos funcionais, pois essa metodologia baseia-se apenas na eliminação dos grupamentos oxigenados por meio do aquecimento do material, sob atmosfera inerte (SCHNIEPP et al., 2006; MCALLISTER et al., 2007). Por isso a superfície do produto rGO-t será, provavelmente, formada por grupamentos oxigenados residuais do GO.

Na metodologia de redução com glicose Zhu et al. (2010) não elucidou detalhadamente o mecanismo envolvido e apenas atribuíram o efeito de redução apenas ao acoplamento do açúcar na superfície do GO. No entanto, sabe-se que esse sacarídeo, em meio básico, é convertido em aldo-hexose (função aldeído), a qual é mais suscetível ao ataque nucleofílico pelos íons hidrônio (H^+) liberados dos grupamentos carboxílicos (SOLOMONS, 2012), presentes no GO. Assim sendo, Akhavan et al. (2012) propuseram uma possível rota sintética baseada na formação de ligações entre a glicose com os grupamentos hidroxila

horizontais ao plano da superfície das folhas no GO (Figura 41). De acordo com os autores, o efeito estérico causado pela ligação C-O-C na superfície da folha do GO provoca a diminuição dos defeitos nas folhas de grafeno. Por isso, a superfície do produto rGO-g é provavelmente composta pela estrutura da glicose, tornando a superfície do GO extremamente polar (AKHAVAN et al., 2012).

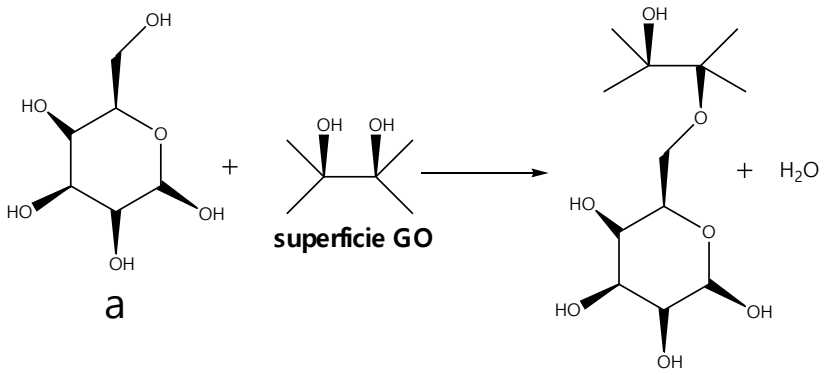


Figura 41 – Reação entre a glicose com as hidroxilas horizontais a superfície do GO (Adaptado de AKHAVAN, *et al*., 2012).

5.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR (Figura 35) permitem elucidar estruturalmente os grupos funcionais da superfície do GO e dos seus derivados reduzidos. As bandas em ~3450 cm^{-1} e ~1720 cm^{-1} são atribuídas à deformação axial dos grupamentos hidroxílicos (O-H) e estiramento da carbonila (C=O), respectivamente. Para o GO (Figura 42 - traço I) essas bandas são mais intensas e indicam a extensiva oxidação da estrutura grafítica (MARCANO et al., 2012). As hidroxilas resultantes do mecanismo de redução no rGO-$NaBH_4$ e rGO-g contribuíram para a elevada intensidade da banda a ~3450 cm^{-1}. Ainda uma pequena banda referente à deformação angular de ligações C-OH em ~1430 cm^{-1} ratifica a elevada concentração de grupamentos hidroxílicos nesses produtos (Figura 42 - traço II e IV) (AKHAVAN, et al. 2012; CHUA, PUMERA, 2012). Contrariamente, a intensidade de todas essas bandas no rGO-t é muito menor e indica que a redução térmica tem baixíssima concentração de grupamentos oxigenados (Figura 42 - traço II). Entretanto a presença de uma banda intensa em 1220 cm^{-1} atribuída a ligação C-O-C dos epóxi indicam a permenência desses

grupamentos nesse produto. Para o produto rGO-g, um conjunto de bandas médias na região de impressão digital são associadas a deformações angulares das ligações C-O-C. A presença desses grupos funcionais comprovam a formação de ligações resultantes da reação entre a glicose e as hidroxilas na superfície do GO (Figura 42 - traço IV) (AKHAVAN, et al. 2012). Uma pequena banda em ~1650 cm^{-1} é atribuída a vibrações de ligações C=C de átomos de carbono sp^2 para pequenas porções de grafite não oxidado no GO (MARCANO et al., 2012). No entanto, o pequeno - aumento dessa banda no rGO-t e no rGO-g parece indicar uma possível restauração da ordem planar da estrutura grafítica nesses produtos. Por outro lado, alguns autores contrapõem essa informação e dizem que essa banda também pode estar associada com vibrações de ligações éster ou com absorção de água (MEI, OUYANG, 2011).

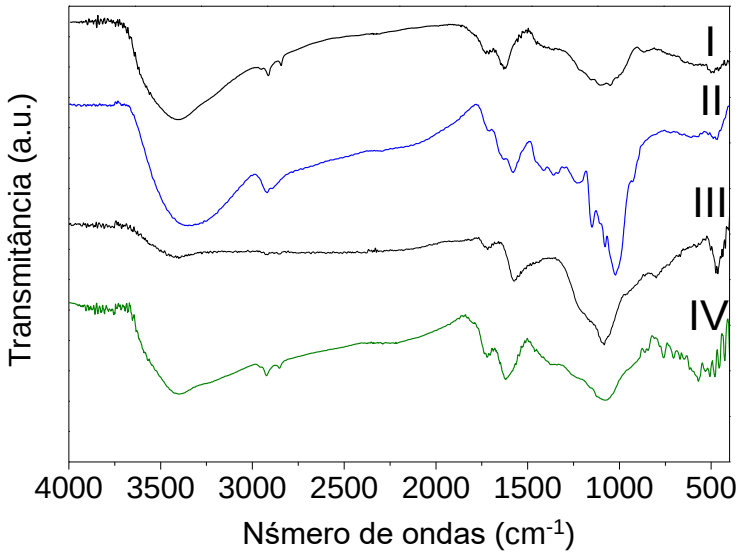


Figura 42 - Espectros de infravermelho para o GO (I), rGO-t (II); rGO- $NaBH_4$ (III) e rGO-g (IV).

5.1.2. Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 43 apresenta o perfil de degradação térmica dos produtos avaliados. Como esperado, o material precursor grafite manteve-se estável na faixa de temperatura da análise e não apresentou perda de massa significativa. O perfil do termograma do GO indica perda de massa minoritária abaixo dos 100ºC atribuída à eliminação de água, devido à elevada hidrofilicidade do material. A perda de massa majoritária entre 100ºC e 180ºC corresponde às

espécies CO e CO_2 oriundas da decomposição térmica das ligações lábeis dos grupamentos orgânicos do produto oxidado (STANKOVICH et al., 2007; MARCANO et al., 2010). Acima dessa temperatura, uma perda de massa pouco pronunciada corresponde à remoção de espécies oxigenadas termicamente mais estáveis (SHEN et al., 2009). Para os produtos reduzidos, a decomposição dos grupos oxigenados em maiores temperaturas os torna mais resistentes, com densidade funcional mais estável do que o GO. Corroborando as análises de FTIR, o rGO-t possui pequena quantidade de grupamentos oxigenados os quais correspondem a 8,0% do peso total desse material. Os produtos rGO-$NaBH_4$ e rGO-g apresentaram fração orgânica de 25% e 33% respectivamente. Tal comportamento caracteriza esses produtos como parcialmente reduzidos.

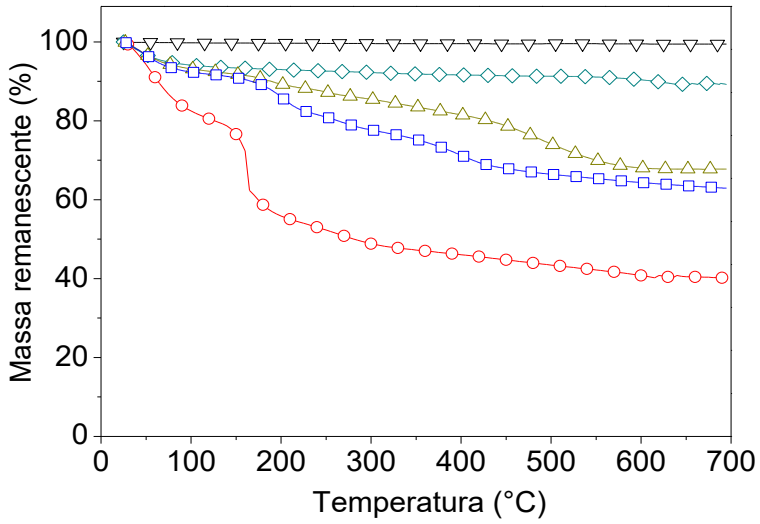


Figura 43 - Termogramas com a variação de perda de massa em função do aumento da temperatura para o grafite (▽), GO (○), rGO-t (◇), rGO-$NaBH_4$ (△) e rGO-g (□).

5.1.3. Difração de raios-X (XRD)

Os difratogramas de raios X a médio ângulo (Figura 44) para o GO (traço I) mostram o deslocamento da reflexão da grafite de 26°(2θ) (plano 002) para 12° (2θ). (plano 001). De acordo com a lei de Bragg, a distância entre as camadas de carbono aumentou de 0,3 nm para aproximadamente 0,7 nm durante a oxidação do grafite. Esse aumento está associado com a presença dos grupos oxigenados entre as camadas da estrutura grafítica que ocasionaram a diminuição das interações de van der Walls. Para o rGO-t, essa reflexão foi

deslocada para 17°(2θ) e o espaçamento diminuiu para 0,52 nm, o que indica a elevada eliminação de grupamentos oxigenados corroborando as informações do seu respectivo termograma na Figura 37. A presença de grupamentos polares entre as camadas de grafite provoca a repulsão eletrostática das camadas de grafite. Desse modo, as hidroxilas no rGO-$NaBH_4$ e a glicose no rGO-g contribuíram para manter o elevado espaçamento nesses produtos.

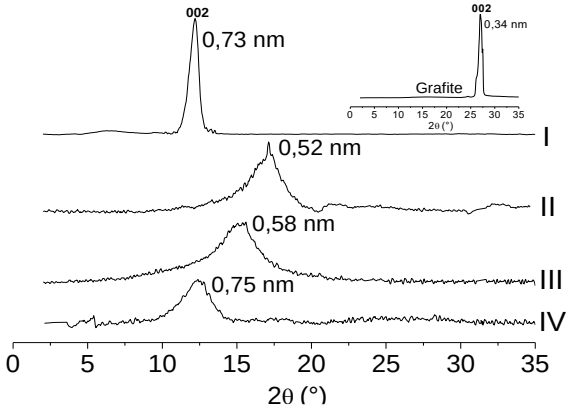


Figura 44 – Difratogramas de raios-X na faixa de 2-35º (2θ) : para o grafite (insert acima a direita superior), GO(I), rGO-t (II), rGO-$NaBH_4$ (III) e rGO-g (IV).

5.1.4. Espectrometria de Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Além da remoção dos grupamentos oxigenados, a redução do GO envolve a restauração das ligações π dos anéis de carbono no plano basal da estrutura grafítica, os quais podem ser visualizados por espectroscopia de UV-vis por meio do pico máximo de absorção ($\lambda_{máx}$) (LIN et al. 2014) (Figura 45). Para o GO, o $\lambda_{máx}$ foiobservado em 220 nm enquanto para o rGO-$NaBH_4$, rGO-t e rGO-g o $\lambda_{máx}$ foi vizualizado em 222, 218 e 286 nm, respectivamente. Esse deslocamento de $\lambda_{máx}$ é atribuído a transições eletrônicas das ligações π- π dos anéis de carbono sp^2 do plano basal, possivelmente restaurados pelo processo de redução. A dispersão rGO-t, o produto de menor polaridade, apresentou $\lambda_{máx}$ em maior intensidade, devido á baixa estabilidade dessa dispersão, que causa interferências no índice de refração durante a análise. O pico largo e definido para o rGO-g parece indicar que o mecanismo de redução com glicose levou à elevada restauração da estrutura grafítica nesse produto.

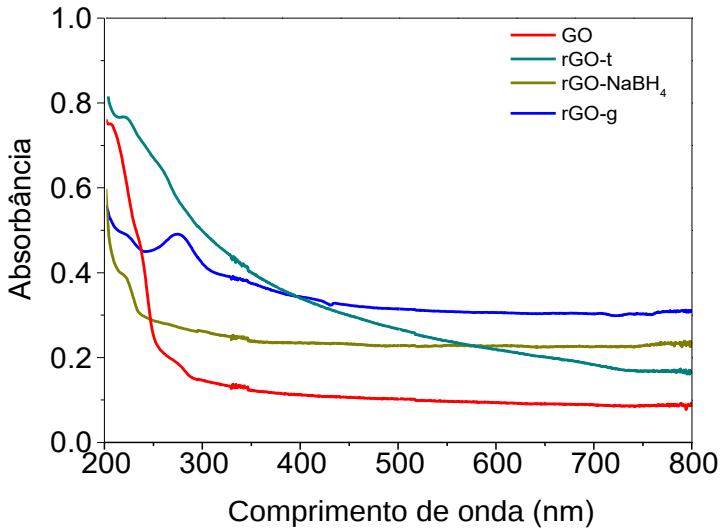


Figura 45 - Espectro de UV-vis de soluções aquosas (0,1 g/L) GO e dos produtos reduzidos

5.1.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica empregada para a caracterização da estrutura grafítica, com o objetivo de detectar desordens em sua rede cristalina. Assim como os outros materiais de carbono, o grafite exibe bandas características na região entre 1000 e 1700 cm^{-1} para a energia de excitação no visível e no infravermelho associados às bandas D e G. A banda *G* é atribuída a estiramentos das ligações –C=C (com hibridização sp^2) dos anéis da estrutura do grafite. A banda D é atribuída à desordem da rede cristalina ocasionada por distorções induzidas pela presença de heteroátomos ou por átomos de carbono sp^3. Por isso, o aumento ou a redução da intensidade do pico dessa banda são usados como parâmetros de medição da cristalinidade, por meio da razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G). Logo, quanto maior o valor dessa razão, maior será o grau de desordem da estrutura cristalina da grafite (KUDIN et al., 2008).

A Figura 39 mostra os espectros de Raman para o grafite (traço I) e para o óxido de grafite (traço II) que apresentam as bandas D e G em aproximadamente 1355 cm^{-1} e 1579 cm^{-1}, respectivamente. Como esperado, o grafite apresentou razão I_D/I_G em torno de 0,1, o que indica a presença de uma estrutura cristalina com baixo grau de desordem. Para o GO, a razão I_D/I_G ficou em torno de 1,15, o que sugere um aumento substancial da desordem na estrutura cristalina causada pela inserção dos grupos funcionais durante o

processo de oxidação. Para os produtos rGO-$NaBH_4$, rGO-t e rGO-g essa razão foi de 1,05, 0,87 e 0,82, respectivamente. Esse resultado sugere que o rGO-t tenha o maior número de defeitos na estrutura grafítica de todos os produtos reduzidos. Esse comportamento poderia estar associado com a rápida eliminação dos grupos oxigenados, pela ação da temperatura, que levou apenas à eliminação dos grupos oxigenados, mas não restaurou a estutura grafítica. Por outro lado, os mecanismos de redução nos produtos rGO-$NaBH_4$ e rGO-g, contribuíram para desfazer as "torções" causadas pela presença de átomos de carbono sp^3 ligados na superfície planar da estrutura grafitica.

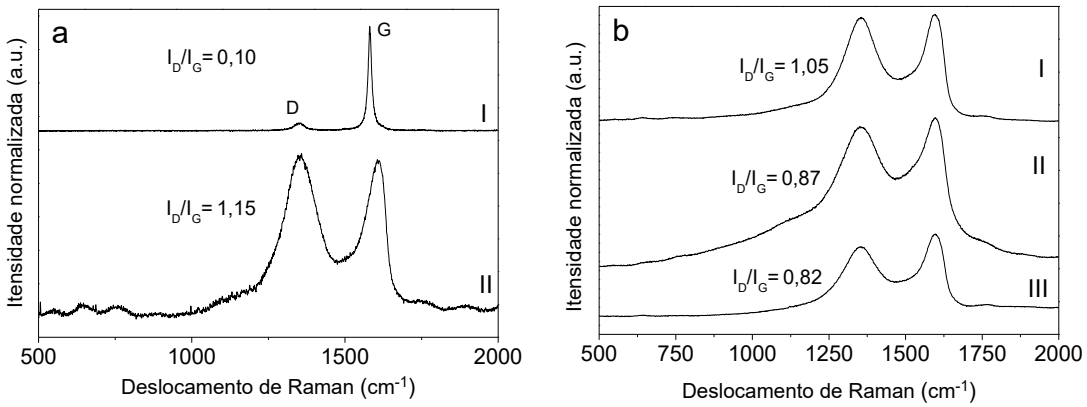


Figura 46 - Espectros de Raman: a) grafite (I) e GO (II); b) rGO-t (I); rGO- $NaBH_4$ (II) e rGO-g (III).

5.1.6. Escolha do GO reduzido para uso nos híbridos TPS/PLA/rGO

As soluções-mãe (1 g/L) (Figuras 47 a-d) das dispersões usadas nos experimentos espectrometria UV-visível mostram a mudança de cor de marrom claro no GO para preto nos produtos reduzidos. Esse resultado sugere que a redução tenha ocorrido para todos os produtos obtidos por meio das três diferentes metodologias. Outro fator importante é a presença dos grupamentos polares entre as camadas de grafite que provoca a repulsão eletrostática das folhas de grafeno e facilita sua posterior esfoliação (ZHU et al., 2010). Tal comportamento foi evidenciado pela estabilidade da dispersão apenas nos produtos rGO-$NaBH_4$ e rGO-g. Para a dispersão rGO-t, houve a precipitação desse produto após uma hora de repouso (Figuras 47 b1). Isso corrobora com

os resultados das análises de TGA e FTIR, que evidenciaram o baixo teor de grupamentos oxigenados nesse produto.

Os resultados anteriores parecem indicar que o produto rGO-g teve considerável diminuição de defeitos estruturais. Ainda, por serem maiores, as moléculas de glicose, ligadas ao plano basal da estrutura grafítica, aumentam o espaçamento, além de possuir um número maior de grupamentos – hidroxila. Embora o produto rGO-$NaBH_4$ tenha apresentado bons resultados, a superfície do rGO-g teria mais afinidade pelo TPS e pelo PLA, via ligações de hidrogênio. Por isso, esse conjunto de fatores elegeu o rGO-g como o melhor produto reduzido para ser utilizado na terceira etapa desse trabalho.

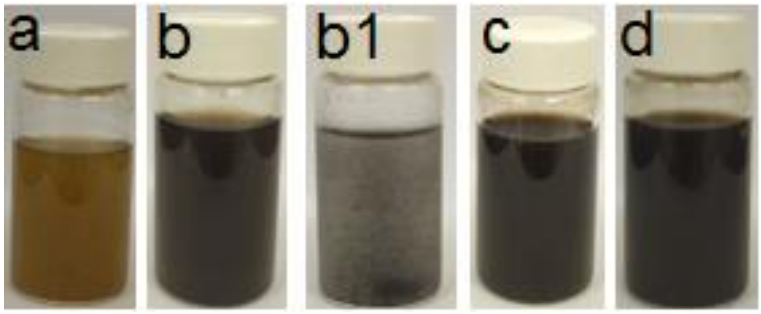


Figura 47 – Dispersões (1g/L) submetidas a ultrassom para o GO (a), rGO-t (b), rGO-t após 1h em repouso (b1), rGO-$NaBH_4$ (c), rGO-g (d).

5.1.7. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Após a escolha do rGO-g uma análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada visando verificar a remoção de defeitos estruturais em maior extensão no produto reduzido em comparação com o GO. A Figura 40 mostra a superfície transversal de filmes desses dois materiais e revela que para o GO (Figura 50a) um grande número de defeitos, resultantes da oxidação, dificulta o empilhamento das folhas da estrutura grafítica. Contrariamente, o rGO-g (Figura 50b) apresentou maior número de folhas empilhadas e com maior alinhamento. De fato o mecanismo de redução no rGO-g parece ter contribuído para a redução dos defeitos estruturais.

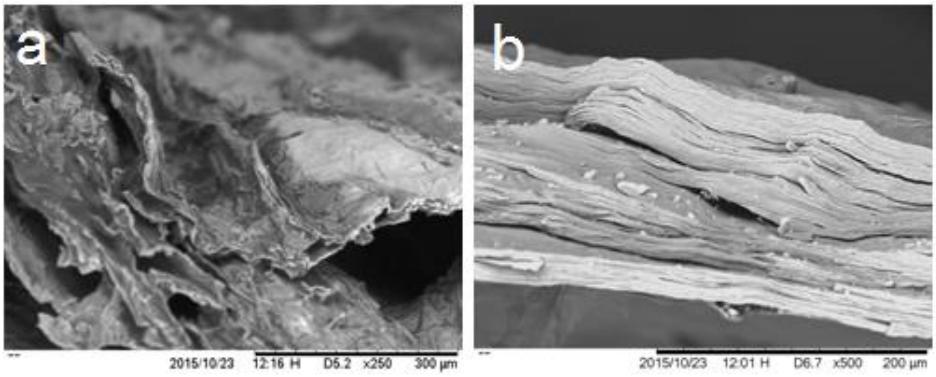


Figura 48 - Imagens de microscopia eletrônica de SEM obtidas de filmes de GO (a) e rGO-g (b) observados no sentido transversal a superfície

5.2. HÍBRIDOS TPS/GO

5.2.1. Difração de raios-X (XRD)

A Figura 49 mostra os difratogramas de raios-X a médio ângulo para os filmes TPS/GO moldados por compressão. As estruturas cristalinas do TPS denominadas tipo V são classificadas como tipo V_A (anidro), para TPS com teores de água inferiores a 10%, e tipo V_H (hidratado). Esses cristais são formados pela agregação de hélices simples da amilose, durante a extrusão e resfriamento do TPS (VAN SOEST, 1997). Para o TPS sozinho (traço II) a reflexão em ~21° (2θ) e ~13° (2θ), em menor intensidade, são atribuídas à cristalinidade do tipo V_A. Com o aumento gradual de GO (traços III-VI) nos híbridos essas reflexões apresentaram ligeiro aumento de intensidade. Por isso os híbridos apresentaram maior grau de cristalinidade em comparação com o TPS (Tabela 11). Esse resultado pode ser atribuído ao acúmulo de água nos híbridos, como evidenciado nas análises de TGA, que atua como plastificante e facilita a organização das hélices simples da amilose durante estado fundido.

Na região de baixos ângulos (*Insert* figura 49a) não foram observadas reflexões atribuídas ao plano 002 do GO. Esse resultado sugere a dispersão das folhas de GO na matriz TPS devido à interação dos grupamentos oxigenados com o amido e o plastificante glicerol. Admitindo-se o limite angular dessa técnica, 0,6° (2θ), a distância interplanar entre as folhas de GO seria 11 nm, de acordo com a Lei de Bragg.

A Figura 49b mostra o efeito do envelhecimento na cristalinidade do TPS e dos híbridos TPS/GO. Para o TPS sozinho envelhecido (Figura 49b, traço I) como já era esperado, a cristalinidade do tipo B é caracterizada pela reflexão em torno do ângulo (2θ) 17,5° e indica a retrogradação do amido, potencializada pela absorção de água (VAN SOEST, BORGER 1996; HULLEMAN et al. 1999). Para todos os híbridos TPS/GO envelhecidos esse comportamento também foi observado e comprova que as folhas de GO não conferiram propriedade de barreira ao material. A reação dois grupamentos hidroxílicos de um mesmo plano do GO levou ao acúmulo de água nos híbridos e potencializou a retrogradação nos híbridos. Como consequência os híbridos envelhecidos apresentaram aumento gradativo no grau de cristalinidade em função do aumento do teor de GO (Tabela 11). Embora a literatura reporte que híbridos do tipo TPS/GO tenham redução da absorção de umidade (LI, LIU, MA, 2011), a longo prazo, esse trabalho mostra que não há a prevenção da reorganização cristalina do amido.

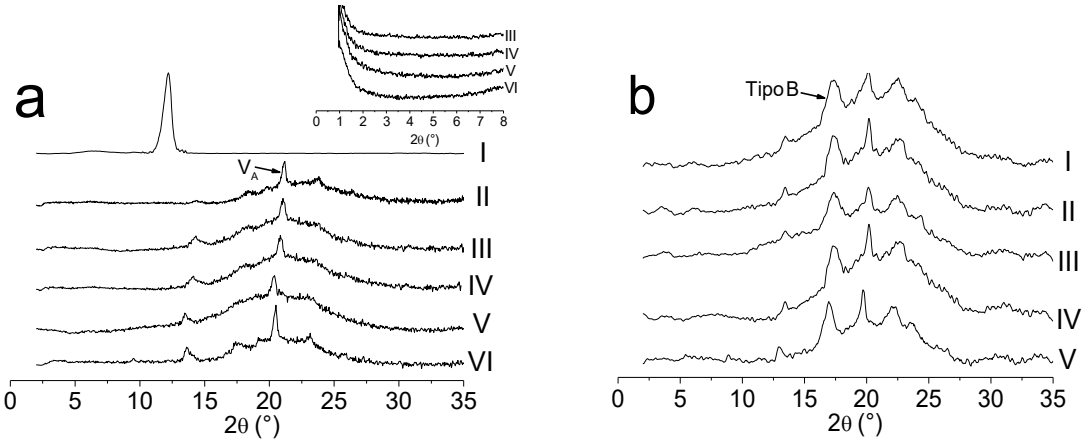


Figura 49 - Difratogramas de raios-X na faixa de 2-35º (2θ) para o GO (I), TPS (II) híbridos de TPS com 0,5% (III), 1,0% (IV), 1,5% (V) e 2,0% (VI) de GO (*insert* à direita corresponde a análise suplementar de difração de raios-X a baixos ângulos para os híbridos TPS/GO); (b) TPS (I), híbridos de TPS com 0,5% (II), 1,0% (III), 1,5% (IV) e 2,0% (V) de GO envelhecidos por 90 dias.

Tabela 11 – Grau de cristalinidade dos híbridos obtido pela desconvolução da área dos halos amorfos e picos de reflexão dos difratogramas de raios-X (ANEXO A, Figura 1 e 2).

Amostra	Cristalinidade (%) material não envelhecido	Cristalinidade (%) material envelhecido
TPS	4,7	18,3
TPS / GO – 0,5%	6,8	17,4
TPS / GO – 1,0%	7,5	18,7
TPS / GO – 1,5%	7,8	20,3
TPS / GO – 2,0%	9,2	22,5

5.2.2. Espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS)

As análises de SAXS permitem investigar a nanoestrutura dos híbridos por meio do contraste de densidade eletrônica das regiões heterogêneas dentro do material. As curvas de SAXS (Figura 50) mostram que o TPS possui um pico pouco pronunciado em q = 0.7 nm^{-1}, o qual é atribuído ao espalhamento de raios-X das estruturas cristalinas diluídas na matriz, previamente identificadas por difração de raios-X. Essas estruturas, formadas por hélices de amilose, formam um arranjo interlamelar com distância ($d = 2\pi/q_{max}$) de aproximadamente 9 nm^{-1} (PERRY, DONALD, 2000). Dessa forma, sabendo-se que os agregados de folhas de GO possuem elevada densidade eletrônica, cristais de amido não seriam detectados. Nos híbridos TPS/GO, o pico de baixa intensidade em aproximadamente q = 0.72 nm^{-1} corresponde a uma pequena fração do GO intercalada com a matriz TPS com distância interlamelar ($d = 2\pi/q_{max}$) de 12,1 nm.

Embora a etapa de extrusão seja muito rápida, o GO pode ter sofrido decomposição devido às altas temperaturas e o cisalhamento do parafuso. Por serem exotérmicas, as reações entre dois grupos hidroxila ou dois grupos epóxi, no mesmo lado do plano basal, teriam maiores chances de ocorrência (ZHOU, BONGIORNO 2013). Dessa forma, a densidade funcional do GO nos híbridos seria diferente e levando a diferentes graus de dispersão. Dessa forma, a técnica de SAXS, por ter uma visão mais ampla da amostra, constatou a presença de uma fração intercalada que não foi observada nos difratogramas de raios-X a baixo ângulo.

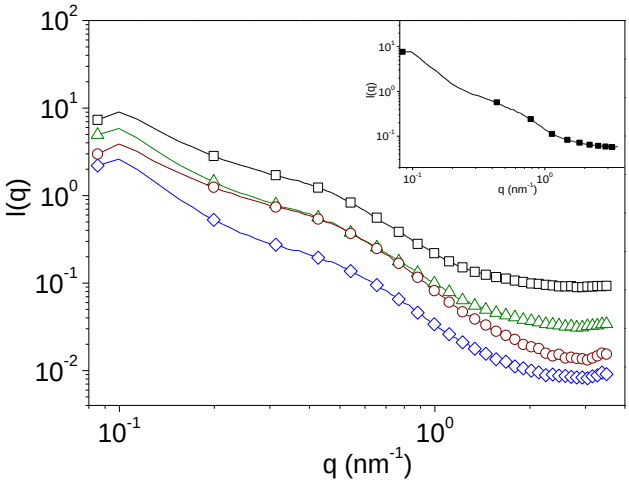


Figura 50 – Curvas de SAXS para o TPS (■, *insert* a direita), híbridos de TPS com 0,5% (◇), 1,0% (△), 1,5% (○) e 2,0% (□) de GO.

5.2.3. Análises térmicas

5.2.3.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Os perfis do início da curva mostram que os híbridos são mais hidrofílicos do que o TPS. Em função disso, houve diminuição no valor de T_{onset} (ºC) em 260ºC no TPS para ~220ºC nos híbridos (Figura 51a). Tal comportamentoevidencia o maior acúmulo de água nos híbridos devido ao aumento da hidrofilicidade nos híbridos, como também a possível ocorrência de reações entre os grupamentos hidroxila do GO, que resultaram na formação de água. A resistência térmica dos híbridos mostrou-se menor em comparação com o TPS sozinho. A diminuição da temperatura de degradação de 318ºC no TPS para ~300ºC nos híbridos TPS/GO é atribuída a mecanismos de hidrólise nas cadeias do polissacarídeo promovido pelos grupamentos oxigenados do GO durante o aquecimento do material (Figura 51b).

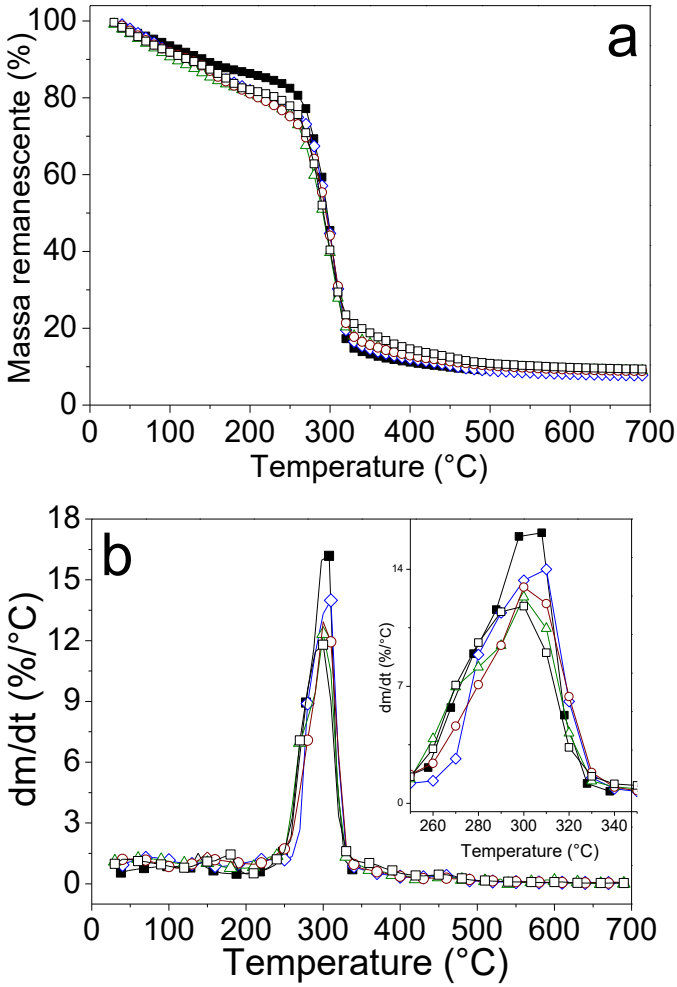


Figura 51 - Análise termogravimétrica (a) e análise termogravimétrica derivatia (b) para o TPS (■), híbridos de TPS com 0,5% (◇), 1,0% (△), 1,5% (○) e 2,0% (□) de GO.

5.2.3.2 Analise dinâmico mecânica (DMA)

A técnica de DMA foi utilizada para verificar a dependência de tan δ (Figura 52a) e do módulo de armazenamento (E') (Figura 52b) em função da temperatura nos híbridos. Para o TPS, duas transições vítreas são observadas. A primeira (T_{g1}) ocorre em temperaturas em torno de -62°C, a qual é atribuída à fase rica em glicerol. A segunda (T_{g2}) ocorre em uma larga faixa de temperatura com ponto médio em 0,0°C e corresponde a relaxações locais da fase amorfa do material (FORSSELL et al., 1998; SHOGREN, 1992). Para os híbridos TPS/GO, essas transições tiveram deslocamento para temperaturas maiores, com o aumento do teor de GO. Esse comportamento provavelmente estaria associado com a formação de pontes de hidrogênio entre os grupos oxigenados do GO e o TPS, que restringem a mobilidade das cadeias dos polissacarídeos. Como

consequência, aumentos expressivos no módulo de armazenamento também foram observados para os híbridos (Figura 52b).

O aparecimento de duas transições vítreas, na faixa de 0-100ºC, podem ser resultantes de diferentes formas de interação entre o TPS e o GO, que levaram a formações de duas fases como visto pelo pico de correlação nas análises de SAXS. Por serem menores, os grupos epóxi e hidroxila nas bordas das folhas de GO tendem a se difundir com mais facilidade para o interior da matriz de amido e formar as zonas amorfas ricas em GO, mais rígidas (T_g em torno de 75ºC). Dessa forma, nessas regiões as reações entre os grupos na superfície do GO seriam minimizadas. Concomitantemente, na região rica em amido, as folhas de GO poderiam estar mais livres e suscetíveis a vários tipos reação entre os seus grupos funcionais. Inclusive, a ocorrência de reações, que eliminariam os grupamentos oxigenados restando somente a folha de grafeno. Dessa forma, as folhas interagiriam em menor intensidade com a matriz tornando-a uma fase amorfa menos rígida (T_g em torno de 25 ° C).

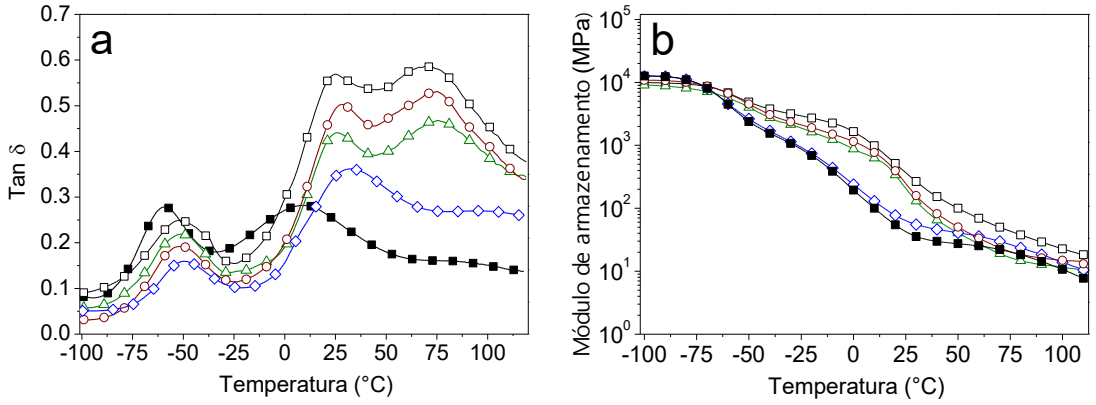


Figura 52 – Variação do Tan delta (a) e módulo de armazenamento (b) para o TPS (■), híbridos de TPS com 0,5% (◇), 1,0% (△), 1,5% (○) e 2,0% (□) de GO.

5.2.4. Reometria capilar

A Figura 53 mostra que a viscosidade dos híbridos TPS/GO aumentou gradualmente com o aumento do teor de GO. Esse resultado pode ser associado à dispersão das folhas rígidas de GO no TPS que restringem a mobilidade e livre fluidez das cadeias, mesmo a altas taxas de cisalhamento. Esse comportamento resulta no aumento dos valores de K (índice de consistência) e n (índice de

pseudoplasticidade) (Tabela 12). Para composições com GO acima de 1.0%, o valor de K apresentou aumentos de mais de uma década. Todos os híbridos tiveram diminuição da pseudoplasticidade em comparação com TPS sozinho. Entretanto, a composição com 1,0% apresentou o maior valor de n. Contrariamente, a diminuição nos valores n para as composições com 1,5 e 2,0% pode estar associada ao maior acúmulo de água, que atua como plastificante, e à diminuição da massa molar do TPS como visto nas análises de TGA.

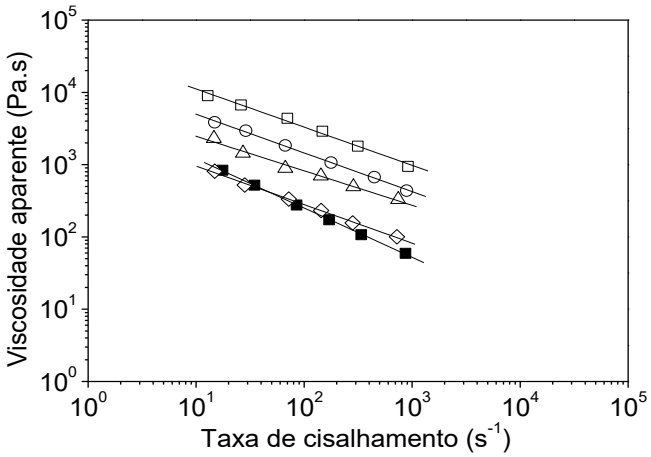


Figura 53 - Variação da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para o TPS (■), híbridos de TPS com 0,5% (◇), 1,0% (△), 1,5% (○) e 2,0% (□) de GO.

Tabela 12 – O índice de consistência (K) e o índice de pseudoplasticidade ($\boldsymbol{n}$) de acordo com a Lei da Potência.

Amostra	*K* (Pa,s)	n	R^2
TPS	1.244,6	0,47	0,997
TPS / GO – 0,5%	953,5	0,53	0,998
TPS / GO – 1,0%	2.575,4	0,67	0,996
TPS / GO – 1,5%	5.698,2	0,59	0,998
TPS / GO – 2,0%	127.153,4	0,52	0,998

5.2.5. Microscopias

5.2.5.1 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A Figura 54 mostra as imagens de TEM para os híbridos TPS/GO com o GO incorporado nos teores de 1,0%, 1,5% e 2,0%. Devido à hidrofilicidade dos híbridos, potencializada pela espessura ultrafina da amostra, apenas foi possível a visualização das regiões da borda do material. Para todas as amostras, as folhas de GO se dispersaram de forma heterogênea. Uma imagem em menor ampliação para a composição com 1,0% de GO (Figura 54a) elucida claramente regiões ricas em GO (mais escuras) e regiões ricas em amido (mais claras). Esse resultado corrobora os resultados de SAXS, os quais mostraram parte de folhas de GO intercaladas, que nas imagens TEM aparecem, provavelmente, como regiões ricas em GO. Essas informações parecem explicar o motivo pelo qual o GO não atuou na prevenção da retrogradação do amido, como visto nas análises de raios-X. Ainda, os grupos oxigenados na superfície do GO tiveram boa interação com matriz TPS resultando na formação de folhas de óxido de grafeno claramente sobrepostas, com elevado espeçamento entre elas. Nas regiões mais claras, foi possível observar claramente a presença de duas ou três folhas de óxido de grafeno empilhadas, como por exemplo, na amostra TPS/GO-1,5% (Figura 54c). Além disso, vale ressaltar que as diferentes formas e tamanhos nas folhas de óxido de grafeno poderiam ter sido causadas pelo cisalhamento durante a etapa de extrusão. Esse resultado é muito importante, pois mostra que esse tipo de processamento, usual na obtenção de compósitos, pode levar à obtenção de folhas de grafeno irregulares.

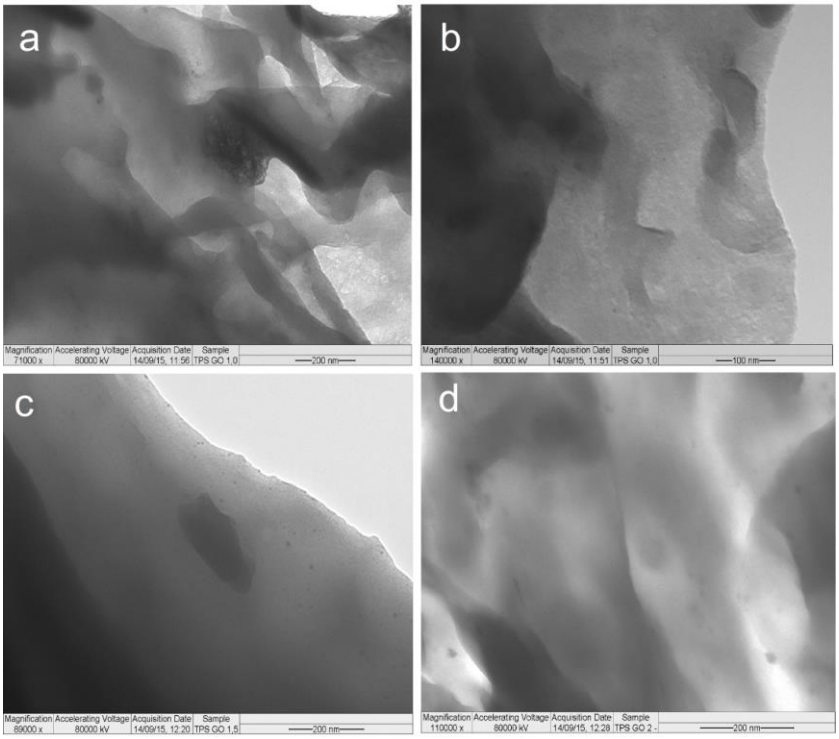


Figura 54 – Imagens de TEM para os híbridos TPS/GO -1,0% (a,b), TPS/GO -1,5% (c) e TPS/GO -2,0% (d)

5.2.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As análises de SEM mostram que o TPS (Figura 55a) tem a superfície da fratura rugosa indicando que esse material tem certa flexibilidade. Para os híbridos, a fratura apresentou-se mais lisa e com rachaduras em função do aumento de GO. Esse comportamento corrobora as análises de DMA, as quais mostraram que adição do GO conferiu maior rigidez aos híbridos. Ainda, a localização de rachaduras nas composições com 1,5 e 2,0% de GO ocorreu explicitamente em regiões mais escuras. Esse seria mais um indicativo de que existe uma fase rica em GO, mais rígida, que tende a se romper primeiro em baixas temperaturas antes mesmo da fratura criogênica do material (Figura 55 b-e). Esse resultado corrobora os dados de TEM e permite constatar a extensão da fase rica em GO, como visto em imagem de menor ampliação (500 vezes) para o híbrido TPS/GO-2,0% (Figura 55 e1).

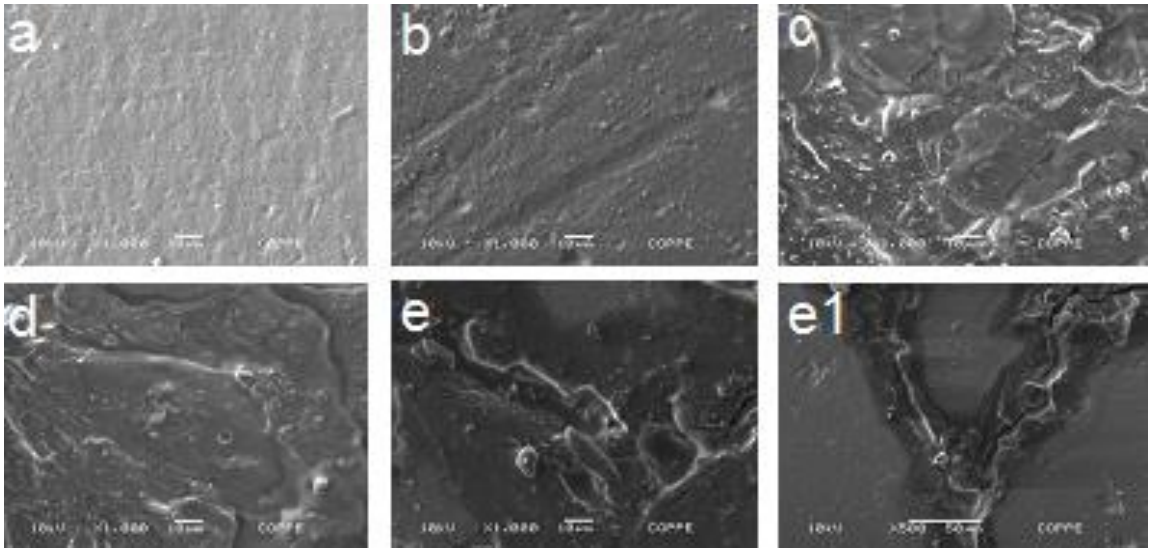


Figura 55 – Microscopia eletrônica de varredura para o TPS (a), híbridos de TPS com 0,5% (b), 1,0% (c), 1,5% (d) e 2,0% (e, e1) de GO.

5.2.6. Ensaio de condutividade elétrica de corrente contínua (DC)

Os ensaios de condutividade, Figura 56, mostram que os híbridos TPS/GO apresentaram baixa condutividade. Esse resultado já era esperado devido aos defeitos nas folhas do GO que resultam em perdas de condutividade. Entretanto, o ligeiro aumento de condutividade de ($9,1 \times 10^{-15} \pm 6,1 \times 10^{-16}$) S/cm no TPS sozinho para ($2,1 \times 10^{-10} \pm 3,5 \times 10^{-11}$) S/cm no híbrido TPS/GO–2,0% mostra que uma rede condutora foi formada, embora de baixa condutividade. Esse comportamento corrobora com os dados de TEM que mostraram a formação de folhas de GO interconectadas.

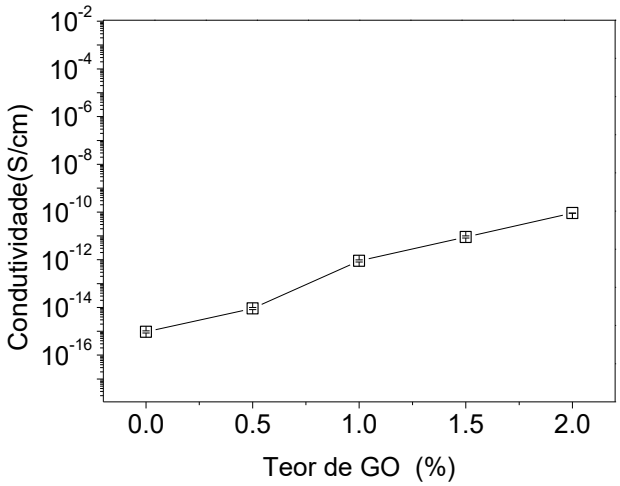


Figura 56 – Condutividade em função do teor de GO adicionado nos híbridos TPS/GO

5.2.7. Propriedades mecânicas - Ensaios de tração

A Figura 57 a-c mostra as propriedades mecânicas dos híbridos TPS/GO antes e após os ensaios de envelhecimento. À medida que o teor de GO aumentou, os valores de módulo (E) e de tensão na ruptura (σ) aumentaram expressivamente. Por outro lado, a diminuição no alongamento máximo na ruptura ($\varepsilon_{máx}$) foi observado. Tal comportamento corrobora os resultados da análise dinâmico-mecânica e evidencia que o GO restringiu a mobilidade das cadeias de amido, principalmente na fase rica em GO. Como esperado, o TPS sozinho envelhecido apresentou-se quebradiço, evidenciado pela expressiva diminuição do $\varepsilon_{máx}$. Tal comportamento é atribuído às novas zonas cristalinas oriundas da retrogradação, conforme visto nas análises de raios-X. Para os híbridos, o efeito do envelhecimento foi um pouco menor, pois eles continuaram com valores de módulo semelhantes ao material não envelhecido. Esse resultado revela que, embora aconteça a retrogradação nos híbridos, o GO desempenhou efeito de reforço nesses materiais, após o envelhecimento.

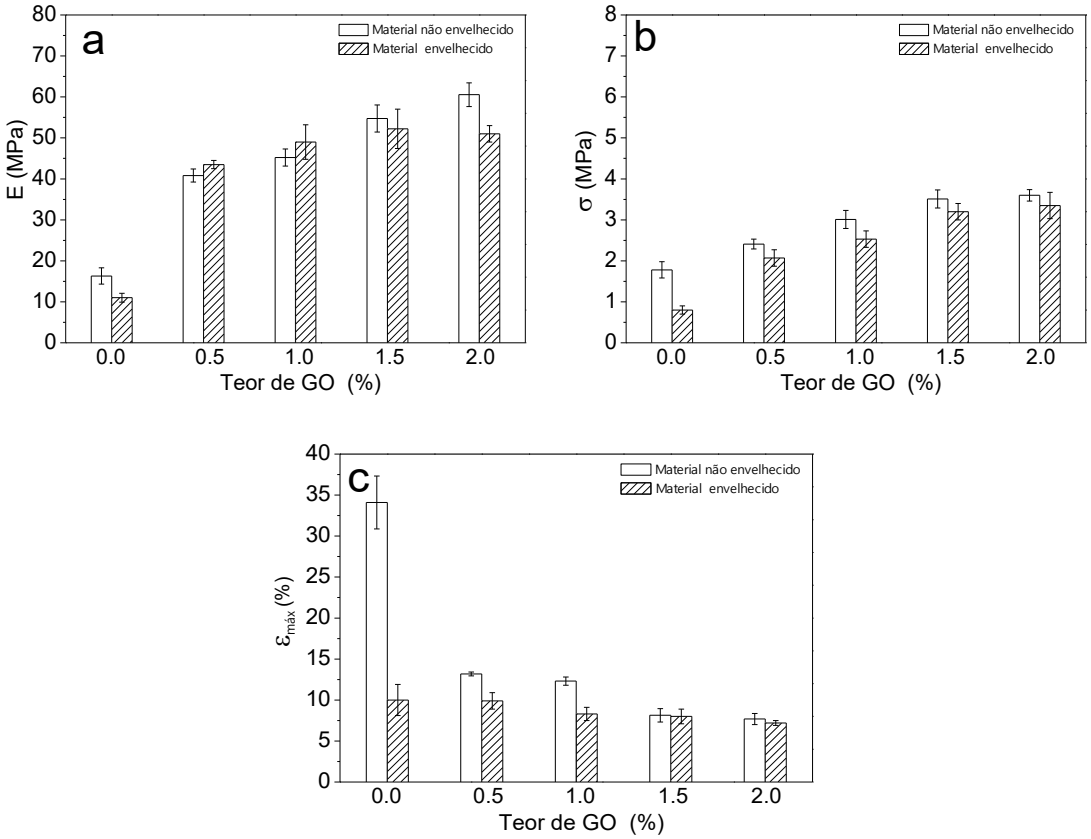


Figura 57 - Módulo (a) tensão máxima na ruptura (b) e alongameto máximo na ruptura (c) obtidos dos ensaios de tração para o TPS e híbridos TPS/GO.

5.2.8. Ensaio de biodegradação *soil burial*

A Figura 58 apresenta a perda de massa dos materiais em função do tempo em que ficaram incubados no meio de biodegradação. Como esperado para o TPS, observa-se um ganho de massa em torno de 50% nos primeiros 30 dias, resultante da absorção de água devido ao caráter hidrofílico do amido. Esse comportamento também ocorreu nos híbridos em menor intensidade. Após 30 dias, o perfil linear de perda de massa da curva do TPS mostra que a sua biodegradação ocorreu a uma velocidade constante. Por outro lado, nos híbridos a biodegradação ocorre em duas etapas: a primeira entre 30 e 75 dias, mais lenta, e a segunda de 90 até 120 dias, mais rápida. Esse comportamento pode estar associado com a formação de dois domínios amorfos em função da dispersão heterogênea do GO, como evidenciado na análise de DMA, SAXS, TEM e SEM.

Os híbridos demoraram mais a se fragmentar em comparação com o TPS durante 60 dias. Esse comportamento se deve à elevada rigidez desses materiais, que o tornou mais resistente. Entretanto, a perda de massa aumentou consideravelmente em função do aumento do teor de GO adicionado. Em 120 dias, fragmentos dos materiais evidenciam o caráter fortemente biodegradável dos híbridos TPS/GO (Tabela 13). Esse comportamento poderia ser atribuído à presença de grupamentos ácidos do GO que poderiam clivar algumas cadeias do polissacarídeo tornando a bioassimilação intracelular pelo microganismo mais rápida (LUCKACHAN; PILLAI, 2012; SHAH, et. al., 2008). A partir dessa hipótese, seria possível compreender por que a segunda etapa de degradação, correspondente à fração amorfa rica em GO, teve maior velocidade de perda de massa.

O perfil de biodegradação encontrado apenas permitiu constatar que o GO aumenta consideravelmente a biodegradação nos híbridos. Entretanto, o teste *soil burial* não permitiu classificar os híbridos TPS/GO como biodegradáveis de acordo com a norma ASTM D6400-04. A última medição foi realizada em 120 dias, pois após esse período o material torna-se muito quebradiço, altamente desintegrado e envolto pela terra, não sendo possível prosseguir com a análise.

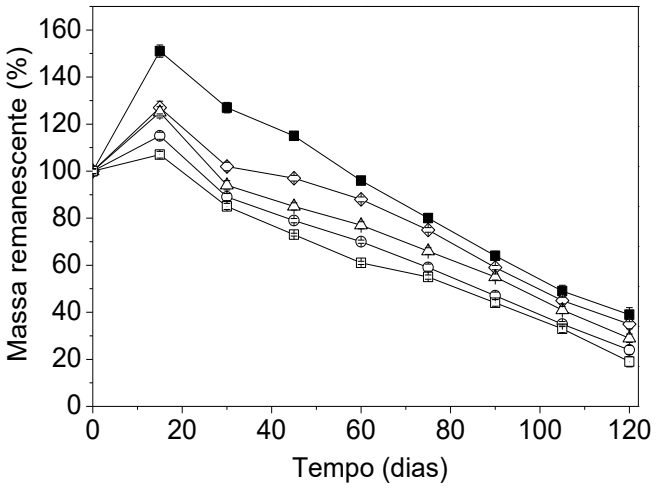
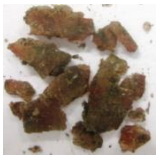
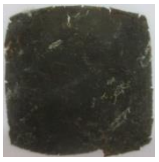
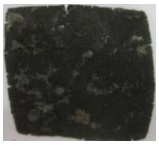
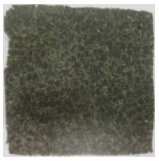
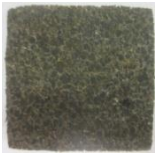


Figura 58 – Perda de massa durante o período de biodegradação para para o TPS sozinho (■), híbridos de TPS com 0,5% (◇), 1,0% (△), 1,5% (○) e 2,0% (□) de GO.

Tabela 13 – Fotografias das amostras durante o ensaio de biodegradação "*Soil Burial*"

Amostra	*Tempo zero*	*60 dias*	*120 dias*
TPS			
TPS/GO - 0,5%			
TPS/GO - 1,0%			
TPS/GO - 1,5%			
TPS/GO - 2,0%			

5.2.8.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Espectros de FTIR para todas as amostras antes (Figura 59a) e após (Figura 59b) 90 dias de biodegradação mostraram mudanças na estrutura do

amido. A banda em 1022 cm^{-1} é associada a modos vibracionais dentro da fase amorfa do amido. A banda em 995 cm^{-1} é associada a modos vibracionais das regiões organizadas do amido. Dessa forma, por meio da razão: 995 /1022 cm^{-1} (Figura 61c) é possível ter uma estimativa da cristalinidade do amido (SHRESTHA et al., 2010). Os híbridos TPS/GO apresentaram aumento da razão entre essas bandas em comparação com o TPS sozinho e mostram que a fase amorfa foi largamente consumida. Entretanto, esse resultado não foi linear em função do aumento do teor de GO porque se trata de uma amostra fragmentada retirada do meio de biodegradação, o que resulta em uma análise de baixa precisão. Contudo, com essas informações, é possível notar que a presença do GO aumentou a degradação do material, a qual ocorreu essencialmente nas regiões amorfas, restando somente a fração cristalina do material. Ainda, o desaparecimento das bandas na região de impressão digital associadas às ligações glicosídicas do amido (NIKONENKO et al., 2010) é um indício da quebra dessas ligações pela ação dos microrganismos durante o ensaio de biodegradação.

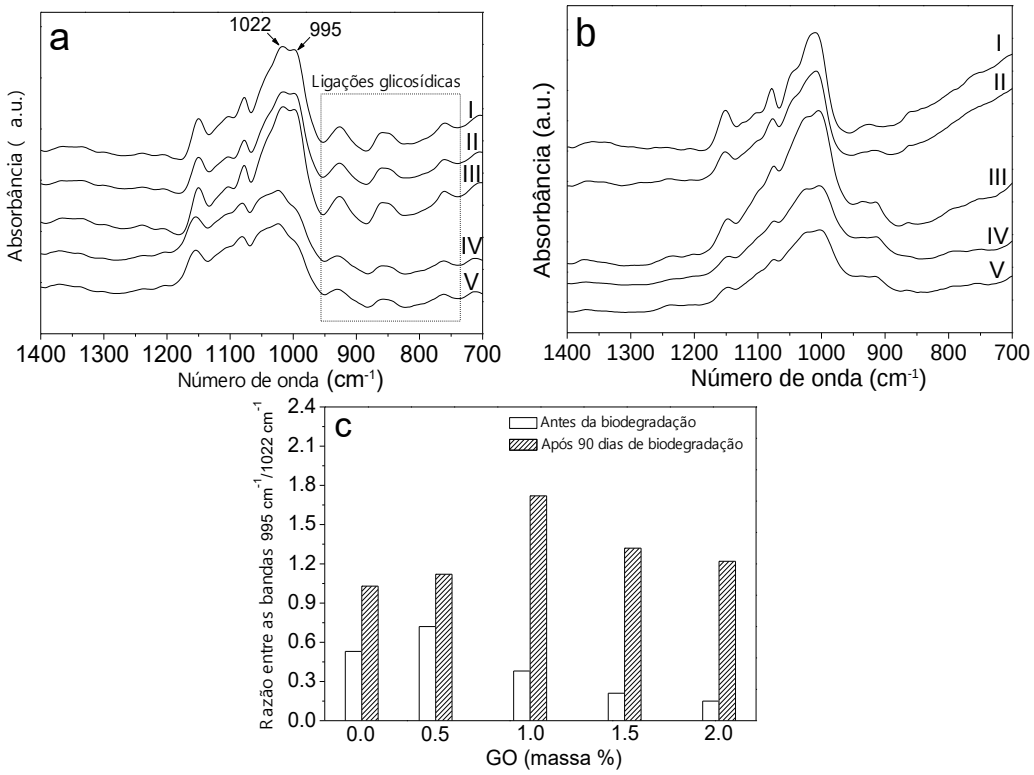


Figura 59: Espectros de FTIR antes (a) e depois de 90 dias (b) de biodegradação em solo para o TPS (traço I), híbridos de TPS com 0,5% (traço II), 1,0% (traço III), 1,5% (traço IV) e 2,0% (V) de GO. Razão entre a intensidade das bandas 995 /1022 cm^{-1}.

5.2.8.2. Difração de raios-X (XRD)

Análises de difração de raios-X (Figura 60) de fragmentos retirados do meio de biodegradação após 90 dias mostram que a área do halo amorfo nos híbridos diminuiu consideravelmente em comparação com o TPS sozinho. Esse comportamento corrobora os dados de FTIR e comprova que a presença do GO aumentou a biodegradação do material, principalmente na fase amorfa. Ainda, a reflexão em torno de (2θ) 17,5° também indica a retrogradação do amido durante a biodegradação. Como a fração amorfa diminuiu após 90 dias, o volume dos cristais de TPS nas amostras aumentou consideravelmente. Por isso, além dos cristais Tipo B e V_A, foi possível constatar uma nova reflexão em torno do ângulo (2θ) 23,0° associada à cristalinidade do tipo A correspondente a grânulos de amido nativo que não sofreram ruptura completa. Esse resultado sugere que, com o aumento do teor GO, uma pequena porção desses grânulos foi preservada durante a extrusão. A determinação do grau de cristalinidade da amostra degradada levou em consideração a presença de todas as estruturas cristalinas. Sendo assim as composições com teores de GO acima de 1,0% foram as mais cristalinas (Tabela 10).

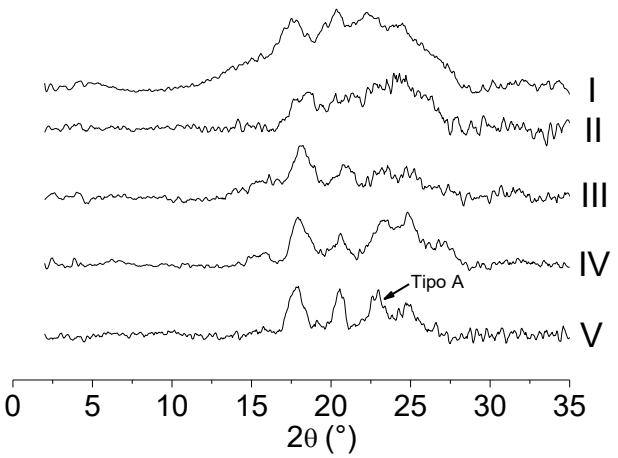


Figura 60 - Difratogramas de raios-X na faixa de 2-35º (2θ) para TPS (I), híbridos de TPS com 0,5% (II), 1,0% (III), 1,5% (IV) e 2,0% (V) de GO após 90 dias de biodegradação.

Tabela 14 - Grau de cristalinidade dos híbridos retirados do meio de biodegradação após 90 dias. Os valores pela desconvolução da área dos halos amorfos e picos de reflexão dos difratogramas de raios-X (ANEXO A, Figura 3).

Amostra	Cristalinidade (%)
TPS	20,2
TPS / GO – 0,5%	15,2
TPS / GO – 1,0%	23,1
TPS / GO – 1,5%	28,7
TPS / GO – 2,0%	38,4

5.2.8.3. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Imagens de SEM (Figura 61 a-e) da superfície dos materiais biodegradados após 90 dias mostraram que o aumento do teor GO desencadeou maior erosão superficial nos híbridos em comparação com o TPS sozinho. Esse resultado corrobora as análises estruturais anteriores e permitem certificar que os híbridos tiverem caráter fortemente biodegradável. De acordo com Nowak et al. *(*2011), a biodegradação de materiais poliméricos em terra é realizada predominantemente por bactérias e fungos filamentosos presentes no solo. Embora não seja o objetivo desse trabalho investigar qual tipo de microrganismo realizou a biodegradação do material, foi possível observar a presença bactérias filamentosas nas imagens das composições com 1,5% e 2,0% (Figura 63 d,e). Essa imagem elucida a presença de microrganismos dentro do material e pode atestar que a perda de massa se deveu à ação do microorganismo.

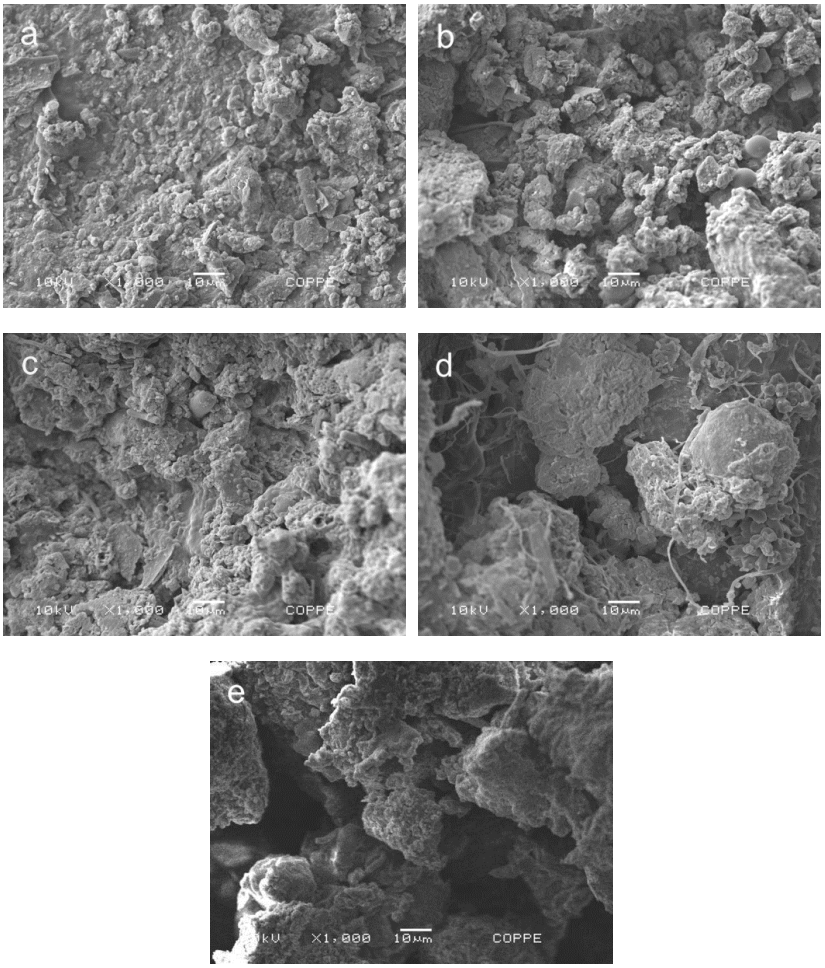


Figura 61: Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas da superfície dos materiais após 90 dias de encubação em solo: TPS (a) e para os híbridos de TPS com 0.5% (b), 1.0% (c), 1.5% (d) e 2.0 % (e) de GO.

5.3. HÍBRIDOS TPS/PLA/rGO, PLA/rGO E TPS/rGO

5.3.1 Estimativa da localização do rGO-g nos híbridos TPS/PLA/rGO-g

Após a escolha do rGO-g como componente do híbrido TPS/PLA/rGO, um estudo sobre a possível localização desse material nessa mistura, em função das tensões superficiais entre componentes, foi realizado.

O ângulo de contato formado pela gota dos solventes escolhidos, sobre os filmes de rGO-g apresentou valores menores que 90º, resultado caraterístico de um material polar. Esse comportamento é atribuído aos grupamentos hidroxílicos das moléculas de glicose na superfície da estrutura grafítica e corrobora as análises realizadas para o rGO-g (item 5.1). Como consequência, o aumento da polaridade dos solventes resultou em menores valores de ângulo

de contato (Tabela 15). Com esses valores, a energia superficial do rGO-g foi determinada pelos modelos da Equação de estado de Li & Neuman (1992) e da Equação de Owens & Wendt (1969).

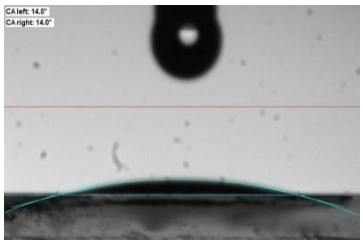
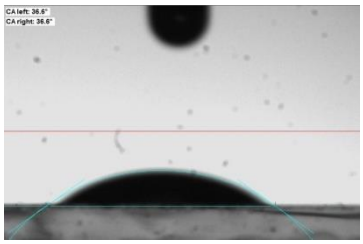
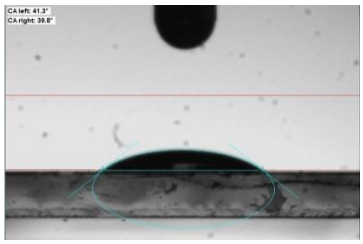
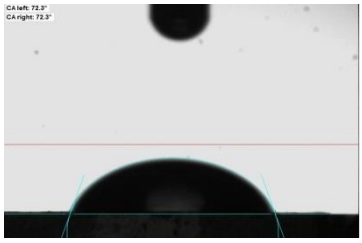
De acordo com o modelo da Equação de Young, quando a gota está em equilíbrio, pode ser feita uma relação entre a energia de superfície do sólido (γ_s) com a energia interfacial sólido-liquido (γ_{sl}) mais superfície do líquido (γ_l), adicionada do cosseno do ângulo de contato formado entre a gota e a superfície do sólido (Equação 21). Por outro lado, de acordo com o modelo da Equação de Dupré, o trabalho de adesão (W_{sl}) do sólido no líquido é dado em função da γ_s, da γ_l e da o γ_{sl} (Equação 22). Combinando essas duas equações, obtém-se a equação única Young-Dupré (Equação 23) (WANG et al., 2009; SHAW, 1975). Para o rGO-g, o W_{sl} apresentou-se elevado, com valores semelhantes para 4 dos 5 solventes, mostrando que a superfície do rGO-g manteve a estabilidade da gota na faixa de polaridade estudada. Entretanto, para a formamida, o líquido mais polar, um breve aumento no valor de W_{sl} sugere a elevada molhabilidade desse solvente devido à alta polaridade da superfície do rGO-g. Como consequência, a gota desse solvente mostra-se mais esparramada sobre a superficie do filme (Tabela 15).

$$\boldsymbol{\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos\theta} \qquad \textbf{Equação 21}$$

$$\mathbf{W_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl}} \qquad \textbf{Equação 22}$$

$$W_{sl} = \gamma_l\,(1 + \cos\theta) \qquad \textbf{Equação 23}$$

Tabela 15 – Ângulo de contato médio e dos solventes na superfície e W_{sl} do filme rGO-g.

Solvente	***Ângulo de contato***		W_{sl} *(mJ/m²)*
Formamida	13.8 ± 1.7		114,7
Glicol etilênico	34.8 ± 2.4		86,8
Diiodometano	41.0 ± 3.8		88,9
Glicerol	68.4 ± 3.7		85,9
Água	73.7 ± 2.3		93,1

Partindo da teoria de Young-Dupré, Li & Neuman (1992) propuseram uma “Equação de estado” para determinar γ_s, de forma mais precisa, por meio de uma média harmônica das variáveis (Equação 24). Reorganizando a Equação 24 na Equação 25, como uma equação logarítmica, é possível determinar γ_s por meio da plotagem do lado esquerdo dessa equação em função do γ_l de cada solvente (Figura 62a) (LI, NEUMAN, 1992, WANG et al., 2009).

$$\cos\theta = -1 + 2\sqrt{\frac{\gamma_s}{\gamma_l}}\, e^{-\beta(\gamma_s - \gamma_l)^2} \qquad \textbf{Equação 24}$$

onde, θ é o ângulo de contato, γ_s é a energia supercial do rGO-g, γ_l é a energia supercial do solvente e β é o coeficiente que corresponde à energia superficial específica do sólido.

$$\ln\left[\gamma_l\left(\frac{1+\cos\theta}{2}\right)^2\right] = -2\beta(\gamma_s - \gamma_l)^2 + \ln(\gamma_s) \qquad \textbf{Equação 25}$$

Também partindo da teoria de Young-Dupré o modelo de Owens & Wendt (Equação 26) também foi usado para obter-se resultado complementar nesse estudo. Diferentemente do método de Li & Neuman, esse modelo baseia-se em uma média geométrica na qual considera as contribuições polares e dispersivas dos grupos funcionais de cada componente. Por meio da plotagem do lado esquerdo dessa equação em função do segundo termo é possível determinar γ_s (Figura 62b) (OWENS & WENDT, 1969; PERROZZI, et al., 2014).

$$\frac{\gamma_l\,(1+\cos\theta)}{\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p}\left(\frac{\sqrt{\gamma_l^p}}{\sqrt{\gamma_l^d}}\right) + \sqrt{\gamma_s^d} \qquad \textbf{Equação 26}$$

onde, θ é o ângulo de contato, γ_s é a energia supercial do rGO-g, γ_l é a energia supercial do líquido. Os sobrescritos d e p correspondem as contribuições dispersivas e polares de cada uma das variáveis.

Os perfis dos ajustes das curvas (Figura 62a,b) e os valores encontrados (Tabela 16) mostram-se semelhantes a outros óxidos de grafeno reportados em literatura para ambas metodologias (PERROZZI, et al., 2014; WANG et al., 2009). O valor de γ_s encontrado para o modelo de Li & Neuman foi maior do que o valor de $\gamma_s(\gamma_s^p + \gamma_s^d)$ no modelo de Owens & Wendt. Entretanto, este último considera as contibuições polares e apolares dos componentes e por isso é mais preciso (WU, 1974, SHAW, 1975). A tensão interfacial entre o rGO-g com o TPS foi ligeiramente menor do que com o PLA. Esse resultado é coerente devido à elevada densidade de hidroxilas no rGO-g que interagiram fortemente com as

cadeias de amido preferencialmente. Por outro lado, o rGO-g também poderia interagir com os átomos de oxigênio na cadeia do PLA. Dessa maneira, o parâmetro de umedecimento (ω_a) ficou entre 0 e 1 e sugere que o rGO-g ficaria na interface dos híbridos. Para averiguar essa estimativa teórica, o rGO-g foi incorporado ao TPS e ao PLA, individualmente, levando aos híbridos TPS/rGO-g e PLA/rGO-g. Por meio da análise da dispersão do rGO-g em cada um desses híbridos seria possível compreender como seria a interação do rGO-g com cada polímero nas misturas híbridas TPS/PLA/rGO-g.

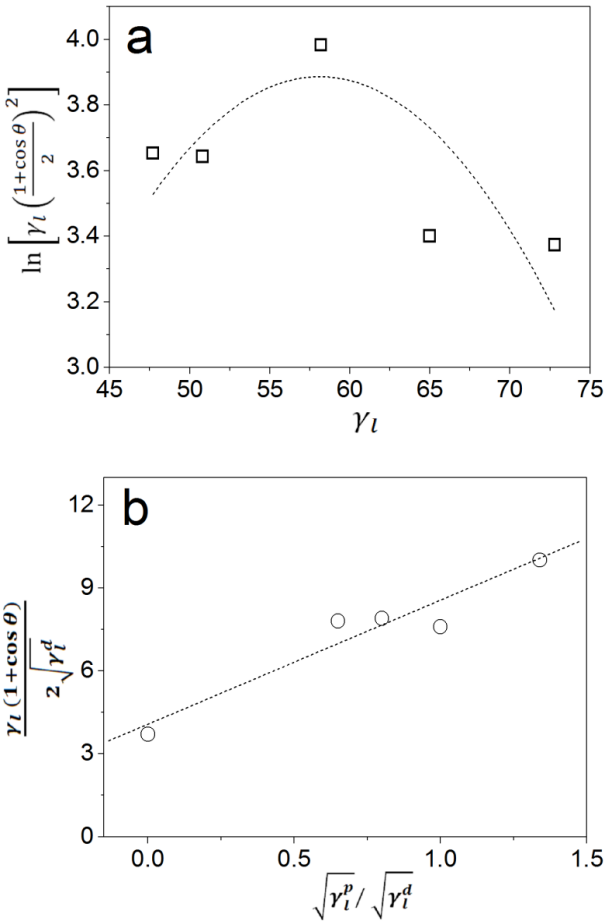


Figura 62 – a) Modelo de Li & Neuman: plotagem do lado esquerdo da Equação 24 em função do γ_l de cada solvente (β = 0.0017); b) Modelo de Owens & Wendt: plotagem do lado esquerdo dessa equação em função do segundo termo da Equação 25.

Tabela 16 - Análise comparativa das energias superficiais para o rGO-g obtidos nas metodologias de Li & Neuman e de Owens & Wendt; tensão superficial entre o rGO-g com o TPS e o PLA, parâmetro de umedecimento obtidos nas metodologias de Girifalco-Good e Owens & Wendt.

Parâmetro	***Modelo***	
	Li & Neuman	***Owens & Wendt***
γ_s^p rGO-g (mJ/m²)	-	20,25
γ_s^d rGO-g (mJ/m²)	-	16.56
γ_s rGO-g (mJ/m²)	58,1	36.81
	Modelo	
	Girifalco-Good	***Owens & Wendt,***
$\gamma_{rGOg-PLA}$ (mJ/m²)	103,1	-250,5
$\gamma_{rGOg-TPS}$ (mJ/m²)	87,2	-219,4
$\gamma_{TPS-PLA}$ (mJ/m²)	77,1	-237,2
ω_a	0,50	0,20
Localização nos híbridos TPS/PLA/rGO-g	Interface	Interface

5.3.2. Difração de raios-X (XRD)

Os filmes moldados por compressão foram analisados por difração de raios-X antes (Figura 63 a-d) e após o envelhecimento (Figura 65 a-d). Uma desconvolução matemática foi realizada para obter-se as áreas das fases cristalinas e amorfas (ANEXO A - Figura 4 - 11) para estimar a cristalinidade (Tabela 17). Para os híbridos TPS/PLA/rGO-g, a fase amorfa corresponde tanto ao PLA como ao TPS. Por isso, não há como conhecer exatamente o grau de cristalinidade da mistura. Entretanto, uma estimativa da cristalinidade de cada fase foi obtida a partir da razão entre a área dos picos de reflexão de cada um dos componentes e a área total do difratograma, Equação 27.

$$C_X = \frac{A_X}{A_{total}} \qquad \textbf{Equação 27}$$

Onde, **C** = cristalinidade, **X** = PLA ou TPS, $\mathbf{A_x}$= área dos picos de reflexão do componente (TPS ou PLA), $\mathbf{A_{total}}$ = soma entre a área dos picos do TPS, do PLA e da área amorfa.

Para o híbrido TPS/rGO-g, a reflexão em 19,6º (2θ) indica a formação estruturas cristalinas do tipo V_H (hidratado), diferentemente do TPS que apresentou tipo V_A. Tal comportamento mostra que o rGO-g pode ter aumentado a absorção de água durante o processamento e a moldagem por compressão e tornou esse híbrido mais cristalino que o TPS sozinho (Figura 64a). Nos híbridos TPS/PLA/rGO-g, a cristalinidade do tipo V_A foi detectada com reflexões a 21º e ~13° (2θ), de menor intensidade (melhor visualização no ANEXO A – Figura 5). Esse resultado mostra que a presença do PLA e do plastificante ATBC contribuíram para a diminuição da absorção de água durante o processamento e moldagem das misturas híbridas (Figura 63b-c).

O hibrido PLA/rGO-g apresentou ligeiro aumento da cristalinidade em comparação com o PLA plastificado. Esse resultado foi observado por meio do aumento da intensidade das reflexões em 16,5° e 18,5°(2θ) associadas aos planos cristalinos 110 e 203 do PLA. Esse comportamento é atribuído ao efeito nucleante do rGO-g, potencializado pela presença do plastificante ATBC. Nos híbridos TPS/PLA/rGO-g, esse comportamento também foi observado e resultou no aumento da cristalinidade da fase PLA, em função acréscimo do teor de rGO-g incorporado (Figura 63b-d). À medida que os cristais de PLA vão se formando, parte do rGO-g em contato com esse polímero tende a migrar para a fase amorfa, tornando-a mais desorganizada. Por isso o aumento de cerca de 12 a 20% da área do halo amorfo nas misturas híbridas, com o acréscimo do teor de rGO-g foi observado. Ainda, essa migração também seria um indicio do aumento da compatibilidade, que ocorre na fase amorfa dos polímeros.

Após o envelhecimento, foi observada a ocorrência de retrogradação no híbrido TPS/rGO-g que apresentou reflexão em torno do ângulo 17,5°(2θ) associada à cristalinidade do tipo B. Esse comportamento mostra que assim como o GO nos híbridos TPS/GO, o rGO-g não evitou a retrogradação do amido (Figura 64a). Apenas para a mistura TPS/PLA (70:30) envelhecida, houve o aparecimento da reflexão a 17,5°(2θ), porém com menor intensidade e menor área (melhor visualização no ANEXO A - Figura 8). Em todas as outras composições, a retrogradação não foi constatada. Esse comportamento foi conferido pela presença do PLA, que promoveu a redução da hidrofilicidade dos híbridos e minimizou o a veemência do envelhecimento na fase TPS (Figura 64b-

d). As reflexões do PLA não apresentaram mudanças significativas após o envelhecimento no híbrido PLA/rGO-g. Nas misturas híbridas, a cristalinidade do PLA sofre pequenas mudanças, mas a sua estrutura cristalina permanece inalterada. No híbrido envelhecido TPS/PLA (50:50) com 5,0% de rGO-g, duas novas reflexões em 23 e 24,5º(2θ) foram detectadas e correspondem aos planos 203 e 205. Esse comportamento anômalo, apenas nessa composição, pode estar associado ao maior ordenamento dentro das lamelas cristalinas devido à presença do plastificante ATBC.

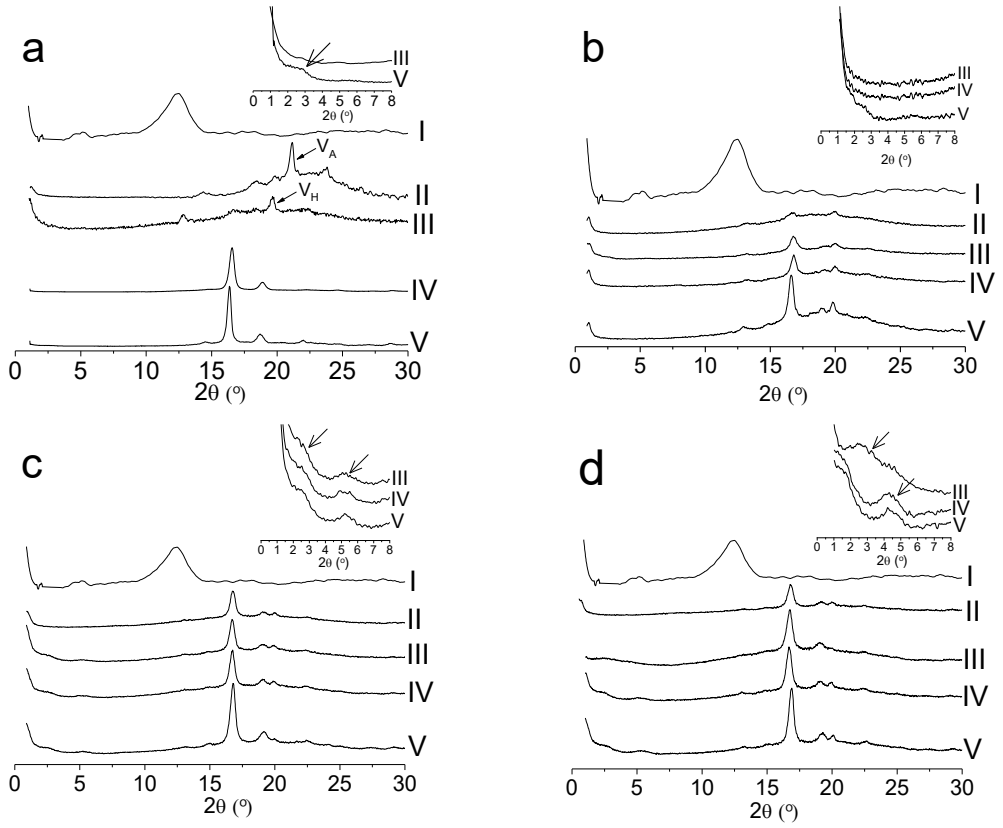


Figura 63: Difração de raios-X para: a) rGO-g (I) TPS (II), TPS/rGO-g - 5,0% (III), PLA (IV), e PLA/rGO-g - 5,0% (V) de rGO-g; b) rGO-g (I) TPS/PLA (70:30) (II) e TPS/PLA (70:30) com 1,0% (III), 3,0% (IV) e 5,0% (V) de rGO-g; c) rGO-g (I) TPS/PLA (50:50) (II) e TPS/PLA (50:50) com 1,0% (III), 3,0% (IV) e 5,0% (V) de rGO-g; d) rGO-g (I) TPS/PLA (30:70) (II) e TPS/PLA (30:70) com 1,0% (III), 3,0% (IV) e 5,0% (V) de rGO-g; O *insert* a direita superior corresponde a faixa de baixo ângulo de 0,6º-8,0º.

Para investigar a dispersão do rGO-g, a faixa de baixo ângulo foi analisada separadamente e os difratogramas são mostrados no insert da Figura 65 a-d. Para o híbrido TPS/rGO-g, não foram observadas reflexões nessa faixa angular o que indica o deslocamento da reflexão do rGO-g para ângulos menores

que 0.6º (2θ) (d002 ≥ 14.72 nm). Esse resultado sugere a elevada dispersão das folhas de rGO-g no TPS. Contrariamente, no híbrido PLA/rGO-g um ombro em ~ 1.7º (2θ) (d002= 10.35 nm) demonstra uma fração significativa de folhas de rGO-g intercaladas com a matriz PLA. A mistura TPS/PLA (70:30) com rGO-g, por ser rica em amido, não apresentou reflexões na região de baixos ângulos (Figura 64a). De forma oposta, nas misturas TPS/PLA (50:50) TPS/PLA (30:70) com 3,0% e 5,0% de rGO-g, reflexões em ~ 5.3º (2θ) (d002= 3.32 nm), ~ 2.5º (2θ) (d002= 3.53 nm) e em ~ 4.5º (2θ) (d002= 3.92 nm), ~ 2.5º (2θ) (d002= 3.53 nm), respectivamente, foram observadas. Dessa forma, o perfil dos difratogramas parecem indicar que o aumento do teor de PLA nas misturas híbridas resulta na ocorrência de agregados de rGO-g.

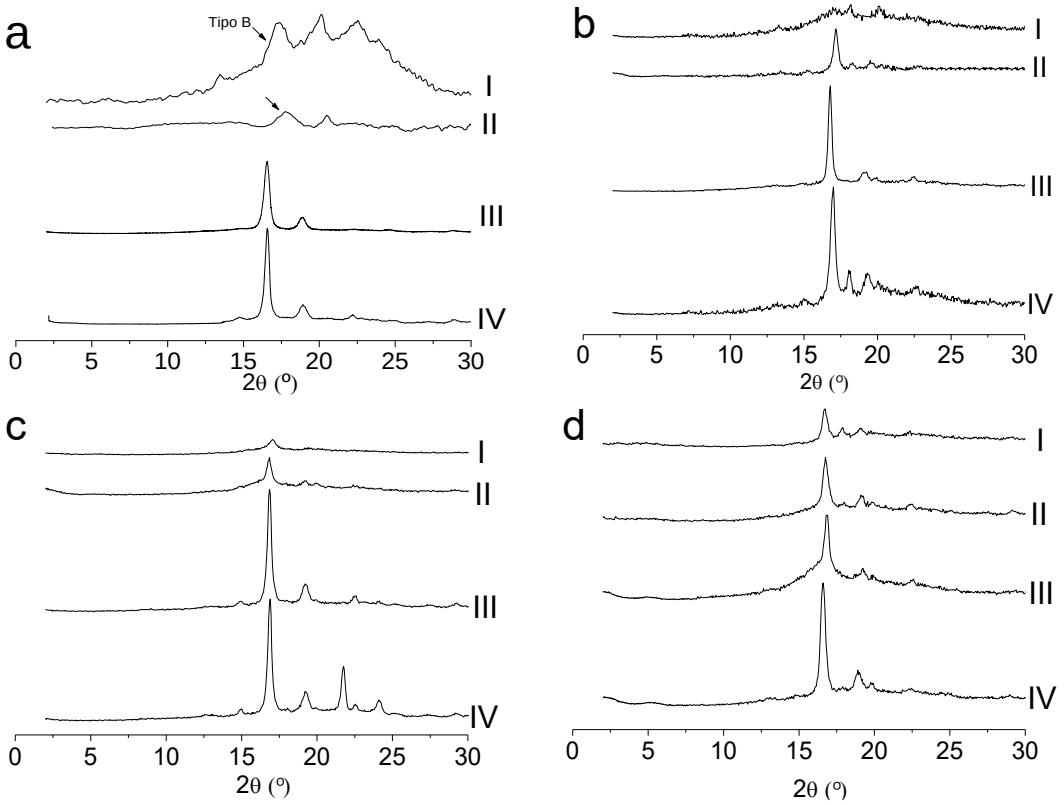


Figura 64 - Difração de raios-X para os materiais envelhecidos: a) TPS (I), TPS/rGO-g - 5,0% (II), PLA (III) e PLA/rGO-g - 5,0% (IV) de rGO-g; b) TPS/PLA (70:30) (I) e TPS/PLA (70:30) com 1,0% (II), 3,0% (III) e 5,0% (IV) de rGO-g; c) TPS/PLA (50:50) (I) e TPS/PLA (50:50) com 1,0% (II), 3,0% (III) e 5,0% (IV) de rGO-g; d) TPS/PLA (30:70) (I) e TPS/PLA (30:70) com 1,0% (II), 3,0% (III) e 5,0% (IV) de rGO-g;

Tabela 17 – Grau de cristalinidade dos híbridos obtido pela desconvolução da área dos halos amorfos e picos de reflexão dos difratogramas de raios-X (ANEXO A, Figura 5-11).

Amostra	**Cristalinidade (%) material não envelhecido**		**Cristalinidade (%) material envelhecido**	
TPS	4,7		18,3	
TPS/ rGO-g - 5,0%	6,3		20,4	
PLA plastificado com ATBC	59,4		57,8	
PLA/ rGO - 5,0%	62,6		61,1	
	Fase TPS	***Fase PLA***	***Fase TPS***	***Fase PLA***
TPS/PLA (70:30)	9,5	-	9,2	-
TPS/PLA (70:30)/ rGO-g -1,0%	8,7	14,6	9,4	13,2
TPS/PLA (70:30)/ rGO-g - 3,0%	8,2	15,2	2,1	14,3
TPS/PLA (70:30)/ rGO-g -5,0%	10,1	18,7	8,6	19,4
TPS/PLA (50:50)	3,2	13,6	4,2	12,9
TPS/PLA (50:50)/ rGO-g -1,0%	4,,8	15,9	6,9	14,7
TPS/PLA (50:50)/ rGO-g - 3,0%	3,5	14,8	7,2	18,3
TPS/PLA (50:50)/ rGO-g -5,0%	2,8	16,8	8,8	24,7
TPS/PLA (30:70)	4,1	10,9	5,8	12,8
TPS/PLA (30:70)/ rGO-g -1,0%	4,5	12,3	5,1	14,7
TPS/PLA (30:70)/ rGO-g - 3,0%	2,7	16,3	3,2	13,9
TPS/PLA (30:70)/ rGO-g -5,0%	3,4	18,9	2,7	19,4

5.3.3. Espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS)

Como elucidado nas análises de raios-X, o TPS e o PLA plastificado com ATBC possuem estruturas cristalinas, as quais também foram detectadas por espalhamento de raios-X a baixos ângulos. Para o TPS, o pico de interferência pouco pronunciado em aproximadamente q = 0,7 nm^{-1} corresponde ao espalhamento de estruturas cristalinas dentro da matriz de amido (PERRY e DONALD, 2000). Entretanto, o regime de espalhamento na região de baixo q não apresenta platô de Guinier (GUINIER; FOURNET, 1955), o que indica que

esses cristais não estão totalmente diluídos, diferentemente de trabalhos anterioriores (FERREIRA, 2013). Esse comportamento se deve às etapas de secagem e acondicionamento do material em dessecador, que preservam as estruturas cristalinas do tipo V_A, de elevada concentração na matriz. Para o PLA plastificado, o pico de interferência mais intenso em q = 0,15 nm^{-1} corresponde ao espalhamento dos cristais (tipo α) formados durante a moldagem por compressão (KAWAY et al. 2007). Esses cristais possuem raio de giro (Rg) = 8,9 nm, distância media (d) entre eles = 47 nm e fator de empacotamento (k) = 0,45 nm, de acordo com a aplicação do modelo de Beaucage (BEAUCAGE, 1996), na cuva do PLA (Equação 29) (Figura 65).

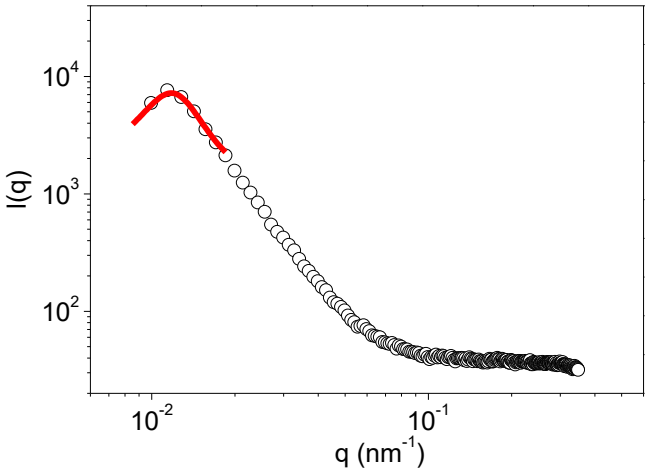


Figura 65 – Curvas de SAXS para o PLA/ATBC com o ajuste (*fitting,* linha contínua vermelha) com o modelo de Beaucage (Equação 28) para o pico de cristais de PLA a q=0,15 nm^{-1}

Para a maioria dos híbridos, a elevada densidade eletrônica das heterogeneidades formadas pelas folhas de rGO-g não permitiram a detecção de cristais de TPS ou PLA. Entretanto, a intensidade espalhada é associada com o contraste de densidade eletrônica entre essas heterogeneidades e a matriz.

Considerando a estrutura em plaqueta das folhas de grafeno, esse trabalho propõe aplicar o modelo de “discos empilhados” para quantificar as famílias de agregados de rGO-g (HANLEY, MUZNY e BUTLER, 1997). Contudo, a utilização desse modelo pode ser questionável, pois ele assume uma ampla distribuição de tamanho de partículas. Porém, sabe-se que todas as espécies presentes no sistema analisado são responsáveis pelo espalhamento de raios-X. Ainda, esse modelo também considera que o nanocompósito seja composto

por uma dispersão uniforme de plaquetas esfoliadas ou por agregados dispersos de forma regular na matriz. Porém, os difratogramas de raios-X, para alguns híbridos, mostraram reflexões a baixo ângulo indicando a presença de agregados de tamanhos grandes. Entretanto, esse modelo tem sido aplicado para argilas montmorilonita, as quais possuem forma similar à das folhas de grafeno. Assim, algumas adaptações foram consideradas, as quais consideram a razão de aspecto da partícula plana e uma ampla distribuição de espessuras de agregados (HERNANDEZ et al., 2007; SILVA, DAHMOUCHE, SOARES, 2011).

Segundo Hanley et al. (1997), o fator de forma P (q) de uma partícula plana de espessura t segue a Lei de Porod. Entretanto, por se tratar de um sistema não diluído, o modelo de Hanley é multiplicado pelo fator de estrutura de Beaucage (Equação 28) (HERNANDEZ et al., 2007). Dessa forma, é possível avaliar também o fator de empacotamento (*k*) e a distância média (*d*) entre os agregados de rGO-g (Tabela 17).

A equação de Beaucage (Equação 29) considera sistemas diluídos com nano-objetos com diferentes formas complexas e alguma polidispersão geram uma função da intensidade de espalhamento *I(q)* obedecendo também ambas as Leis de Guinier e Porod nas faixas de baixos e altos *q*, respectivamente.

A intensidade total produzida por um sistema não diluido (concentrado) não é maior do que a soma da intensidade de espelhamento de cada partícula. Para partículas com centro assimérico, o total de intensidade pode ser definido como o produto da intensidade F(q) produzido por um sistema diluído de partículas (fator de forma) e pelo fator de estrutura S(q), devido a interferência desse último fator. Dessa forma, quando não se têm um conjunto de esferas idênticas a Equação 29 pode ser usada como aproximação para objetos não-nanométricos e assimétricos. Em seguida por meio da aplicação da teoria de Born-Green é possivel ter-se uma relação semi-empírica para correção do fator de estrutura S(q), Equação 30. A função de forma, θ, depende da distância media (*d*) interpartícula (a π/q_{max}), Equação 31-32.

$$\boldsymbol{P(q)} = \left(\frac{\boldsymbol{B}}{\boldsymbol{q^2}}\right) \Delta \boldsymbol{p^2}\, \boldsymbol{t^2} \left(\frac{\boldsymbol{sen}^{\left(\frac{\boldsymbol{qt}}{\boldsymbol{2}}\right)}}{\boldsymbol{qt}}\right)^{\boldsymbol{2}} \boldsymbol{x} \left(\frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{1}+\boldsymbol{K}\left(\frac{\boldsymbol{3sen(qd)-qd\cos(qd)}}{\boldsymbol{qd^3}}\right)}\right) \qquad \textbf{Equação 28}$$

onde B é uma constante proporcional à superfície desenvolvida pela partícula e Δp é a diferença entre as densidades eletrônicas da matriz e da carga, *k* é o fator de empacotamento e *d* a distância entre os agregados (POROD, 1982; HERNANDEZ et al., 2007).

$$F(q) = g.e^{\left(-q^2 R_g^2 / 3\right)} + B\left[\left(erf\left(q.R_g / 2.449\right)\right)^3 / q\right]^P$$

Equação 29

onde, *erf* atua como um valor abaixo de q (cut-off) que tende a zero na Lei de Porod, R_g é o raio de giro. Para nanoobjetos globulares (não aplicado a cilindros) com superfície lisa, o expoente P (Lei de Porod) é igual a 4; para objetos fractais o expoente P tem valores entre 1 e 3.

$$I(q) = F(q).S(q)$$

Equação 30

$$S(q) = 1 / (1 + k\theta)$$

Equação 31

$$\theta = 3[\sin(q.d) - q.d\cos(q.d)] / (q.d)^3$$

Equação 32

onde, k é o fator de empacotamento, θ é a função do fator de forma. O fator k descreve o grau de correlação em termos geométricos. Na prática, *k* deve ser menor que 4, de acordo com o regime de correlações fracasdo. O fator de forma descreve o grau de correlação entre um número de partículas vizinhas que mede a distância média entre elas igual a $8V/V_0$ (onde, V é o maior volume médio e V_0 é o volume de cada esfera).

Para a aplicação da Equação Hanley-Beaucage, o número fixado de 3 famílias permitiu o melhor ajuste do modelo ao pico principal das curvas de SAXS para as composições TPS/PLA 70:30. Para as composições TPS/PLA 50:50 e 30:70 o número fixado de 4 famílias permitiu o melhor ajuste (Equação 33). Os parâmetros Bi e ti foram determinados, aplicando o método de ajuste dos mínimos quadrados. A proporção (Pi) de agregados e de tamanho (ti) de rGO-g

foi estimado pela Equação 35. A distribuição de espessura das partículas, composta pela soma das contribuições das diversas populações (ou famílias) que possuem um número fixo de plaquetas empilhadas, estão sumarizadas na Tabela 18.

$$\boldsymbol{I(q)} = \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{B_i}{q^2}\right) t_i^2 \left(sen \frac{\left(\frac{qt_i}{2}\right)}{qt_i}\right)^2 \qquad \textbf{Equação 33}$$

$$\boldsymbol{P_i} = \frac{B_i}{\sum_j Bj} \qquad \textbf{Equação 34}$$

Onde B_i é constante proporcional à superfície desenvolvida por cada família, q é o espalhamento a baixos ângulos, P_i é a proporção de agregados e t_i é o tamalho das famílias.

Para investigar a dispersão do rGO-g individualmente em cada polímero, os híbridos TPS/rGO-g e PLA rGO-g foram avaliados primeiro (Figura 66a). O pico de interferência em q = 0,62 nm^{-1} no PLA/rGO-g revela uma fração sigificativa de folhas de rGO-g intercaladas, com distância interlamelar ($d = 2\pi/q_{max}$) de 10 nm. Esse resultado corrobora os resultados de difração de raios-X para esse híbrido, que apresentou um ombro em ~ 1.7º (2θ). Contrariamente, para o TPS/rGO-g, não foram observadas mudanças significatvas em comparação com a curva de SAXS para o TPS sozinho, o que sugere a maior interção do rGO-g com o TPS. Esse resultado revela a formação de um nanocompósito altamente disperso no TPS. Por isso, esse híbrido não foi tratado pelo modelo de Hanley.

Nas misturas híbridas, quanto maior o teor de PLA na mistura, maior foi a ocorrência de famílias de rGO-g intercalas com essa fase, gerando um pico de interferência nas curvas (Figura 66b-d). De fato, esse comportamento está em consonância com a determinação da tensão interfacial do rGO-g com esses dois polímeros, a qual se mostrou menor para o TPS. De outro ponto de vista, a presença de cristais no PLA faz com que tenha segmentos da cadeia muito organizados, o que certamente dificulta a dispersão do rGO-g nessa fase.

Como o rGO-g tem baixa dispersão no PLA, o híbrido PLA/rGO-g apresentou alto valor de $\boldsymbol{K}$, o qual foi aumentando com o aumento do teor de PLA nas misturas híbridas. Como consequência a ocorrência de famílias de

agregados de rGO-g de tamanhos maiores, localizadas no PLA, foi elucidada (Tabela 18).

Para os híbridos de composição 70:30 TPS/PLA, não foram detectados picos de elevada intensidade, sendo esse o mais disperso o que parece indicar a melhor dispersão do rGO-g nesse híbrido, o rico em amido.

A composição 50:50 TPS/PLA, com 1,0% de rGO-g, foi a única para a qual foi detectado um pico em torno de q = 0,31 nm^{-1}, atribuído a cristais de PLA, formados pelo efeito nucleante do rGO-g. O pico de agregados intercalados de rGO-g foi observado em q = 0,91 nm^{-1} com distância interlamelar ($d = 2\pi/q_{max}$) de 7,0 nm. Nas outras composições, com 3,0 e 5,0%, o pico se deslocou para q = 1,65 nm^{-1}, indicando menor distância interlamelar ($d = 2\pi/q_{max}$) de 4,0 nm entre as folhas de rGO-g intercaladas com PLA. Essa aproximação das folhas de rGO-g poderia estar associada a uma possível orientação da fase PLA, como será visto nas análises de SEM. Dessa forma, a ocorrência de famílias maiores e valores de k mais elevados para esses híbridos foram observados (Tabela 18).

Nos híbridos 30:70 TPS/PLA, o pico em torno de q = 0.80 nm^{-1} foi associado à ocorrência de frações intercaladas de rGO-g. Dessa forma o maior volume de agregados de rGO-g resultou no aumento do valor de k e a ocorrência de mais uma familia de agregados acima de 20 nm. Para essa mistura com 5,0% de rGO-g o pico foi mais pronunciado e até o fechamento dessa tese não foi possível o ajustar o modelo de Hanley-Beaucage na curva de SAXS dessa amostra.

Considerando a presença de agregados de rGO-g na fase PLA, pode-se dizer que o espalhamento a baixos ângulos (abaixo de 0,16 nm^{-1}), na região de Guinier, corresponde a um sistema diluído (ou seja sem correlação espacial) desses agregados. Por meio do ajuste com a Equação de Guinier (Equação 35) foi possível estimar o raio de giro médio (R_g) desses agregados (GUINIER; FOURNET, 1955). O valor de R_g foi diminuindo com o aumento do teor de PLA nos híbridos e se aproximando do valor do PLA/rGO-g. Considerando a melhor dispersão do rGO-g no amido as folhas de grafeno estariam menos empacotadas nos híbridos ricos em TPS, o que resultou em maiores valores de R_g nessas composições (Tabela 19).

$$I(q) = G\, exp^{\frac{-q^2 R_g^2}{3}}$$ **Equação 35**

Onde,

R_g = raio de giração das partículas

G = é dado por $G = N(\rho_p - \rho_m)^2 v^2$, onde ρ_p e ρ_m correspondem as densidades eletrônicas médias das partículas e da matriz, respectivamente, e ***v*** é o volume médio de partícula. O ajuste experimental das curvas, realizado com a Lei de Guinier, sugere que esses polímeros são compostos por um sistema diluído de nanocristalitos esféricos incorporados numa matriz amorfa. A Tabela 7 mostra os valores de R_g e G obtidos por meio da Equação 35.

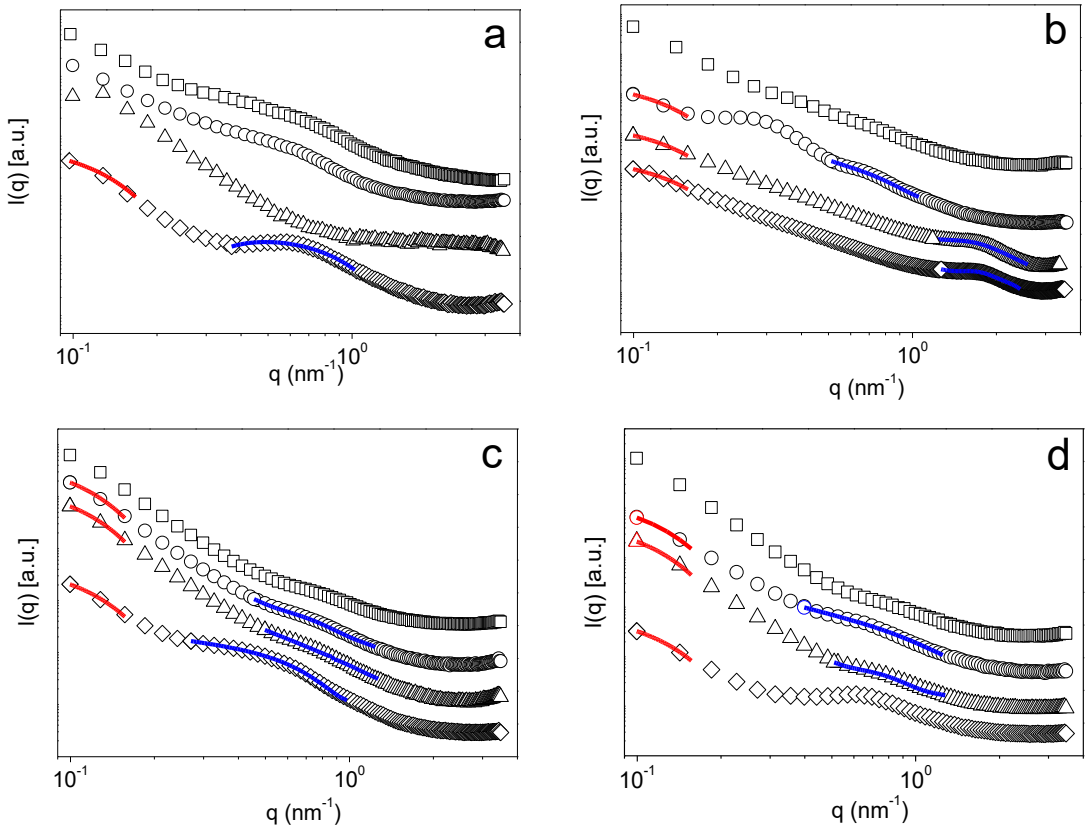


Figura 66: Curvas de SAXS: a) TPS (□), TPS/rGO-g – 5,0% (○), PLA (△), PLA/rGO-g – 5,0% (◇); b) TPS/PLA (70:30 (□) e TPS/PLA (70:30) com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g; c) TPS/PLA (50:50) (□) e TPS/PLA (50:50) com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g; d) TPS/PLA (30:70) (□) e TPS/PLA (30:70) com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) .

Tabela 18 - Espessura das diferentes famílias de agregados obtidos por meio do ajuste das curvas experimentais de SAXS por meio da Equação de Hanley

Composição	0<t<5nm (%)	5<t<10nm (%)	10<t<20nm (%)	50<t<100nm (%)	K	d
PLA/ rGO-g -5,0%	66,4	-	33,1	0,5	3,8	11,8
TPS/PLA (70:30)/ rGO-g -1,0%	95,1	3,8	1,1	-	1,3	10,3
TPS/PLA (70:30)/ rGO-g - 3,0%	96,3	1,9	1,8	-	1,2	9,4
TPS/PLA (70:30)/ rGO-g -5,0%	97,2	0,7	2,1	-	1,9	10,2
TPS/PLA (50:50)/ rGO-g -1,0%	86,3	11,6	1,9	0,2	1,7	9,0
TPS/PLA (50:50)/ rGO-g - 3,0%	84,8	12,7	2,1	0,4	2,2	8,3
TPS/PLA (50:50)/ rGO-g -5,0%	76,7	19,7	3,2	0,4	2,5	8,1
TPS/PLA (30:70)/ rGO-g -1,0%	73,2	23,4	3,1	0,3	1,8	11,0
TPS/PLA (30:70)/ rGO-g - 3,0%	39,5	57,2	2,6	0,7	2.0,	9,1
TPS/PLA (30:70)/ rGO-g -5,0%	-	-	-	-	-	-

Tabela 19 - Valores de R_g de acordo com a Lei de Guinier

Composição	R_g (nm)
PLA/ rGO-g -5,0%	150
TPS/PLA (70:30)/ rGO-g -1,0%	180
TPS/PLA (70:30)/ rGO-g - 3,0%	180
TPS/PLA (70:30)/ rGO-g -5,0%	180
TPS/PLA (50:50)/ rGO-g -1,0%	178
TPS/PLA (50:50)/ rGO-g - 3,0%	166
TPS/PLA (50:50)/ rGO-g -5,0%	165
TPS/PLA (30:70)/ rGO-g -1,0%	177
TPS/PLA (30:70)/ rGO-g - 3,0%	181
TPS/PLA (30:70)/ rGO-g -5,0%	168

5.3.4. Análises térmicas

5.3.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise térmogravimétrica é comumente utilizada para identificar o limite máximo de temperatura suportado pelo material caracterizado pela perda de massa devido à volatilização de seus componentes, com o aumento de temperatura. A estabilidade térmica dos materiais híbridos foi estudada por meio das suas curvas de TGA (Figura 67). A partir da derivada da perda de massa em função do tempo (dm/dt), foi possível obter as curvas de termogravimetria

derivativa (DTG) e identificar a temperatura na qual ocorreu a velocidade máxima de perda de massa (Figura 68). A Tabela 20 resume as informações desta análise.

Como umas das propostas do trabalho foi dispersar previamente o rGO-g no ATBC, a sua eliminação foi avaliada primeiramente. Para o híbrido TPS/rGO-g, como esse plastificante tem menor interação com o TPS, a sua volatilização ocorre de forma mais pronunciada. No híbrido PLA/rGO-g, a interação do plastificante com o PLA é maior, o que parece favorecer a permanência do ATBC entres as cadeias. Por isso, ele é volatilizado junto com a degradação do PLA. Nas misturas híbridas, a eliminação do ATBC ocorre em torno de 210ºC, o que sugere que, embora ele seja o plastificante para o PLA, uma pequena fração mantém-se na fase TPS. Esse resultado mostra que, durante a extrusão do material, o rGO-g disperso no ATBC entra em contato com as duas fases poliméricas no estado fundido.

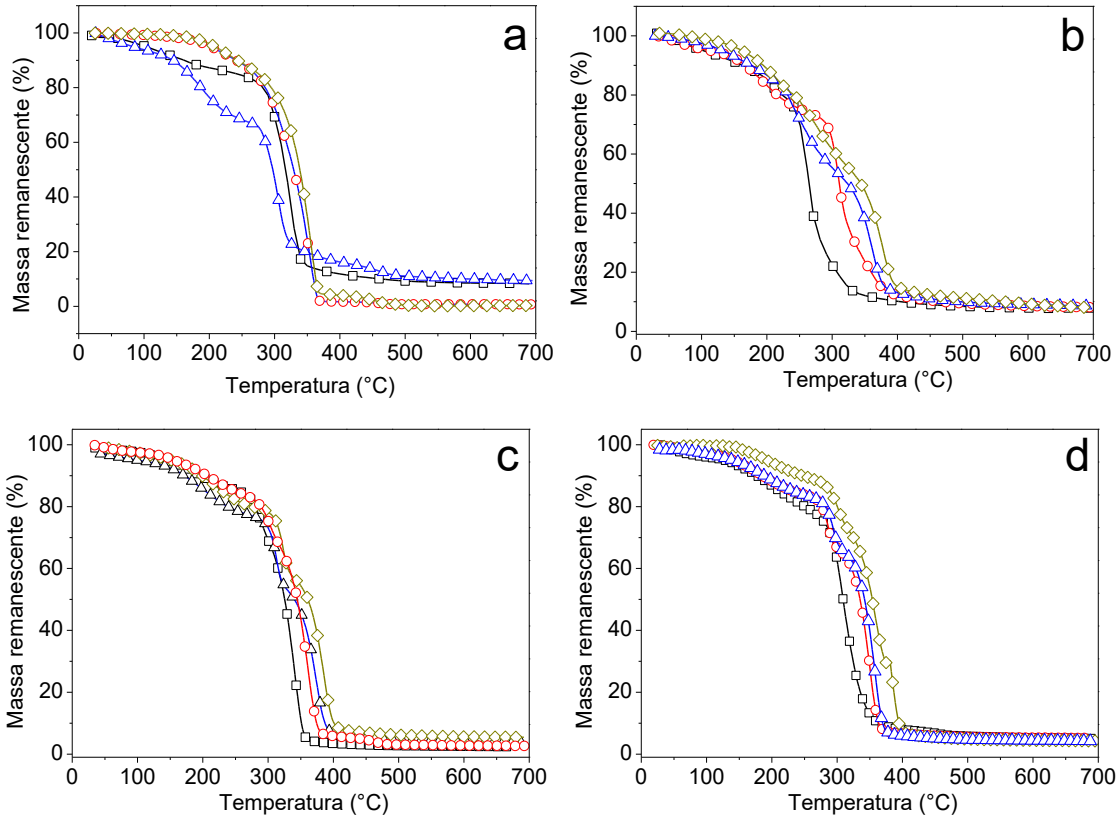


Figura 67 – Termogramas (massa remanescente em função da temperatura para: a) TPS (□), TPS/rGO-g – 5,0% (△), PLA (○) e PLA/rGO-g – 5,0% (◇); b) TPS/PLA (70:30) (□) e TPS/PLA (70:30) com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g; c) TPS/PLA (50:50) (□) e TPS/PLA (50:50) com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g; d) TPS/PLA (30:70) (□) e para TPS/PLA (30:70) com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g.

Nos gráficos de DTG (Figuras 68 a-d) o pico 1 corresponde à decomposição da fase TPS e o pico 2 a fase PLA. Nas misturas híbridas, as composições com maiores teores de rGO-g apresentaram diminuição significativa na temperatura de ocorrência do pico 1. Esse comportamento se deve ao aumento de mecanismos de hidrólise nas cadeias de amido, provocado pelos grupamentos ainda presentes na superfície e nas laterais do rGO-g. Simultâneamente, a temperatura de ocorrência do pico 2 aumentou consideravelmente, o que indica que o aumento da cristalinidade da fase PLA retarda a degradação dessa fase.

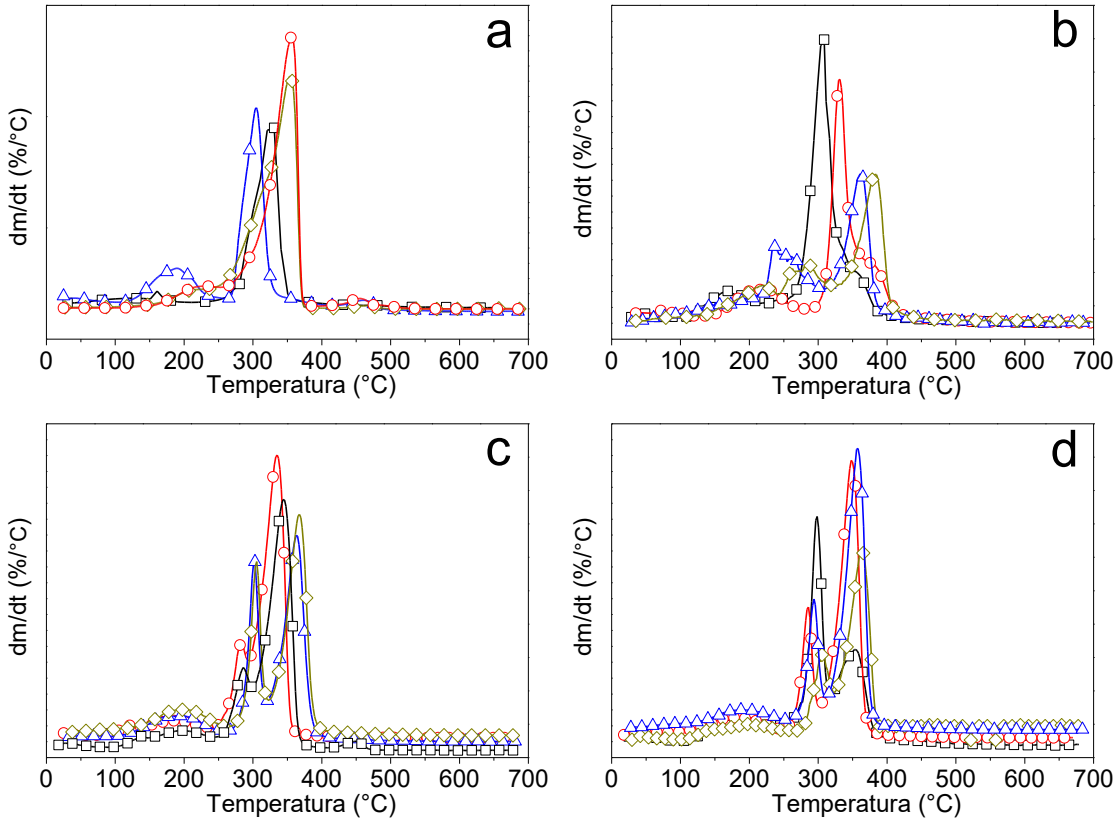


Figura 68 – Termogravimetria derivativa para: a) TPS (□), TPS/rGO-g – 5,0% (△), PLA (○) e PLA/rGO-g – 5,0% (◇); b) mistura 70:30 TPS/PLA (□) e para essa mistura com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g; c) mistura 50:50 TPS/PLA (□) e para essa mistura com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g; d) mistura 30:70 TPS/PLA (□) e para essa misturacom 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g

.

Tabela 20 – Eventos térmicos obtidos com as análises de TGA para o TPS, PLA e os híbridos.

	Temperatura (ºC) e descrição do evento			
Composição	T_{onset}	*Pico 1 – DTG Eliminação de ATBC*	*Pico 2 – DTG Fase TPS*	*Pico 3 – DTG Fase PLA*
TPS	240	-	289	-
TPS/ rGO-g - 5,0%	147 e 244	200	307	-
PLA plastificado com ATBC	299	220	-	352
PLA/ rGO - 5,0%	312	219	-	358
TPS/PLA (70:30)	302	190	298	347 (ombro)
TPS/PLA (70:30)/ rGO-g -1,0%	298	196	325	368 (ombro)
TPS/PLA (70:30)/ rGO-g - 3,0%	304	199	246	359
TPS/PLA (70:30)/ rGO-g -5,0%	309	201	282	389
TPS/PLA (50:50)	311	197	279	344
TPS/PLA (50:50)/ rGO-g -1,0%	289	199	279	338
TPS/PLA (50:50)/ rGO-g - 3,0%	310	192	286	379
TPS/PLA (50:50)/ rGO-g -5,0%	297	199	287	387
TPS/PLA (30:70)	302	198	292	351
TPS/PLA (30:70)/ rGO-g -1,0%	307	199	284	348
TPS/PLA (30:70)/ rGO-g - 3,0%	308	197	287	376
TPS/PLA (30:70)/ rGO-g -5,0%	315	198	307	381

5.3.4.2 Análise dinâmico mecânica (DMA)

A técnica de DMA foi utilizada para verificar a dependência de tan δ (Figura 69) e do módulo de armazenamento (E') (Figura 70) em função da temperatura. À medida que ocorre uma diminuição no módulo de armazenamento, um máximo de tan δ é gerado, indicando relaxações das cadeias da fase amorfa do polímero. Esses resultados fornecem informações sobre relaxações moleculares dos polímeros na mistura polimérica, sendo possível verificar a miscibilidade por meio da aproximação das temperaturas de transição vítrea. Os valores de tan δ de cada polímero e o valor de E' a 25ºC para todos os materiais estão sumarizados na Tabela 21.

Para o híbrido TPS/rGO-g, a T_{g1} do amido, associada à fase rica em glicerol, teve o pico de tan δ com baixíssima intensidade. Esse comportamento pode estar relacionado à a interação de grupamentos hidroxila do rGO-g com o glicerol, o que diminuiria o seu efeito plastificante. Simultâneamente, a T_{g2} foi deslocada para maiores temperaturas, mostrando que a interação das hidroxilas do rGO-g com as cadeias dos polissacarídeos tornou a fase rica em amido mais rígida. Entretanto, diferentemente dos híbridos TPS/GO, que apresentaram duas T_{gs}, nessa faixa de temperatura, a redução do GO com glicose formou um produto que se dispersou de forma mais homogênea no TPS (Figura 69 a).

Para o PLA plastificado com ATBC e o híbrido PLA/rGO-g, apenas a $T_{g\alpha}$ foi observada. A $T_{g\beta}$ (que ocorre abaixo de 0ºC) pode não ter sido detectada devido à frequência em que as análises foram realizadas, ou à elevada cristalinidade do PLA plastificado, o que dificulta as relaxações secundárias. Por outro lado, no híbrido PLA/rGO-g, foi observado um pequeno deslocamento da $T_{g\alpha}$ para menores temperaturas, indicando o efeito desejado do plastificante em tornar o material mais flexivel. Ainda, a presença de parte do rGO-g para fase amorfa do PLA também ajudaria aumentar o volume livre dessa fração amorfa como visto nos dados de raios-X (Figura 69 a).

A T_{g2} da fase TPS e $T_{g\alpha}$ da fase PLA aparecem em faixas de temperaturas muito próximas nas misturas TPS/PLA 70:30. Com o aumento do teor de rGO-g nessa blenda rica em amido, esses picos parecem se aproximar de tal forma que evoluem para apenas um pico (Figura 69 b). Nas misturas TPS/PLA 50:50 e TPS/PLA 30:70, o perfil do pico de tan δ, como um pico e um ombro a temperatura mais elevada, para as composições com 0,0%, 1,0% e 3,0% de rGO-g, correspondem à transição da fase amorfa do PLA. Essa transição parece ter-se deslocado para menores temperaturas. Com a incorporação de 5,0% de rGO-g a essas misturas, apenas um pico foi observado (Figura 69 c,d). Esses resultados sugerem que o rGO-g aumentou a compatibilidade entre o TPS e o PLA em todas as misturas. Essa conclusão estaria de acordo com o valor de ω_a encontrado, o qual indicou a localização do rGO-g próximo à interface dos polímeros na mistura.

Nas misturas híbridas TPS/PLA 50:50 e TPS/PLA 30:70, a frequência utilizada na análise pode não ter detectado a T_{g2} do TPS, mas o deslocamento

da $T_{g\alpha}$ denota a teoria de compatibilização. Sob outra perspectiva, alguns autores sugerem que o deslocamento da T_{g2} do TPS para temperaturas próximas à $T_{g\alpha}$ do PLA está associado à diminuição da hidrofilicidade conferida pelo poliéster, que diminui o efeito plastificante da água sobre a T_{g2} do TPS (WANG, YU, MA 2007). Contudo, no híbrido TPS/rGO-g, a transição T_{g2} também teve a sua intensidade aumentada e, no PLA/rGO-g, a $T_{g\alpha}$ se deslocou para menores temperaturas. Esses comportamentos poderiam se repetir no híbrido e promover a miscibilidade nas fases amorfas desses materiais. Como visto nas análises de DSC, mesmo sob efeito nucleante do rGO-g, a presença do TPS dificulta a cristalização do PLA nas misturas híbridas se comparadas híbrido PLA/rGO-g. Logo, a fase amorfa do poliéster, na mistura, seria maior e a sua interação com a fase amorfa do amido seria facilitada.

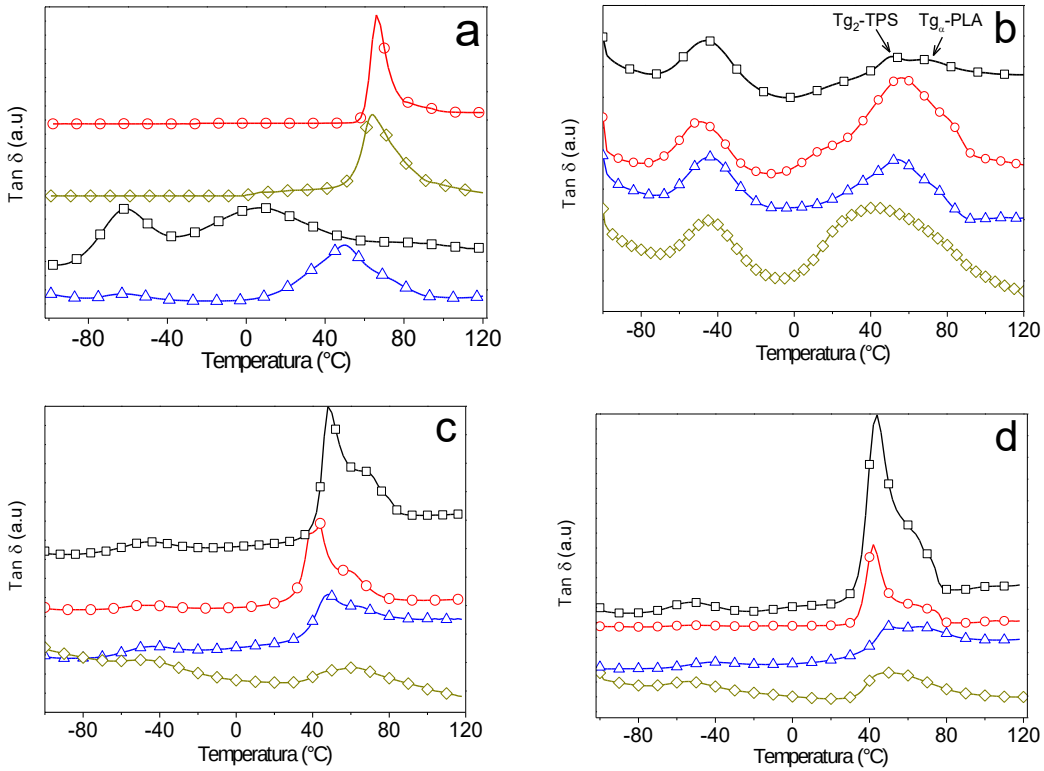


Figura 69 - Variação de Tan δ em função da temperatura para: (a) TPS (□), TPS/rGO-g – 5,0% (△), PLA (○) PLA/rGO-g -5,0% (◇); (b) TPS/PLA (70:30) (□) e TPS/PLA (70:30) com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g; (c) TPS/PLA (50:50) (□) e TPS/PLA (50:50) com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g; (d) TPS/PLA (30:70) (□) e TPS/PLA (30:70) com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g;

Os perfis das curvas de E' para o híbrido TPS/rGO-g mostram o aumento de E' de uma década, para temperaturas inferiores a 0ºC, e de quase duas

décadas para temperaturas superiores a 0ºC. Ainda, o aumento do platô borrachoso revela que a elevada dispersão do rGO-g parece ter “amarrado” as cadeias do polissacarídeo por pontes de hidrogênio. Contrariamente, para o híbrido PLA/rGO-g, houve diminuição do E’ do platô borrachoso em comparação com o PLA plastificado (Figura 70a). Esse comportamento está associado com a irregularidade dos cristais do híbrido, que são mais suscetiveis a processos de relaxação com o aumento da temperatura. Por ser rica em amido, a mistura híbrida TPA/PLA 70:30 teve aumento do módulo com a adição do rGO-g devido às interações com a fase TPS (Figura 70b). Contrariamente, as misturas híbridas TPA/PLA 50:50 e 30:70 tiveram a diminuição do módulo de armazenamento em função do aumento do teor de rGO, provavelmente pela diminuição do tamanho dos cristais de PLA(Figura 70 b,c) Esse resultado corrobora as análises de DSC, que mostraram a redução da cristalinidade para essas composições.

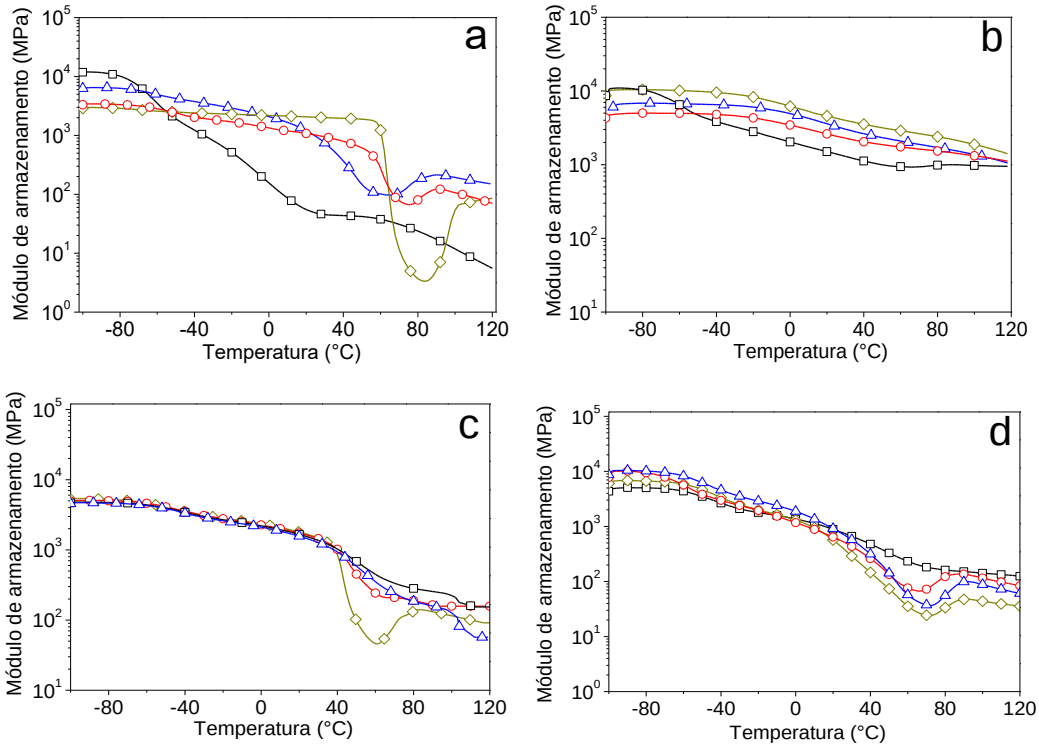


Figura 70 - Variação do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para: a) TPS (□) TPS/rGO-g -5,0% (○), PLA plastificado com ATBC (△), TPS/rGO-g – 5,0% (◇) e PLA/rGO-g -5,0% (◇); b) TPS/PLA (70:30) (□) e TPS/PLA (70:30) com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g; c) TPS/PLA (50:50) (□) e TPS/PLA (50:50) com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g; d) TPS/PLA (30:70) (□) e TPS/PLA (30:70) com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g;

Tabela 21 – Valores de módulo de armazenamento a 25ºC e Tan δ obtidos com as análises de DMA para o TPS, PLA plastificado e os híbridos.

Composição	**E' (MPa)**	**Ponto médio do pico Tan δ *(ºC)***			
	25ºC	T_{g1} – TPS	Pico 1	*Pico 2*	Pico único
TPS	47,6	-60,2	0,0 (T_{g2})	-	-
TPS/ rGO-g - 5,0%	880,9	-61,5	49,0 (T_{g2})	-	-
PLA plastificado com ATBC	2024,8	-	68,0 ($T_{g\alpha}$)	-	-
PLA/ rGO - 5,0%	959,2	-	62,0 ($T_{g\alpha}$)	-	-
TPS/PLA (70:30)	1418,3	-44,8	48,4 (T_{g2})	69,7 ($T_{g\alpha}$)	-
TPS/PLA (70:30)/ rGO-g -1,0%	3342,4	-46,2	-	-	52,2
TPS/PLA (70:30)/ rGO-g - 3,0%	2534,1	-45,7	-	-	49,7
TPS/PLA (70:30)/ rGO-g -5,0%	4460,8	42,1	-	-	41,5
TPS/PLA (50:50)	1472,4	-48,3	52,3 ($T_{g\alpha}$)	75,2 (ombro) ($T_{g\alpha}$)	-
TPS/PLA (50:50)/ rGO-g -1,0%	1449,7	-46,7	42,1 ($T_{g\alpha}$)	48,8 (ombro) ($T_{g\alpha}$)	60,4
TPS/PLA (50:50)/ rGO-g - 3,0%	1687,3	-41,9	46,7 ($T_{g\alpha}$)	72,6 (ombro) ($T_{g\alpha}$)	66,7
TPS/PLA (50:50)/ rGO-g -5,0%	1718,5	-42,3	-	-	61,4
TPS/PLA (30:70)	1212,5	-50	45,5 ($T_{g\alpha}$)	68,3 (ombro) ($T_{g\alpha}$)	-
TPS/PLA (30:70)/ rGO-g -1,0%	1607,2	-	41,4 ($T_{g\alpha}$)	78,1 (ombro) ($T_{g\alpha}$)	-
TPS/PLA (30:70)/ rGO-g - 3,0%	1732,9	-	44,8 ($T_{g\alpha}$)	71,7 (ombro) ($T_{g\alpha}$)	-
TPS/PLA (30:70)/ rGO-g -5,0%	2857,2	-	-	-	47,3

5.3.4.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A partir das curvas de DSC é possível identificar as transições de fase em função da temperatura. As transições de primeira ordem são detectadas por mudanças de entalpia e/ou volume: cristalização no aquecimento (T_c), temperatura de fusão cristalina (T_m) (Figura 71 a-d). A transição de segunda ordem, transição vítrea (T_g), não pode ser detectada para nenhum híbrido devido a faixa de temperatura de trabalho disponível. Apenas para o PLA a T_g em 57,8ºC foi observada (Figura 71a). Para o TPS o equipamento de DSC não tem sensibilidade para detectar nehuma transição porque à medida que os aquecimentos e resfriamentos, pertinentes a analise, são realizados, a recristalização do amido é dificultada devido à natureza dos seus cristais, formados por hélices de amilose e cadeias externas de amilopectina que não conseguem se reorganizar rapidamente (YOKESAHACHART, YOKSAN, 2011;

SHOGREN, 1992) (Figura 71a). Dessa forma essa técnica permitiu apenas observar as transições da fase cristalina do PLA. O grau de cristalinidade e os valores das entalpias das transições T_g e T_m estão listadas na Tabela 22.

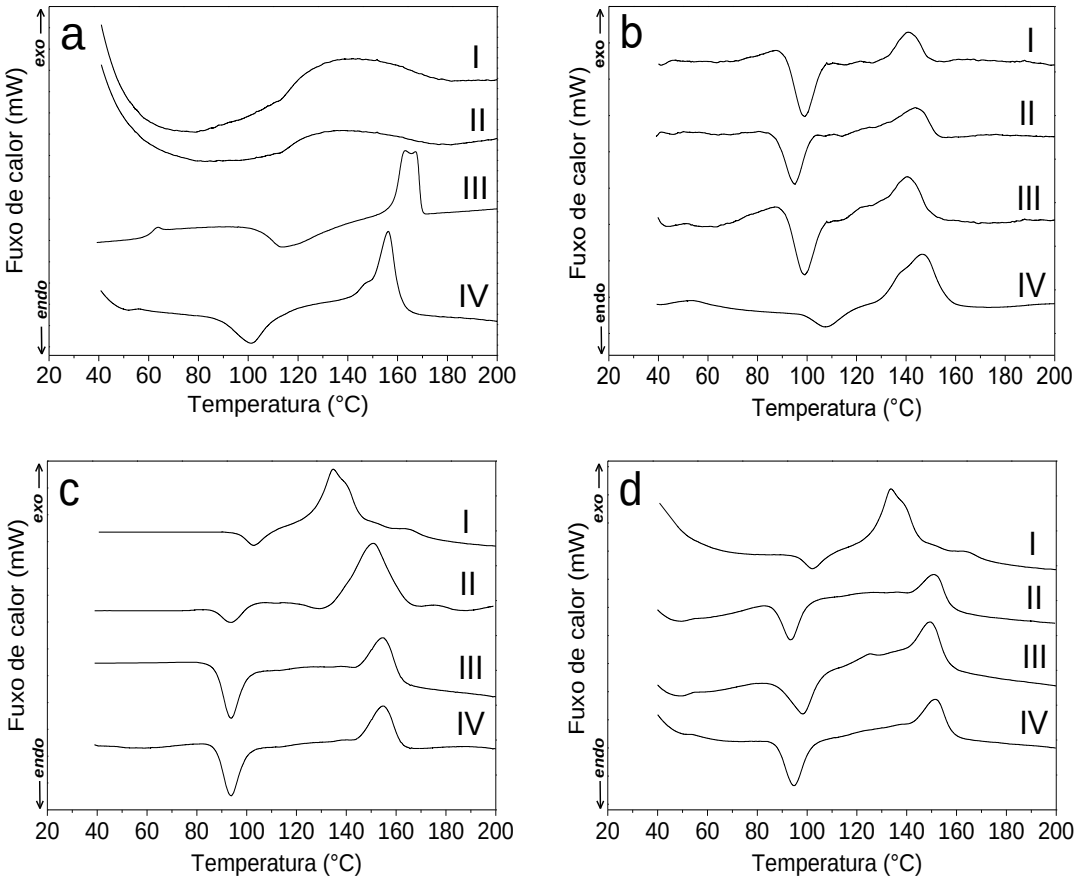


Figura 71 – Curvas de calorimetria diferencial de varredura para a) TPS (I), TPS/rGO-g – 5,0% (II), PLA (III), e PLA/rGO-g – 5,0% (IV) de rGO-g; b) TPS/PLA (70:30) (I) e TPS/PLA (70:30) com 1,0% (II), 3,0% (III) e 5,0% (IV) de rGO-g; c) TPS/PLA (50:50) (I) e TPS/PLA (50:50) com 1,0% (II), 3,0% (III) e 5,0% (IV) de rGO-g; TPS/PLA (30:70) (I) e TPS/PLA (30:70) com 1,0% (II), 3,0% (III) e 5,0% (IV) de rGO-g

A fusão cristalina do PLA plastificado com ATBC apresenta perfil bimodal. Isso se deve à presença de famílias distintas de cristais formadas pela presença do plastificante. Para o híbrido PLA/rGO-g, não houve evidências de bimodalidade na T_m, o que sugere a formação de uma família única de cristais. Esse comportamento é um indício de que o rGO-g atuou como agente nucleante e promovou a formação de cristais de tamanhos similares, porém menores se comparados com PLA plastificado. Como consequência, a observação da T_c a

temperaturas mais baixas indica que esses cristais são menores e se formam a temperaturas mais baixas, em torno dos 100ºC. Para todas as misturas híbridas, essas transições ocorreram em temperaturas inferiores e mostram que a presença do amido dificultou a cristalização do PLA (Figura 71a).

Tabela 22 - Propriedades térmicas obtidas das análises de DSC para o PLA e os híbridos.

Composição	**T_c (°C)**	**T_m (°C)**	**ΔH_m (J/g)**	**X_c^* (%)**
PLA plastificado com ATBC	112,7	162,4 / 167,7	52,8	49,8
PLA/ rGO - 5,0%	100,5	156,8	49,3	46,5
TPS/PLA (70:30)	98,9	142,4	9,4	8,9
TPS/PLA (70:30)/ rGO-g -1,0%	94,2	144,5	12,3	11,7
TPS/PLA (70:30)/ rGO-g - 3,0%	99,4	141,9	11,3	10,7
TPS/PLA (70:30)/ rGO-g -5,0%	108,2	146,1	18,7	17,6
TPS/PLA (50:50)	102,7	135,1	22,7	21,4
TPS/PLA (50:50)/ rGO-g -1,0%	93,8	151,4	23,1	21,8
TPS/PLA (50:50)/ rGO-g - 3,0%	93,2	155,9	19,5	18,4
TPS/PLA (50:50)/ rGO-g -5,0%	92,8	156,4	18,1	17,0
TPS/PLA (30:70)	102,6	134,4	23,5	22,2
TPS/PLA (30:70)/ rGO-g -1,0%	92,6	152,2	12,9	12,1
TPS/PLA (30:70)/ rGO-g - 3,0%	98,1	151,5	16,4	15,5
TPS/PLA (30:70)/ rGO-g -5,0%	93,7	153,2	17,9	16,8

O efeito do rGO-g como agente nucleante da fase PLA também foi verificado nas misturas híbridas. Para as composições TPS/PLA 70:30, um aumento gradual do grau de cristalinidade com o acréscimo do teor de rGO-g foi observado. Para a composição com 5,0% de rGO-g, houve aumento na T_c e o perfil do pico da T_m apresentou um ombro à esquerda indicando a formação de

cristais maiores e distintos (Figura 71b). Nas outras misturas híbridas, houve um aumento na T_m devido à adição do rGO-g, mas menores valores de entalpia de fusão cristalina foram registrados, muito provavelmene pelo excesso de pontos nucleantes que levam ao crescimento de cristais menores (Figura 71c,d) (Tabela 22). Esse comportamento pode ter sido potencializado pelo plastificante ATBC, que aumenta a mobilidade da fase amorfa e eleva a velocidade de cristalização.

5.3.4. Reometria capilar

As Figura 72 a-d mostram a variação da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento investigada por reometria capilar. Os valores de *K* e *n* da Lei da Potência estão sumarizados na Tabela 23.

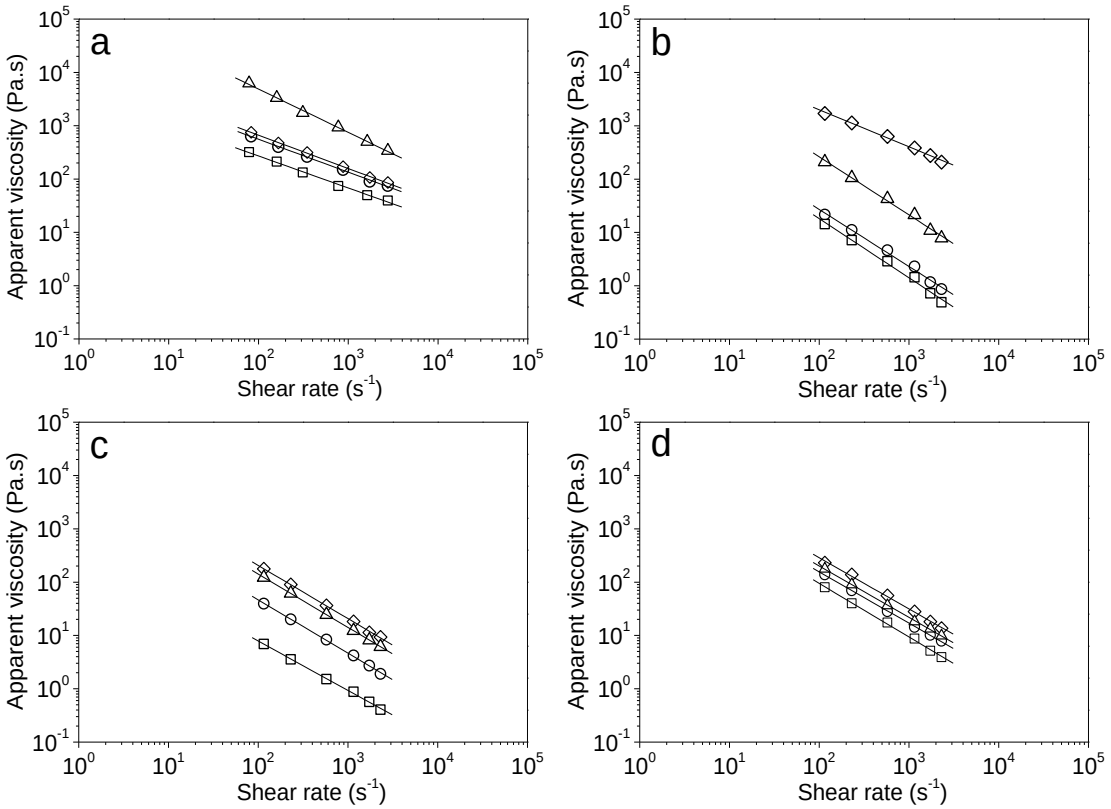


Figura 72 - Variação da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento a 170ºC para: a) TPS (□), TPS/rGO-g – 5,0% (△), PLA (○) e PLA/rGO-g – 5,0% (◇); b) TPS/PLA (70:30) (□) e TPS/PLA (70:30) com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g; c) TPS/PLA (50:50) (□) e TPS/PLA (50:50) com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g; d) TPS/PLA (30:70) (□) e TPS/PLA (30:70) com 1,0% (○), 3,0% (△) e 5,0% (◇) de rGO-g

Como esperado, todos os sistemas mostraram comportamento pseudolástico. O híbrido PLA/rGO-g apresentou ligeiro aumento da viscosidsde enquanto o TPS/rGO-g apresentou aumento de mais de uma década na viscoside (Figura 72a). Nas misturas híbridas, a adição de rGO-g promoveu um aumento maior na viscosidade, sendo que o maior aumento ocorreu para a composição TPS/PLA 70:30. Esse resultado pode estar associado com a maior dispersão do rGO-g nessa blenda, como discutido anteriormente. A maior dispersão de rGO-g na fase TPS restrige a mobilidade das moléculas de amido no estado fundido. Esse comportamento resulta no aumento considerável dos valores de *K* e *n* para essas composições. Da mesma forma, a menor interação com o PLA levou a variações menores dos valores de *K* e *n*.

Tabela 23 – O índice de consistência (K) e o índice de pseudoplasticidade ($\boldsymbol{n}$) de acordo com a Lei da Potência dos polímeros e dos híbridos.

Composição	***K (Pa,s)***	***n***	$\boldsymbol{R^2}$
TPS	4265,6	0,56	0,997
TPS/ rGO-g - 5,0%	199526,4	0,81	0,998
PLA plastificado com ATBC	9549,8	0,61	0,996
PLA/ rGO - 5,0%	11748,9	0,59	0,998
TPS/PLA (70:30)	2985,5	0,25	0,996
TPS/PLA (70:30)/ rGO-g -1,0%	3910,4	0,27	0,996
TPS/PLA (70:30)/ rGO-g - 3,0%	39262,4	0,32	0,996
TPS/PLA (70:30)/ rGO-g -5,0%	47860,3	0,45	0,997
TPS/PLA (50:50)	69,4	0,55	0,999
TPS/PLA (50:50)/ rGO-g -1,0%	457,1	0,57	0,999
TPS/PLA (50:50)/ rGO-g - 3,0%	1380,3	0,59	0,999
TPS/PLA (50:50)/ rGO-g -5,0%	1995,2	0,61	0,996
TPS/PLA (30:70)	9504,9	0,39	0,998
TPS/PLA (30:70)/ rGO-g -1,0%	12838,2	0,42	0,997
TPS/PLA (30:70)/ rGO-g - 3,0%	14129,5	0,47	0,999
TPS/PLA (30:70)/ rGO-g -5,0%	15024,2	0,49	0,998

5.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura fornece informações mais detalhadas sobre a compatibilidade das fases nas misturas híbridas e o tipo de morfologia obtida. Para as misturas sem rGO-g, TPS/PLA 70:30 e 50:50 foi observada a formação de morfologia co-contínua (Figura 73, 74 a,a1). Conforme visto nos ensaios de reologia capilar, a viscosidade do PLA plastificado é maior do que o TPS sozinho. Por isso, o PLA tende a coalescer mais na extrusora e formar domínios grandes nessas duas composições. Por outro lado, na mistura TPS/PLA 30:70 sem rGO-g, o TPS foi disperso na matriz de PLA (Figura 75 a,a1). A ausência de compatibilidade para essas amostras foi constatada claramente pela baixa adesão interfacial entre as fases.

Para as misturas com rGO-g, foi possível observar o aumento da compatibilidade entre as fases, que tornou a amostra essencialmente homogênea. Porém, não foi possível distinguir as fases na superfície da fratura. Esse comportamento parece sugerir que uma inversão de fases tivesse ocorrido nos híbridos TPS/PLA 70:30 e 50:50, devido ao efeito compatibilizante do rGO-g. No entanto, após a extração do PLA nessas composições, foram observados diferentes tipos de morfologia no interior da amostra. Os híbridos TPS/PLA 70:30 apresentaram refinamento da morfologia co-contínua, o qual foi mais ascentuado na composição com 5,0% de rGO-g. Para essa composição, foram observadas estruturas fibrilares (Figura 75). Nos híbridos TPS/PLA 50:50, esse comportamento também foi observado; porém, o refinamento da fase co-contínua apresentou a formação de estruturas semelhantes a “fitas ” (Figura 76). A formação dessas estruturas orientadas parace indicar a ocorrência de uma amostra mais resistente ao fluxo. Esse comportamento corrobora os dados de reologia capilar, que evidenciaram o aumento da viscosidade em função do acréscimo do teor de amido nos híbridos. Por outro lado, esse resultado é um tanto quanto curioso, visto que a informação da imagem da amostra submetida à extração seletiva é distinta da amostra que não foi submetida ao processo de extração. De acordo com Luna e Filippone (2016), a forma de plaqueta de partículas de argilas MMT induz ao refinamento de estruturas co-contínuas. De fato, por ter forma de plaqueta, as folhas do rGO-g poderiam apresentar

comportamento semelhante nas misturas híbridas de composição TPS/PLA 70:30 e 50:50.

Nos híbridos TPS/PLA 30:70, a adição de rGO-g na mistura reduziu o tamanho da fase dispersa de TPS, de (19,4 ± 11,06) µm na mistura sem rGO-g para (1,8 ± 0,56) µm na composição com 5,0% de rGO-g. Esse comportamento é um indício de que houve a diminuição da razão de viscosidade entre as fases, muito provavelmente pelo aumento expressivo da viscosidade do TPS, devido à melhor dispersão do rGO-g nessa fase. Simultaneamente, a diminuição da tensão interfacial nessas composições fez com que esses híbridos apresentassem valor acima do $Ca_{crítico}$, resultando na quebra extensiva da fase dispersa.

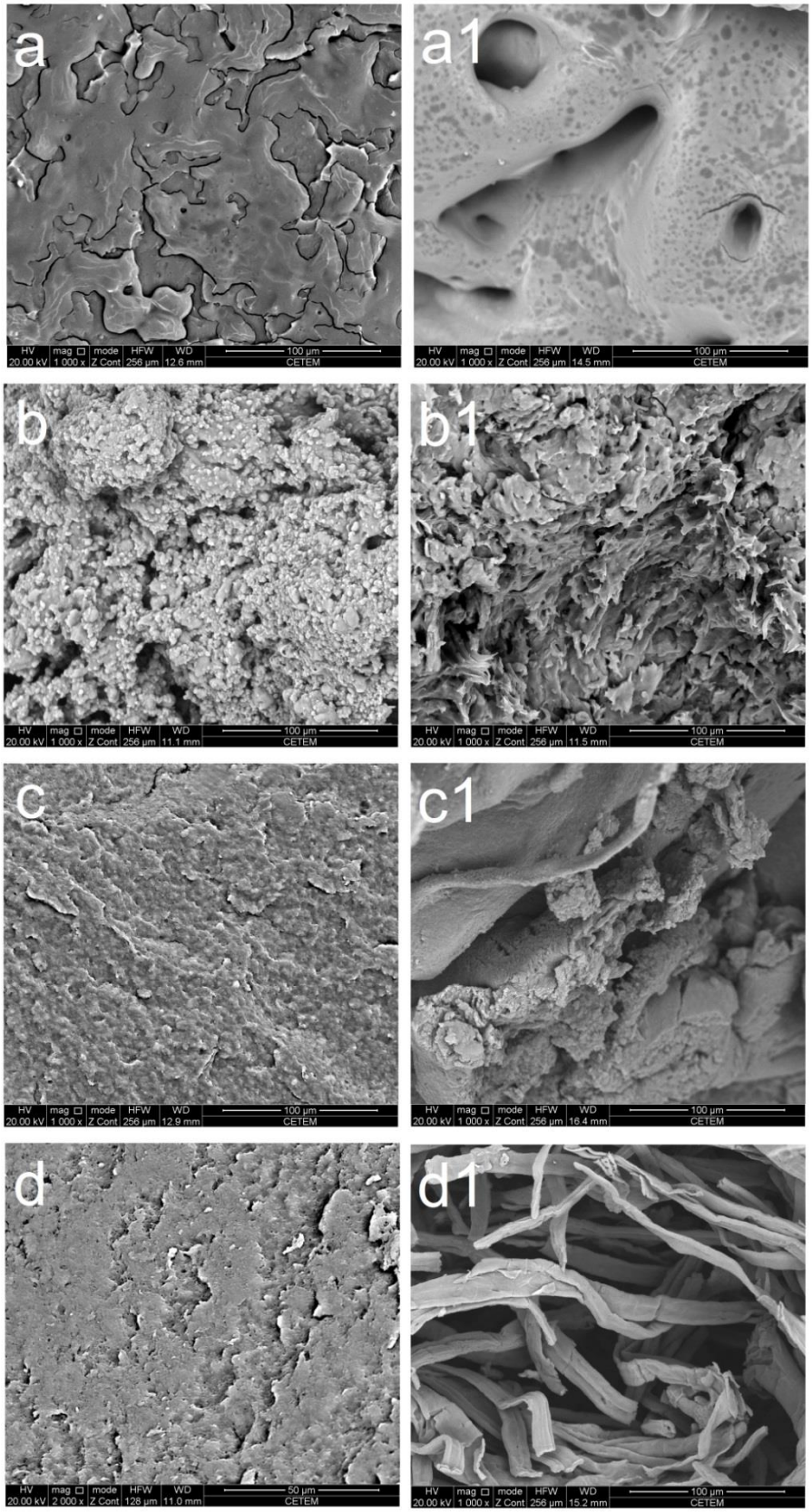


Figura 73: Imagens de SEM para TPS/PLA (70:30) (a) e para TPS/PLA (70:30) 1,0% (b), 3,0% (c) e 5,0% (d) de rGO-g. À direita, com o número 1, está a mesma amostra obtida após a extração seletiva da fase PLA com clorofórmio.

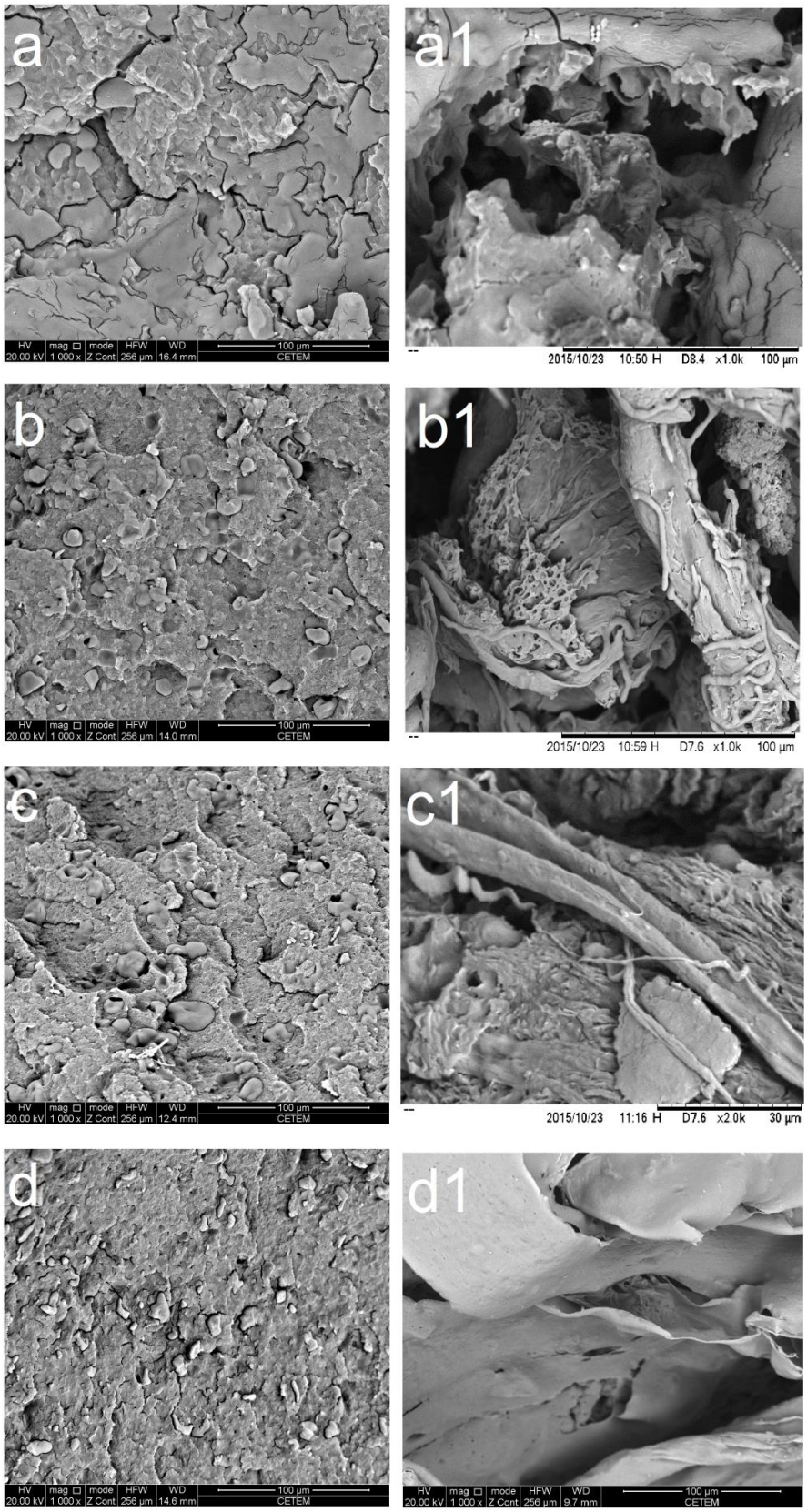


Figura 74: Imagens de SEM para TPS/PLA (50:50) (a) e TPS/PLA (50:50) 1,0% (b), 3,0% (c) e 5,0% (d) de rGO-g. À direita, com o número 1, está a mesma amostra obtida após a extração seletiva da fase PLA com clorofórmio.

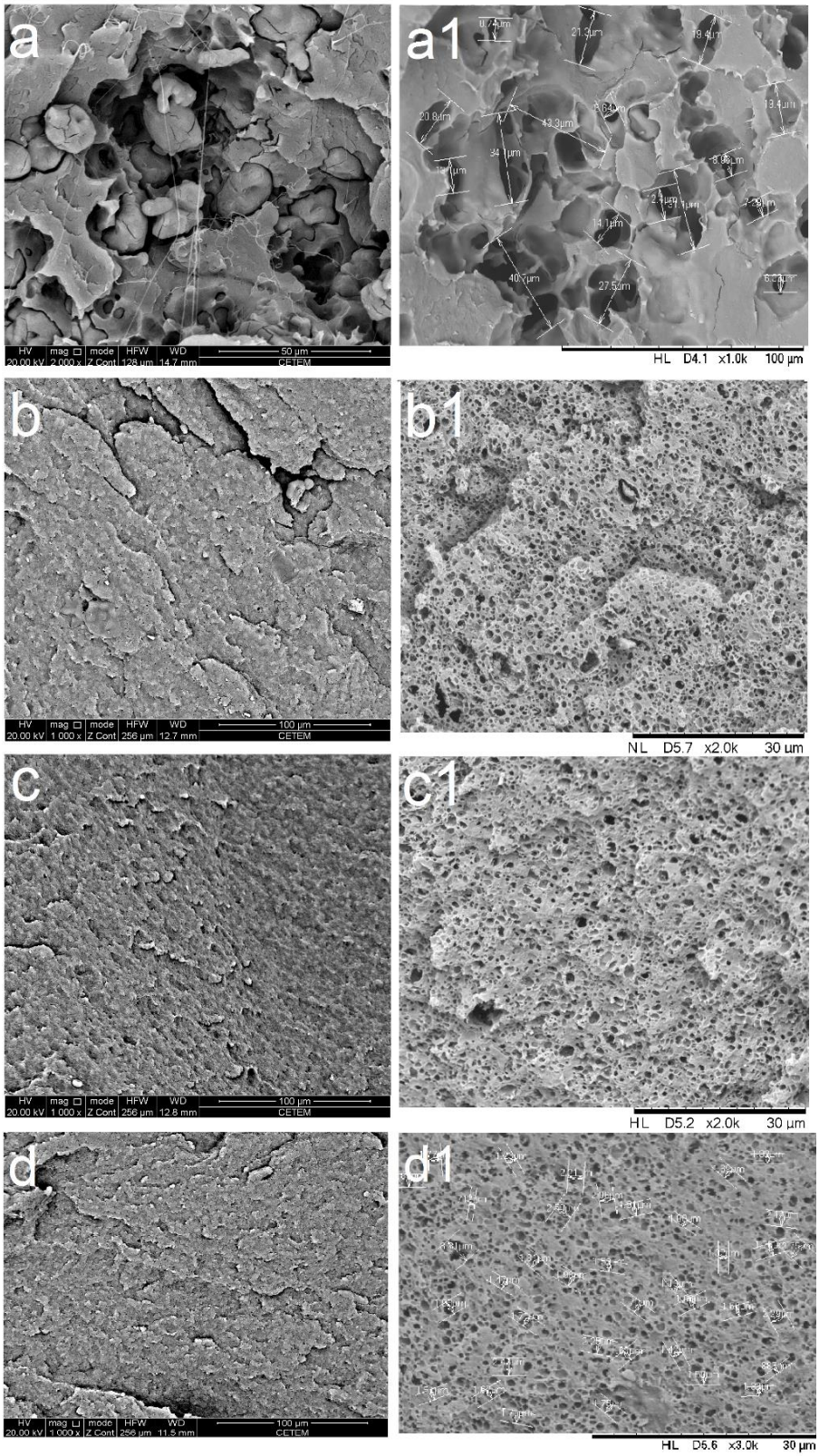


Figura 75: Imagens de SEM para TPS/PLA (30:70) (a) e TPS/PLA (30:70) com 1,0% (b), 3,0% (c) e 5,0% (d) de rGO-g. À direita, com o número 1, está a mesma amostra obtida após a extração seletiva da fase TPS com água. Nas amostras a1 e d1 encontra-se a medição do tamanho das cavidades da fase dispersa seletivamente extraída.

5.3.6. Ensaio de condutividade elétrica de corrente contínua (DC)

A análise de condutividade pelo método de corrente contínua foi realizado para avaliar se a dispersão nos híbridos levou a um material condutor de eletricidade (Figura 76). As análises anteriores mostraram que a dispersão do rGO-g ocorre melhor no TPS do que no PLA. De fato, essa hipótese foi confirmada, pois o TPS/rGO-g apresentou a maior condutividade, 3,37 x 10^{-4} (± 7.1 x 10^{-5}) S/cm, enquanto o híbrido PLA/rGO-g a menor condutividade, 3,28 x 10^{-9} (±7.1 x 10^{-10}) S/cm. Esse comportamento é um indicio de que o rGO-g formou mais caminhos condutores no TPS do que no PLA. Consequentemente, nas misturas híbridas quanto maior o teor de amido maior foi a condutividade medida.

De acordo com a literatura, altos valores de condutividade são alcançados em morfologias co-contínuas com a carga condutora na interface, formando o chamado “limiar duplo de percolação” (LUNA; FILIPPONE, 2016) e orientada de forma paralela, formando uma rede interconectada (BRIGANDI; COGEN; PEARSON, 2014). Dessa forma, a morfologia co-continua nos híbridos de composição TPS/PLA 70:30 e 50:50 contribuiu para os valores de condutividade na ordem de 10^{-5} e 10^{-8} S/cm, respectivamente. Ainda, o valor de ω_a estimado sugere a localização do rGO-g na interface dos polímeros. Esse comportamento foi evidenciado no aumento da compatibilidade, como mostrado nas análises de raios-X, DMA e de SEM, que sugerem que, pelo menos uma parte do rGO-g tenha se localizado na interface. Resultados similares têm sido observados para nanotubos de carbono incorporados em misturas imiscíveis PS/PMMA (MAO; ZHU; JIANG, 2012) e PC/ABS (CHEN et al., 2012), que mostram que o limiar duplo de percolação foi atingido próximo aos valores de condutividade encontrados nas misturas híbridas.

De maneira oposta, a composição TPS/PLA 30:70 apresentou a menor condutividade das misturas híbridas. Esse resultado pode ser atribuído não só ao teor mais elevado de PLA, mas também à morfologia do tipo fase dispersa. Devido à presença de grupamentos hidroxílicos na superfície do rGO-g, ele pode ter ficado na interface envolvendo a fase dispersa de amido e, com isso, não formou a rede conectada de elementos condutores. Resultados similares foram observados para o negro de fumo incorporado em misturas imiscíveis PE/PET.

Nesses materiais, a anisotropia das partículas condutoras necessita de altos teores de nanocarga para atingir o limiar duplo de percolação (ZHANG et al., 2010).

Para determinar o limiar de percolação nos híbridos TPS/rGO-g e PLA/rGO-g e o limiar duplo de percolação nas misturas híbridas TPS/PLA/rGO-g seria necessária a obtenção de novas composições variando o teor de rGO-g adicionado. Contudo, isso é uma perspectiva futura do trabalho, pois os resultados até aqui encontrados são embrionários e precisam ser aprimorados. Ainda será necessário a medição de condutividade em corrente alternada (método AC) para garantir a precisão do valor exato de condutividade (GIROTTO; SANTOS, 2002). No entanto, comparações entre os métodos AC e DC reportados em literatura mostram diferenças mínimas nos valores medidos (SOARES et al. 2016; OUNAIES et al., 2003).

De acordo com padronizações internacionais, que definem as propriedades condutoras de termoplásticos, para que o material apresente propriedade antiestética, a superfície do material deve apresentar resistividade na ordem de 10^{-8} S/cm (AL-SALEH; SUNDARARAJ, 2009). Dessa forma, o híbrido TPS/rGO e os híbridos de composição TPS/PLA 70:30 e 50:50 com 3,0% e 5,0% de rGO apresentaram valores de condutividade próximas a esse valor de referência e poderiam apresentar propriedades antiestáticas.

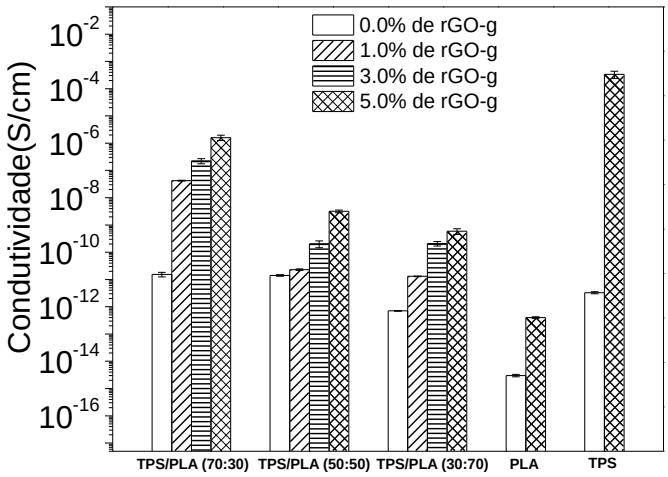


Figura 76 **-** Condutividade elétrica dos híbridos TPS/PLA com rGO-g pelo método de DC.

5.3.7. Propriedades mecânicas

5.3.7.1. Ensaios de tração

A Figura 77 a-c mostra o gráfico de tensão *versus* deformação para as misturas híbridas moldadas por injeção e as propriedades mecânicas: módulo de Young (E), tensão máxima na ruptura (σ_{max}) e alongamento máximo na ruptura (ε_{max}), sumarizadas da Tabela 24. O perfil das curvas das misturas sem o rGO-g apresenta alongamento após a região do modulo de Young que corresponde ao escoamento. Como se sabe, o escoamento é devido ao estiramento das cadeias da fase amorfa dos polímeros (CANEVAROLO, 2003). Nesse caso, a adição do plastificante ATBC contribuiu para o escoamento também da fase amorfa do PLA. Sequencialmente, os valores de E apresentam um aumento, devido à orientação das cadeias por estiramento, as quais adquirem resistência à tração e se rompem em valores de tensão mais elevados. Esse segundo comportamento é atribuído essenciamente ao PLA.

A mistura TPS/PLA 70:30 mostrou-se a mais flexivel do que todos os demais híbridos, quando são analisados os resultados em função do aumento do teor de rGO-g (Figura 77a). Esse comportamento pode estar associado com o aumento da compatibilidade entre os componentes poliméricos dos híbridos, como observado por meio das análises de raios-X, DMA e SEM. Adicionalmente, a formação da morfologia co-contínua também pode ter contribuído para aumentar a transferência de tensão entre as fases durante a tração do material.

Nas misturas TPS/PLA 50:50 e 30:70, o aumento da compatibilidade também foi observado pelo aumento no módulo de Young e da tensão na ruptura após a adição de rGO-g (Figura 77 b,c). No entanto, a temperatura de resfriamento do molde foi de 25ºC, a qual não foi eficiente para o resfriamento rápido do material. Por isso, após sair do bico de injeção, a 170ºC, o material injetado pode ter sofrido *annealing* (recozimento) e, assim, aumentar a cristalinidade do PLA durante a injeção dos corpos de prova. Dessa forma, o efeito de nucleação do rGO-g na fase PLA pode ter sido o protagonista no aumento da rigidez dessas composições. Adicionalmente, a presença de agregados de rGO-g intercalados com a fase PLA, visto nas análises de SAXS e XRD, pode ter dificultado o estiramento da fase amorfa do PLA.

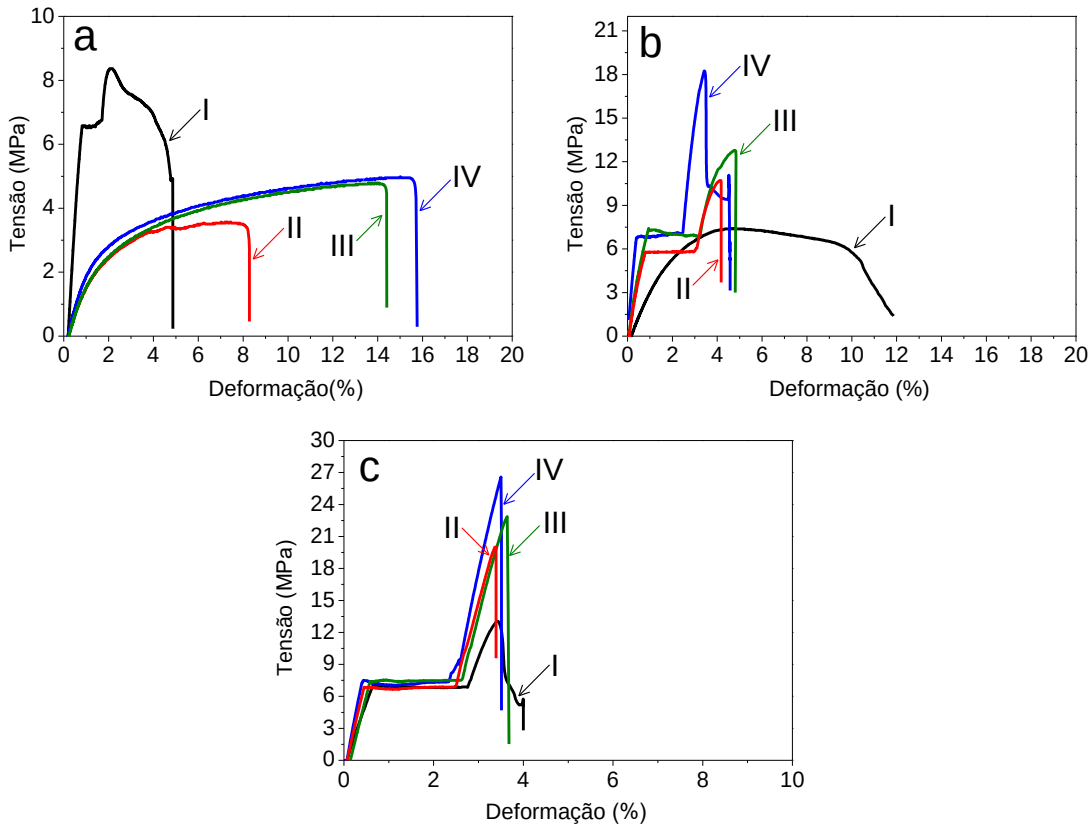


Figura 77: Curvas de tensão versus deformação para: a) TPS/PLA (70:30) (I) e p TPS/PLA (70:30) com 1,0% (II), 3,0% (III) e 5,0% (IV) de rGO-g; b) TPS/PLA (50:50) (I) e TPS/PLA (50:50) com 1,0% (II), 3,0% (III) e 5,0% (IV) de rGO-g; c) TPS/PLA (30:70) (I) e TPS/PLA (30:70) com 1,0% (II), 3,0% (III) e 5,0% (IV) de rGO-g

Tabela 24 - Valores de módulo, tensão na ruptura e alongamento na ruptura obtidos com o ensaio de tração

Composição	***E (MPa)***	***σ (MPa)***	***$\varepsilon_{máx}$ (%)***
TPS/PLA (70:30)	367,0 ± 35,8	7,3 ± 1,0	4,7 ± 0,5
TPS/PLA (70:30)/ rGO-g - 1,0%	109,1 ± 19,3	3,3 ± 0,4	8,2 ± 0,6
TPS/PLA (70:30)/ rGO-g - 3,0%	117,1 ± 22,6	4,3 ± 0,3	14,2 ± 1,0
TPS/PLA (70:30)/ rGO-g - 5,0%	127,1 ± 19,1	5,0 ± 0,4	15,1 ± 0,7
TPS/PLA (50:50)	113,2 ± 15,2	4,1 ± 0,6	12,1 ± 1,0
TPS/PLA (50:50)/ rGO-g - 1,0%	859,0 ± 23,8	8,7 ± 2,1	4,4 ± 0,5
TPS/PLA (50:50)/ rGO-g - 3,0%	981,1 ± 77,9	10,5 ± 1,2	5,0 ± 0,9
TPS/PLA (50:50)/ rGO-g - 5,0%	1196,0 ± 140,7	17,5 ± 1,9	3,7 ± 0,2
TPS/PLA (30:70)	1176,0 ± 135,8	6,4 ± 0,8	4,4 ± 0,6
TPS/PLA (30:70)/ rGO-g - 1,0%	1682,0 ± 137,2	17,3 ± 2,4	3,2 ± 0,2
TPS/PLA (30:70)/ rGO-g - 3,0%	1836,0 ± 190,2	22,1 ± 3,3	3,5 ± 0,6
TPS/PLA (30:70)/ rGO-g - 5,0%	2464,0 ± 256,4	27,3 ± 2,4	3,3 ± 0,2

5.3.7.2 Ensaios de impacto – método IZOD

À medida que o pêndulo bate no centro do corpo de prova (entalhe) ocorre a iniciação e a propagação da trinca. Na curva de Força *versus* Tempo, um pico é observado, o qual corresponde à energia de iniciação da trinca (E_i). Simultaneamente, o valor de Resiliência (quantidade de energia absorvida para propagar a fratura) é medido. Após o pico E_i, pode-se observar o perfil de fratura, frágil ou dúctil. Na fratura frágil, após o pico E_i, a curva tende a zero, pois não ocorrem deformações plásticas. Na fratura dúctil, essa queda na curva não é observada, pois há um gasto contínuo de energia, promovido pela deformação plástica nas proximidades da propagação da trinca, até a fratura do corpo de prova (CORREA, YAMAKAWA, HAGE, 1999). As curvas de impacto dos híbridos TPS/PLA/rGO-g mostraram perfil frágil para as condições do teste de impacto (Figura 78 a-c). Entretanto, o aumento nos valores de E_i para os híbridos, em comparação com as misturas sem carga, indicam que foram necessárias maiores quantidades de energia para propagar a trinca. Esse comportamento se reflete no aumento do valor da resistência ao impacto (J/m) e evidencia o efeito de reforço do rGO-g nos híbridos (Tabela 25). Por outro lado, os melhoramentos foram mais expressivos apenas nos híbridos ricos em amido, devido à elevada dispersão do rGO-g no TPS.

Embora as misturas TPS/PLA 50:50 e 30:70 tenham apresentado um ligeiro aumento na resistência ao impacto, a presença de partículas de rGO-g intercaladas com o PLA pode ter provocado a propagação de microfissuras ao longo do material. Isso foi constatado pelo embranquecimento dessas composições com 5,0% de rGO-g, observado após o final do teste de impacto (Figura 79). Ainda, a orientação das folhas de rGO-g ao longo do fluxo de injeção nos corpos de prova, que se configuram de forma perpendicular à direção da força aplicada nos testes de impacto, podem ter contribuído para o microfissuramento do material.

Imagens de SEM obtidas para a trinca do corpo de prova mostram que todos os híbridos com 5,0% de rGO-g apresentaram a presença de alguns relevos e protuberâncias, que poderiam indicar a deformação plástica na superfície, enquanto as misturas sozinhas apresentaram fratura mais lisa (Figura 80).

Após a queda na curva, novos picos, réplicas em menor intensidade, foram observados e correspondem a uma parte do corpo de prova que não trincou completamente, sendo necessárias uma nova colisão do pendulo para romper o material. Esse comportamento pode estar associado com a formação de diferentes camadas no corpo de prova. Conforme visto nas análises de reologia capilar, o aumento do teor de rGO-g levou à redução da pseudoplasticidade do material, que pode ter desencadeado em um gradiente de viscosidade durante o preenchimento do molde. A análise de SEM permitiu visualizar a presença dessas camadas na mistura TPS/PLA 70:30 e nessa mistura com 5,0% de rGO-g (Figura 80d,d1). Ainda, a ocorrência dessas camadas no molde podem ser resultantes do resfriamento irregular do molde durante o processo de injeção. A temperatura de resfriamento a 25ºC não promoveu o resfriamanento rápido de todo o material. Assim, o centro do corpo de prova pode ter ficado mais tempo em temperatura elevada, sofrer recozimento, e ter maior cristalinidade. Dessa forma, os corpos de prova poderiam apresentar morfologias distintas e, como é sabido, as regiões mais cristalinas dificultam a deformação plástica do material.

Nos testes de tração, os híbridos de composição TPS/PLA 70:30 mostraram-se mais flexíveis com o aumento do teor de rGO-g, atribuído à morfologia co-contínua e à ação do plastificante. Nos testes de impacto, esses híbridos tiveram comportamento contrário, mostrando-se mais rígidos. Esse resultado está associado à alta velocidade em que o pêndulo bate na amostra. não houvendo relaxações nas regiões amorfas, diferentemente dos ensaios de tração, em que a velocidade de separação entre as garras é de 1 mm/min.

Apesar de essencialmente frágil, neste teste, alguns híbridos apresentaram resistência ao impacto superior ao valor observado para o PLA virgem (grade Ingeo3251D), fornecido pelo fabricante. Entretanto, os resultados obtidos dependem do tipo e das condições de análise escolhidas, tais como solicitação aplicada, temperatura, taxa de deformação, geometria e concentrações de tensões no corpo de prova, as quais podem ser diferentes das condições utilizadas pelo fabricante (CANEVAROLO, 2003; CORREA, YAMAKAWA, HAGE, 1999).

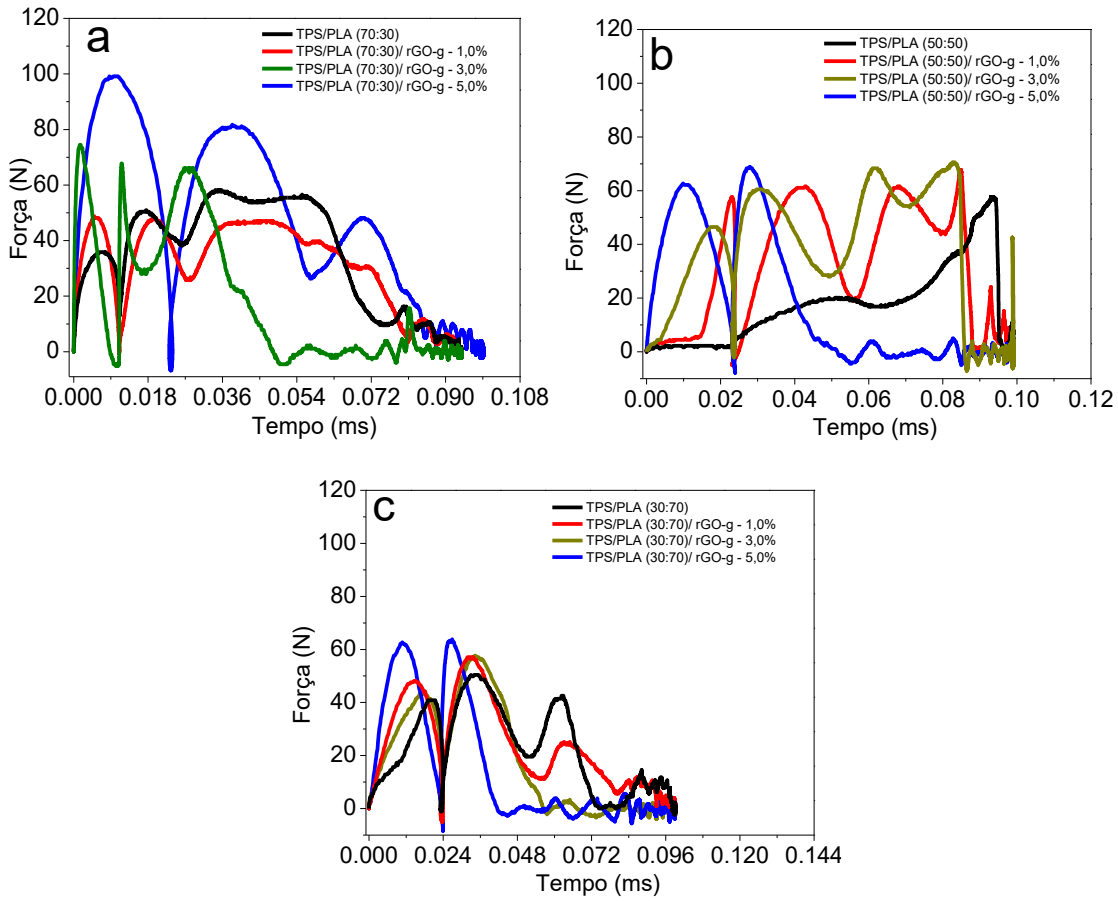


Figura 78 – Curvas de força (N) versus tempo (ms) para os híbridos de composição TPS/PLA 70:30 (a), 50:50 (b) e 30:70 (c).

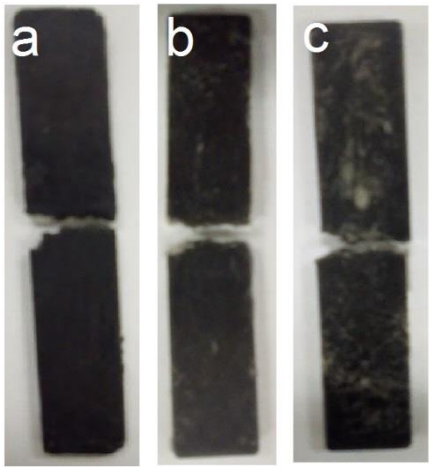


Figura 79 – Imagens dos híbridos após a fratura: TPS/PLA (70:30)/ rGO-g - 5,0% (a), TPS/PLA (50:50)/ rGO-g - 5,0% (b), TPS/PLA (30:70)/ rGO-g - 5,0% (c).

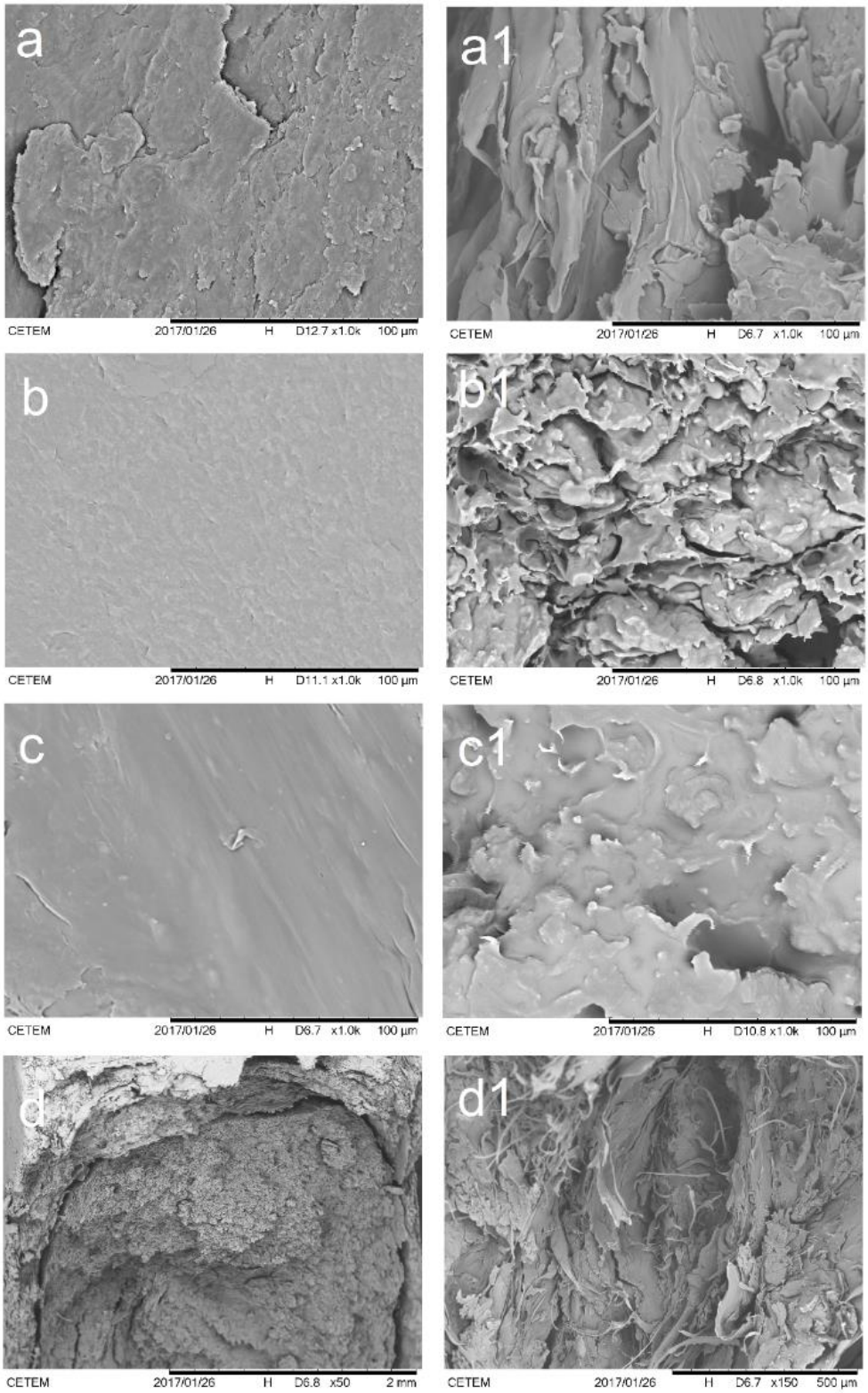


Figura 80 – Imagens de SEM das fraturas dos corpos de prova após o ensaio de impacto: TPS/PLA (70:30) (a) e para TPS/PLA (70:30) com 5,0% de rGO-g (a1), TPS/PLA (50:50) (b) e para o TPS/PLA (50:50) com 5,0% de rGO-g (b1), TPS/PLA (30:70) (b) e para o TPS/PLA (30:70) com 5,0% de rGO-g (b1), TPS/PLA (70:30) (d) e TPS/PLA (70:30 com 5,0% de rGO-g (d1), em menor ampliação.

Tabela 25 - Valores de resistência ao impacto

Composição	*Resistência ao Impacto (J/m)*	E_i (J)
TPS/PLA (70:30)	16,6 ± 2,6	0,02 ± 0,01
TPS/PLA (70:30)/ rGO-g - 1,0%	19,7 ± 3,6	0,04± 0,01
TPS/PLA (70:30)/ rGO-g - 3,0%	31,6 ± 5,9	0,06± 0,01
TPS/PLA (70:30)/ rGO-g - 5,0%	37,9 ± 4,2	0,09 ± 0,01
TPS/PLA (50:50)	7,4 ± 2,5	0,03± 0,01
TPS/PLA (50:50)/ rGO-g - 1,0%	12,0 ± 1,7	0,04± 0,01
TPS/PLA (50:50)/ rGO-g - 3,0%	11,6 ± 3,0	0,05± 0,01
TPS/PLA (50:50)/ rGO-g - 5,0%	15,3 ± 2,9	0,07± 0,01
TPS/PLA (30:70)	13,2 ± 1,7	0,02± 0,01
TPS/PLA (30:70)/ rGO-g - 1,0%	15,2 ± 1,7	0,04 ± 0,01
TPS/PLA (30:70)/ rGO-g - 3,0%	12,3 ± 2,7	0,04± 0,01
TPS/PLA (30:70)/ rGO-g - 5,0%	16,2 ± 2,9	0,05± 0,01

5.3.8. Ensaio de biodegradação - norma ASTM D 5988-03

A Figura 81 a-c apresenta as emissões do dióxido de carbono cumulativas para as misturas sozinhas e com 5,0% de rGO-g no ensaio de biodegradação - norma ASTM D5988-03. Como esperado, as amostras de referência positiva (papel de filtro) apresentaram alto nível de emissão de CO_2 e perda de massa superior a 90% (Figura 81c). Esse comportamento mostra que as condições de incubação parecem ter sido satisfatórias para crescimento dos microrganismos do solo e decomposição de um material com taxa de biodegradação conhecida. As quantidades de CO_2 a cada 7 dias de todas as amostras estão sumarizadas no ANEXO B, Tabelas 1-7.

Os perfis das curvas de biodegradação mostram que maiores quantidades de emissão de CO_2 foram registrados em função do aumento do TPS na mistura. Por isso, a perda de massa apresentada para todas as composições (Tabela 26) corresponde principalmente à biodegradação da fase amido. Isso se deve ao fato de o TPS ser altamente suscetível ao ataque dos microrgnismos em comparação com o PLA e, por isso, esse tipo de mistura vem sendo estudada (HALLEY, AVÉROUS, 2014).

A taxa de biodegradação dos polímeros biodegradáveis está relacionada ao número de ligações hidrolisáveis nas cadeias, hidrofilicidade, cristalinidade e

certa flexibilidade conformacional a qual permite a instalação e o posterior ataque dos microrganismos (LUCKACHAN; PILLAI, 2012; HALLEY, AVÉROUS, 2014). De fato, esses fatores estão presentes de forma predominante nas misturas ricas em amido. Entretanto, a adição de 5,0% de rGO-g nas misturas híbridas resultou na diminuição da T_g, detectada pela técnica de DMA. Isso indica o aumento da flexibilidade da fase amorfa, o que poderia contribuir para o aumento da biodegradação.

O acelerado processo de hidrólise nas cadeias de amido pode ter facilitado a difusão de água e do microrganismo no interior do material, que podem ter promovido a hidrólise da fase PLA. Adicionalmente, por se tratar de um processo fermentativo, a metabolização do TPS por microrganismos leva à formação de compostos ácidos (LUCKACHAN; PILLAI, 2012; SHAH, et. al., 2008), que poderiam clivar as ligações éster do PLA. Dessa forma, a fase PLA, com menor massa molar, poderia ser consumida pelo microrganismo. Por outro lado, nas misturas ricas em PLA, se isso ocorrer, haverá o aumento da cristalinidade do PLA e a degradação dessa fase seria retardada. Isso explicaria a menor liberação de CO_2 para as composições TPS/PLA 50:50 e 30:70. Nas misturas híbridas, as hidroxilas do rGO-g podem ter aumentado a absorção de água pelos materiais e podem ter potencializado a hidrólise do amido e posteriormente do PLA, o que resultou no aumento na liberação de CO_2 e perda de massa superior ao teor de PLA nas misturas (Tabela 26).

Os diferentes graus de dispersão do rGO-g também podem ter influenciado as taxas de biodegradação das misturas híbridas. Quanto maior o teor de PLA, maior foi a ocorrência de agregados intercalados e com alto fator de empacotamento (d), como evidenciado pelas análises de SAXS. Essa fração de agregados pode ter dificultado a difusão dos microrganismos e de água no interior da amostra e diminuído a hidrólse do PLA em algumas regiões.

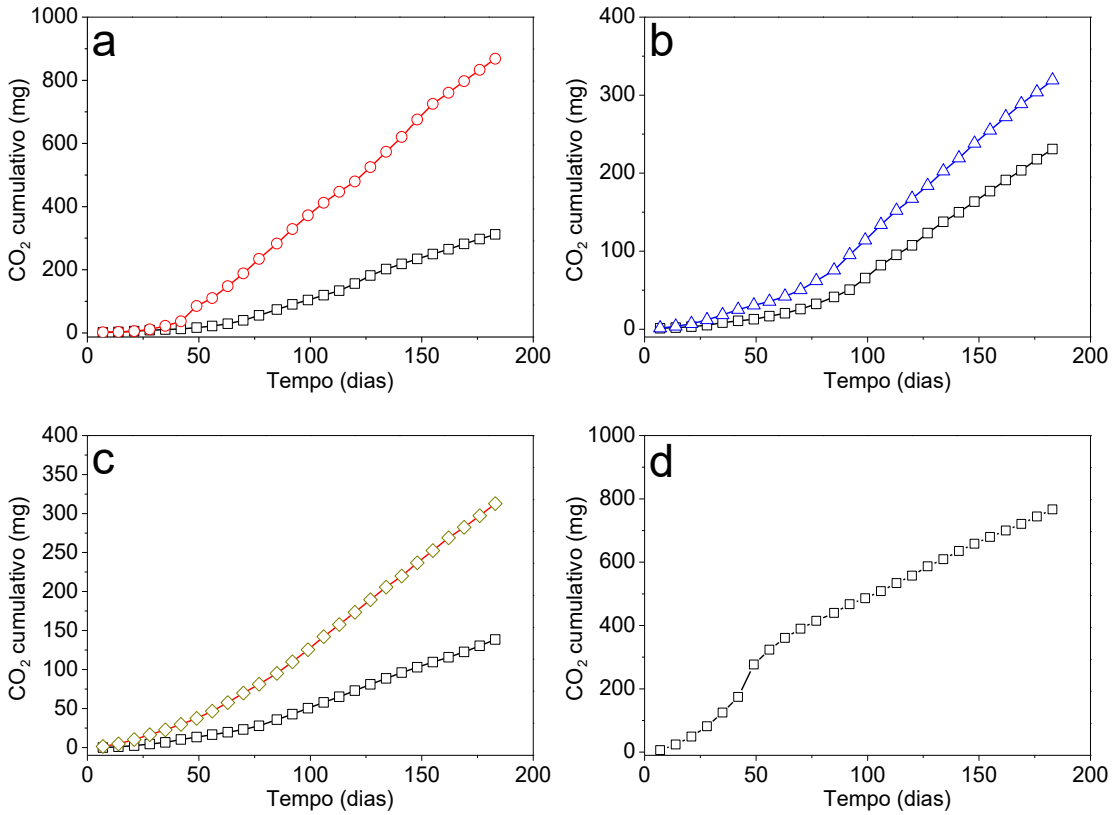


Figura 81 - Emissões cumulativas de CO_2 das amostras durante o período de incubação de 183 dias em solo: a) TPS/PLA (70:30) (□) e TPS/PLA (70:30) com 5,0% de rGO-g (○); b) TPS/PLA (50:50) (□) e TPS/PLA (50:50) com 5,0% de rGO-g (△); c) TPS/PLA (30:70) (□) e TPS/PLA (30:70) com 5,0% (◇) de rGO-g; d) Referência positiva (papel filtro)

Os perfis de liberação de CO_2 acumulado, fragmentação e perda de massa após 183 dias (Tabela 25) são fortes indícios da ação de microrganismos sobre o material. Entretanto, com a adição de 5,0% de rGO-g, a composição TPS/PLA 70:30 apresentou perda de massa superior a 90%, sendo a única a se enquadrar na norma ASTM D6400-04 como um material biodegradável. As outras composições não se enquadrariam nessa norma. De forma alternativa, por estarem fragmentadas e apresentarem perda de massa significativa, as outras misturas híbridas seriam enquadradas na certificação ISO 17088:2008 como materiais que se desintegram durante a compostagem.

Tabela 26 – Imagem das amostras antes e após a incubação e perda massa no ensaio de biodegradação - Norma ASTM D5988-03

Composição	**0 dias**	**183 dias**	**Perda de massa após 183 dias (%)**
TPS/PLA (70:30)			67,2 ± 2,9
TPS/PLA (70:30)/ rGO-g -5,0%			92,8 ± 3,2
TPS/PLA (50:50)			32,2 ± 2,0
TPS/PLA (50:50)/ rGO-g -5,0%			45,6 ± 2,8
TPS/PLA (30:70)			32,5 ± 1,4
TPS/PLA (30:70)/ rGO-g -5,0%			48,7 ± 2,1
Referência positiva (papel filtro)			92,1 ± 1,1

5.3.8.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada com o objetivo de analisar possíveis quebras nas ligações éster do PLA e glicosídicas do TPS durante o processo de biodegradação. Entretanto, as amostras retirados do meio de biodegradação apresentaram contaminação por pequenos grânulos de terra,

que poderiam interferir na intensidade dos modos vibracionais dos produtos. Por isso, essa análise é apenas qualitativa.

Analisando todas as composições antes da biodegradação, observa-se uma banda intensa em ~3400 cm^{-1} para as misturas sem a incorporação de rGO-g. Essa absorção é atribuída à deformação axial de –OH do TPS, e se torna menos intensa com o aumento do teor de PLA na mistura (Figura 82b-d, traço I). Nas misturas híbridas, o ligeiro aumento da intensidade dessa banda é atribuído ao aumento da concentração de hidroxilas no material devido à adição de 5,0% de rGO-g (Figura 82 b1-d1, traço I).

Após a biodegradação, o perfil dos espectros para todos os produtos (Figura 82b-d e b1-d1, traço II) mostra-se muito semelhante ao espectro do PLA (Figura 82a traço II). Esse comportamento confirma o desaparecimento da fase amido de todos os sistemas, como foi evidenciado pela perda de massa do e emissão de CO_2 dos materiais.

As misturas sozinhas e as misturas híbridas constituem-se de um sistema misto. Por isso, as bandas do TPS e PLA refrentes aos grupos C-O-C, na região de impressão digital, tendem a se sebrepor. Entretanto, após o desaparecimento de boa parte do TPS, a fase PLA pode ser analisada com mais precisão na amostra biodegradada. De acordo com Gorrasi e Pantani (2013), a degradação do PLA em condições de compostagem adequadas ocorre por mecanismo de hidrólise das ligações éster e resulta na formação de grupamentos carboxila ~~s~~ e álcoois terminais. Dessa forma, a banda de –OH, em baixa intensidade, pode sugerir a formação desses grupamentos terminais. Entretanto, a diminuição da massa molar do PLA pode aumentar a sua cristalinidade e provocar um deslocamento das bandas de absorção. Adicionalmente, a diminuição na intensidade das bandas em 990 cm^{-1} e 1710 cm^{-1}, correspondentes à vibração simétrica por estiramento da ligação C-O e vibração da ligação trans C-O (WENG et al., 2013) podem confirmar o mecanismo de hidrólise da fase PLA. Ainda, uma breve acidicação no solo da mistura rica em amido poderia acelerar esse processo.

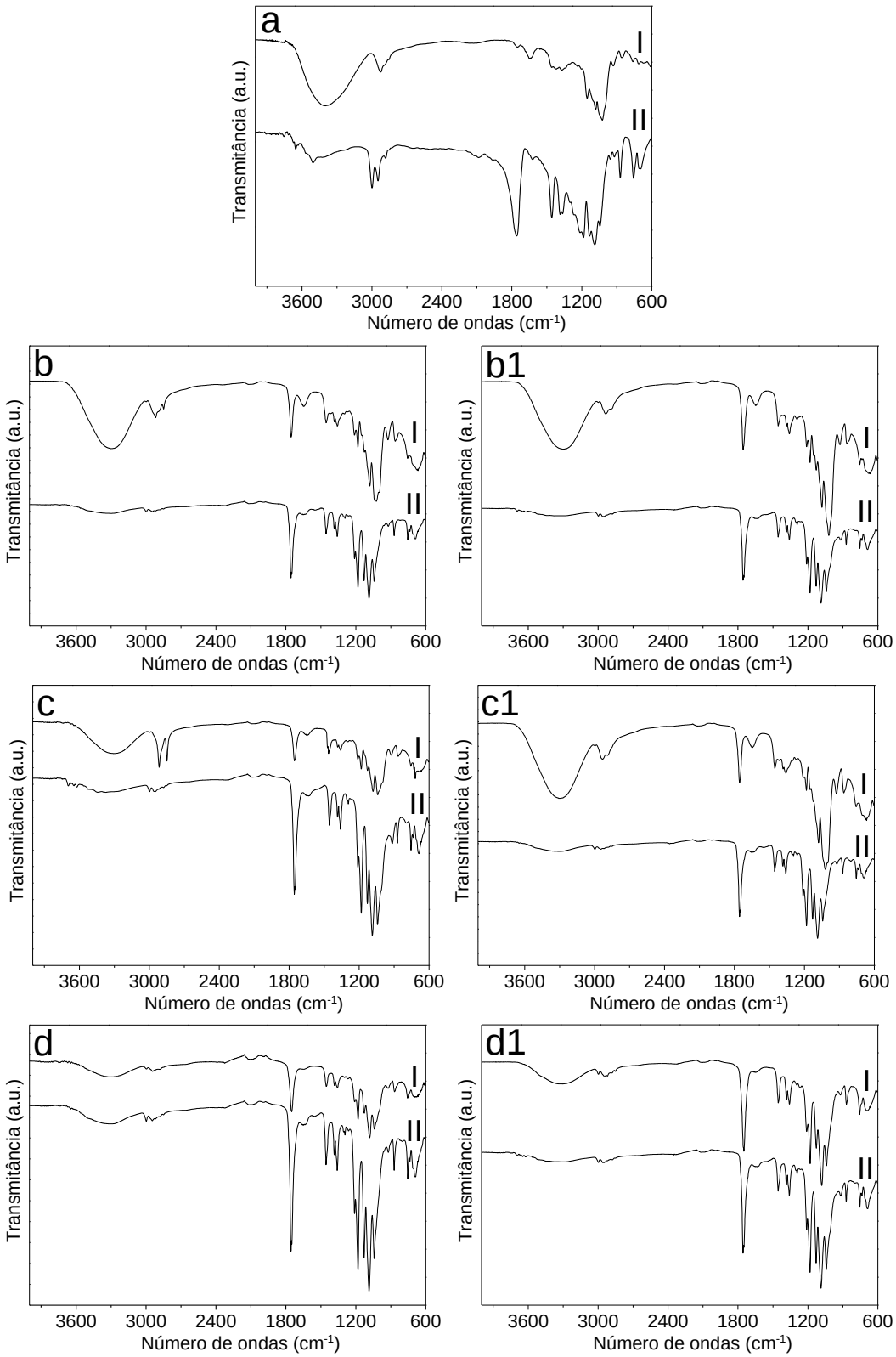


Figura 82– Espectros de FTIR: a) TPS (I) e PLA (II) sozinhos; b) TPS/PLA (70:30) antes (I) e após (II) a biodegradação, b1) TPS/PLA (70:30) com 5,0% de rGO-g antes (I) e após (II) a biodegradação; c) TPS/PLA (50:50) antes (I) e após (II) a biodegradação, c1) TPS/PLA (50:50) com 5,0% de rGO-g antes (I) e após (II) a biodegradação; d) TPS/PLA (30:70) antes (I) e após

(II) a biodegradação, d1) TPS/PLA (30:70) com 5,0% de rGO-g antes (I) e após (II) a biodegradação.

6. CONCLUSÕES

A primeira etapa: Síntese e caracterização do óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), levou às seguintes conclusões:

A esfoliação da grafite por meio do método de oxidação levou a um produto com alta densidade de grupos funcionais polares, porém com muitos defeitos na estrutura grafítica;

As metodologias escolhidas para redução do GO levaram a produtos parcialmente reduzidos, mas foram eficientes para reduzir a quantidade de defeitos nas folhas de grafeno e mostraram-se satisfatórias frente a outras metodologias convencionais que utilizam reagentes de alta toxicidade e alto custo.

A principal característica estrutural para escolha dos rGOs a ser empregado na tese foram a diminuição de defeitos e a polaridade da superfície. O produto rGO-t teve menor concentração de grupos polares na superfície, o que dificultou a sua esfoliação. Os produtos rGO-$NaBH_4$ e rGO-g tiveram considerável diminuição de defeitos estruturais nas folhas de grafeno. Entretanto, as moléculas de glicose no plano basal da estrutura grafítica aumentaram o espaçamento, e o produto resultante da redução teve mais afinidade pelo TPS do que pelo PLA, quando empregado na terceira etapa do trabalho.

A segunda etapa: Obtenção e caracterização de híbridos TPS/GO, levou as seguintes conclusões:

A incorporação do GO no TPS por fusão foi uma boa sugestão, visto que esse tipo de processamento é muito mais coerente para obtenção de compósitos;

Possíveis variações na densidade funcional dos grupamentos oxigenados do GO ocorreram devido ao processamento em extrusora;

A presença do GO tornou o TPS mais hidrofílico e ocasionou acúmulo de água no interior do material;

A dispersão do GO foi elevada, mas de forma heterogênea. Regiões ricas em GO foram observadas e promoveram a formação de uma nova transição vítrea nos híbridos TPS/GO;

Os híbridos TPS/GO tiveram menor resistência térmica do que o GO. Os grupamentos oxigenados na superfície do GO catilizaram reações de degradação durante o aquecimento do material;

O GO conferiu elevada rigidez aos híbridos TPS/GO.

Diferentes tamanhos de folhas de GO foram constatadas e ~~o~~ essa carga não conferiu propriedade de barreira aos híbridos;

Os híbridos TPS/GO mostraram ligeiro aumento de condutividade, mas o valor constatado é muito baixo para aplicação como embalagem antiestática.

O GO não preveniu a retrogradação do TPS durante o envelhecimento, mas os híbridos envelhecidos tiveram a manutenção do comportamento mecânico do material não envelhecido. Tal comportamento sugere o efeito de reforço após o envelhecimento, visto que o TPS sozinho envelhecido apresentou propriedades mecânicas empobrecidas;

Os híbridos TPS/GO apresentaram caráter fortemente biodegradável. A adição do GO aumentou a taxa de biodegradação do TPS; porém, ocorreu em duas etapas devido à presença de duas fases amorfas no material (acima de ºC);

A biodegradação ocorreu de fato na fase amorfa dos híbridos, os quais ficaram mais cristalinos durante o ensaio de biodegradação. Esse comportamento se deveu à ação de microrganismos, os quais metabolizaram as cadeias do polissacarídeo.

Diante de todas as conclusões enunciadas acima concluie-se que a melhor composição foi a TPS/GO – 2,0%.

A terceira etapa: Obtenção e caracterização de híbridos TPS/PLA/rGO, TPS/rGO e PLA/rGO, levou as seguintes conclusões:

A estimativa de localização do rGO-g no híbrido TPS/PLA/rGO-g mostrou que a localização preferencial seria na interface do híbrido. De fato, pelo menos parte do rGO-g pode ter-se localizado na interface, tendo-se em vista o aumento da compatibilidade da mistura e aumentos na condutividade;

A obtenção dos híbridos TPS/rGO-g e PLA/rGO-g permitiu avaliar a dispersão da carga em cada polímero. Devido ao elevado número de grupamentos hidroxila na superfície, o rGO-g se dispersa mais no TPS. No PLA, pelo menos parte das folhas de rGO-g ficaram intercaladas. A partir dessa informação, foi possível elucidar a dispersão do rGO-g nos híbridos TPS/PLA/rGO-g.

A proposta de dispersão prévia do rGO-g no plastificante ATBC promoveu a dispersão da carga nos polímeros de forma satisfatória. Esse método se constitui de alternativa viável ao uso de solventes orgânicos tóxicos e de alto custo, e auxilia a dispersão de uma carga de carbono em materiais poliméricos por extrusão. Embora esse plastificante tenha sido adicionado para o PLA, ele também apresentou certa interação com o TPS;

A presença de elevado número de grupamentos hidroxila no rGO-g levou à formação de regiões cristalinas hidratadas (V_H) no híbrido TPS/rGO-g. No híbrido TPS/PLA/rGO-g, regiões cristalinas anidras (V_A) foram predominantes.

O aumento da fração amorfa indicou o aumento da compatibilidade das misturas híbridas. Simultaneamente, foi observado o aumento da cristalinidade do PLA, por forte efeito nucleante do rGO-g, potencializado pela presença do plastificante ATBC. Esse comportamento foi observado tanto no híbrido PLA/rGO-g como nos híbridos TPS/PLA/rGO-g;

O híbrido TPS/rGO-g envelhecido apresentou ocorrência de retrogradação. Nos TPS/PLA/rGO-g, a presença do PLA foi o fator determinante para evitar a retrogradação e não a adição do rGO-g.

O aumento da temperatura de degradação da fase PLA foi resultante do aumento do grau de cristalinidade. Contrariamente, na fase TPS rGO-g levou à redução da temperatura de degradação;

O módulo de armazenamento aumentou nos híbridos TPS/rGO-g e PLA/rGO-g, pois a carga interagiu com as cadeias e diminiu a sua mobilidade. Nos híbridos TPS/PLA 70:30 após a adição do rGO-g, foi observada a redução do módulo de armazenamento, provavelmente pelo aumento da compatibilidade dos polímeros e a ação do plastificante. Opostamente, nos híbridos TPS/PLA 50:50 e 30:70 após a adição do rGO-g, foi observado o aumento do módulo de armazenamento devido ao aumento da cristalinidade do PLA.

A transição vítrea do TPS aumentou consideravelmente devido à adição do rGO-g, que interagiu fortemente com a fase amorfa dos polissacarídeo. No PLA, foi observada uma ligeira redução da temperatura de transição vítrea, mesmo com a adição do plastificante. Nas misturas híbridas, a aproximação das transições vítreas indica o aumento da compatibilidade do material;

Após a história térmica do matéria ter sido extinta, foi visto que a adição do rGO-g levou a cristais menores na fase PLA em comparação com os híbridos sem rGO-g;

O aumento da viscosidade e diminuição do índice de plasticidade do híbrido TPS/rGO-g e da mistura híbrida rica em amido se constituem de forte indício da melhor interação do rGO-g com o TPS. No PLA, esses aumentos foram menores;

Nos híbridos de composição TPS/PLA 70:30 e 50:50 TPS/PLA, a adição de rGO-g levou ao refinamento da morfologia co-contínua. Nos híbridos de composição TPS/PLA 30:70, a adição do rGO-g levou à extensiva quebra da fase dispersa TPS;

Com o aumento de TPS nas misturas, maiores valores de condutividade foram encontrados, o que prova que a formação de uma rede condutora de folhas de rGO-g ocorreu essencialmente na fase TPS;

A adição do rGO-g levou a um ligeiro aumento da tenacidade dos materiais na mistura rica em amido. Nas outras misturas híbridas, a presença de cristais de PLA levou a aumentos do módulo e do alongamento na ruptura. Para todas as composições, foi observado efeito de reforço do rGO-g, com o aumento da resistência ao impacto do material;

A adição do rGO-g nas misturas aumentou a taxa de biodegradação das misturas híbrida. O ensaio da norma ASTM D5988-03 levou à completa biodegradação da fase TPS.

Diante de todas as conclusões enunciadas anteriormente e considerando a propriedade condutora de eletricidade como requisito para aplicação desse material como uma embalagem anti-estática; concluie-se que a melhores composições foram o grupo TPS/PLA 70:30 com 3,0% e 5,0% de rGO-g.

7. SUGESTÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Realizar novas análises de DMA com uma ampla faixa de frequência para investigar a miscibilidade nas misturas híbridas;

Realizar análise de TEM para investigar a localização do rGO-g nas misturas híbridas e possíveis quebras nas folhas;

Realizar análise de corrente alternada para investigar melhor a condutividade;

Realizar ensaios mecânicos com as misturas híbridas envelhecidas;

Realizar misturas híbridas com uma ampla faixa de teores de rGO-g para determinar do duplo limiar de percolação;

Repetir ensaios mecânicos de impacto sob novas codições de análise;

Determinar novas condições de injeção para evitar gradiente de viscosidade no preenchimento do molde.

Relizar análise de GPC nos materiais retirados do meio de biodegradação para avaliar a degradação da fase PLA;

REFERÊNCIAS

AHMED, J.; ZHANG, J; SONG, Z.; VARSHNEY, S. K. Thermal properties of polylactides: effect of molecular mass and nature of lactide isomer. **Journal of Thermal Analysis**, [S.l.], v. 95, n.3, p. 957-964, 2009. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-008-9035-x>. Acesso em: 8 jul. 2016.

AKHAVAN O, GHADERII E, AGHAYEE S, FEREYDOONI Y, TABELI A. The use of a glucose-reduced graphene oxide suspension for photothermal cancer therapy †. **Journal of Materials Chemistry**, [S.l.], v. 22, p. 13773–13781, 2012. Disponível em: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/jm/c2jm31396k>. Acesso em: 13 nov. 2016.

AL-SALEH, MOHAMMED H. ; SUNDARARAJ, U. A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites. **Carbon**, [S.l.], v.47, n.1, p. 2-22, 2009. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622308005010>. Acesso em: 11 nov. 2016.

ÁLVAREZ-CHÁVEZ, C. R.; EDWARDS, S.; MOURE-ERASO, R.; GEISER, K. Sustainability of bio-based plastics: general comparative analysis and recommendations for improvement. **Journal of Cleaner Production**, [S.l.], v. 23, n.1 p. 47-56, 2012. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095965261100374X>. Acesso em: 19 jul. 2016.

ANDRADY, A. L.; NEAL, M. A. Applications and societal benefits of plastics. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences**, [S.l.], v. 364, n. 1526, p. 1977-84, 2009. Disponível em: <http://rstb.royalsocietypublishing.org/content/364/1526/1977.full.pdf+html>. Acesso em: 12 jun. 2016

ANTUNES, M.; VELASCO, J. I. Multifunctional polymer foams with carbon nanoparticles. **Progress in Polymer Science**, [S.l.], v. 39, n. 3, p. 486–509, 2014.Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670013001408>. Acesso em: 12 jun. 2016

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D25-10: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. 2010. Disponível em: < https://www.astm.org/search/fullsite-search.html?query=d25&>. Acesso em: 19 jan. 2017

ASTM – American Society for Testing Materials - ASTM D5988-03, Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation in Soil of Plastic Materials or Residual Plastic Materials After Composting, ASTM International, p. 1-5, 2003. Disponível em: <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D5988-03.htm.>. Acesso em: 22 nov. 2016

ASTM – American Society for Testing Materials - ASTM D6400, Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities, ASTM International, 2012. Disponível em: < https://www.astm.org/Standards/D6400.htm>. Acesso em: 30 out. 2016

AUSTIN, J. R., KONTOPOULOU, M. Effect of organoclay content on the rheology, morphology, and physical properties of polyolefin elastomers and their blends with polypropylene. **Polymer Engineering & Science**, [S.l.], v.46, n.11, p.1491–1501. 2006. Disponível em:< http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.20622/abstract>. Acesso em: 12 out. 2015

BECERRIL, H. A; MAO, J.; LIU, Z.; STOLTENBERG, M.R.; BAO Z.; CHEN,Y.. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. **ACS nano**, [S.l.], v. 2, n. 3, p. 463–70, 2008. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn700375n>. Acesso em: 10 out. 2016

BEAUCAGE, G. Small-Angle Scattering from Polymeric Mass Fractals of Arbitrary Mass-Fractal Dimension. **Journal of Applied Crystallography**, [S.l.], v. *29,* n.2, 134–146. 1996. Disponível em: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889895011605>. Acesso em: 20 jul. 2016

BARINOV, A.; BARIS¸ O.; LU, M.; FABRIS, S.; SUN, T.; GREGORATTI, L.DALMIGLIO, M., KISKINOVA, M. Initial Stages of Oxidation on Graphitic Surfaces: Photoemission Study and Density Functional Theory Calculations. **Journal of Phyical. Chemistry C**, [S.l.], v. 113, n.21, p 9009–9013. 2009. Disponível: < http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp902051d>. Acesso em: 10 set. 2016

BHADRAIAH , SADHU VEERA, Creation of Crosslinkable Interphases in Polymer Blends by means of Novel Coupling Agents. Fakult of Mathematik und Naturwissenschaften der Technische Universit Dresden, Alemanha. . Tese de Doutorado. (2004). Disponível: <http://www.qucosa.de/fileadmin/data/qucosa/documents/1177/1095400790218-0309.pdf>. Acesso em: 06 nov. 2016

BRIGANDI, P.; COGEN, J.M.; PEARSON, R. A., Electrically conductive multiphase polymer blend carbon-based composites. **Polymer Engineering & Science**, [S.l.], v. 54, n.1 p. 1–16. 2014. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.23530/abstract>. Acesso em: 06 nov. 2016.

CALCAGNO, C; MARIANI, C.M.; TEIXEIRA,S.R.; MAULER, R.S. The role of the MMT on the morphology and mechanical properties of the PP/PET blends. **Composites Science and Technology**, [S.l.], v. 68, n. 10-11, p. 2193–2200, 2008. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353808000973>. Acesso em: 28 nov. 2016.

CANEVAROLO, S. V. Jr . Técnicas de caraterização de polímeros. São Paulo: Artliber Editora, 2003.

CAO, Y.; ZHANG, J.; FENG,J.; WU,P.. Compatibilization of immiscible polymer blends using graphene oxide sheets. **ACS Nano**, [S.l.], v. 5, n. 7, p. 5920–5927, 2011. Disponível em: < http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn201717a>. Acesso em: 11 abr. 2015.

CHEN, J., SHI, Y., YANG, J., ZHANG, N., HUANG, T., CHEN, C., ZHOU, Z. A simple strategy to achieve very low percolation threshold via the selective distribution of carbon nanotubes at the interface of polymer blends. **Journal of Materials Chemistry**, [S.l.], v.22, p.22398-22404, 2012. Disponível em: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/jm/c2jm34295b#!divAbstract. > Acesso em: 30 mar. 2016.

CHIVRAC F, ANGELLIER-COUSSY H, GUILLARD V, POLLET E, AVÉROUS L. New approach to elaborate exfoliated starch-based nanobiocomposites. **Biomacromolecules**, [S.l.], v. 9, n. 3, p. 896-900, 2008. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/bm7012668>. Acesso em: 6 maio 2016.

CHUA, C. K.; PUMERA, M. Reduction of graphene oxide with substituted borohydrides. **Journal Material Chemistry A**, [S.l.], v. 1, n. 5, p. 1892–1898, 2013. Disponível em: <http://pubs.rsc.org/is/content/articlelanding/2013/ta/c2ta00665k#!divAbstract>. Acesso em: 6 ago 2015.

CHUBB, J. N. A Standard proposed for assessing the electrostatic suitability of materials. **Journal of Electrostatics**, [S.l.], v. 65, n. 9, p. 607–610, ago. 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304388607000198>. Acesso em: 5 jul. 2016.

CORRADINI, E.; LOTTI, C.; MEDEIROS, E. S. D.; CURVELO, A. A. S. Estudo Comparativo de Amidos Termoplásticos Derivados do Milho com Diferentes Teores de Amilose. **Polímeros**, São Carlos-SP, v. 15, n.4, p. 268-273, 2005. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/po/v15n4/a11v15n4.pdf>. Acesso em: 1 jul. 2016.

CORREA, C. A.; YAMAKAWA, R. S.; HAGE JR, E. Determinação de Temperatura de Transição Dúctil-frágil de Plásticos Através de Testes de Impacto Instrumentado. **Polímeros**, São Carlos-SP, p 76-99, 1999. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14281999000100010>. Acesso em: 8 jan. 2017.

CURTIS,H. European Research Media Center. “Recycling carbon nanotube waste into nanocomposite plastic materials for industrial purposes may not be as easy as recycling plastic”. 2013. Disponível em: < http://www.youris.com/Nano/Environment/Revamping_Nanotubes.kl#ixzz2x8rAXFcM>. Acesso em: 8 jan. 2015.

DMYTRÓW, I.; SZCZEPANIK, G.; KRYŻA, K.; MITUNIEWICZ-MAŁEK, A.; LISIECKI, S. Impact of polylactic acid packaging on the organoleptic and physicochemical properties of tvarog during storage. **International Journal of Dairy Technology**, [S.l.] v. 64, n. 4, p. 569-577, 2011. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1471-0307.2011.00700.x/abstract>. Acesso em: 4 jun. 2016.

DREYER, D. R.; RUOFF, R. S.; BIELAWSKI, C. W. From conception to realization: an historial account of graphene and some perspectives for its future. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 49, n. 49, p. 9336–44, 3 dez. 2010. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201003024/abstract>. Acesso em: 7 fev. 2016.

ELIAS, L., FENOUILLOT, F., MAJESTE, J. C., CASSAGNAU, P. Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silica nanoparticles. **Polymer**, [S.l.], n. 20, v.48, p.6029–6040, 2007. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386107007665>. Acesso em: 8 nov. 2016.

ELIAS, L.; FENOUILLOT, F.; MAJESTÉ, J.-C.; MARTIN, G.; CASSAGNAU, P. Migration of nanosilica particles in polymer blends. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, [S.l.], v. 46, n. 18, p. 1976–1983, 2008. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/polb.21534/abstract>. Acesso em: 8 nov. 2016.

ERCEG, M.; KOVAČIĆ, T.; KLARIĆ, I. Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) plasticized with acetyl tributyl citrate. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v. 90, n. 2, p. 313–318, 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391005002569>. Acesso em: 9 dez. 2014.

EUROPEAN BIOPLASTICS. **Frequently Asked Questions on The Use of Agricultural Resources for Bioplastics Production**, 2011, Disponível em: <http://en.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2011/04/FAQ/FAQ_Agri_web.pdf > Acesso em: 07 jul. 2016. Acesso a partir do link *Publications*

FAVIS, B. D; TAGHIZADEH, A.. Carbon nanotubes in blends of polycaprolactone/thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 98, n. 1, p. 189–98, 15 2013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861713004992>. Acesso em: 09 out. 2015.

FANG, Z.; XU, Y.; TONG, L. Effect of clay on the morphology of binary blends of polyamide 6 with high density polyethylene and HDPE-graft-acrylic acid. **Polymer Engineering & Science**, [S.l.], v. 47, n. 5, p. 551–559, 2007. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.20675/abstract>. Acesso em: 13 out. 2016.

FENOUILLOT, F.; CASSAGNAU, P.; MAJESTE, J. Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids: Morphology development in polymer blends. **Polymer**, [S.l.], v. 50, n. 6, p. 1333–1350, mar. 2009. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386108010847>. Acesso em: 9 jul. 2014.

FERNÁNDEZ-MERINO, M. J.; GUARDIA, L.; PAREDES, J. I.; VILLAR-RODIL, S.; SOLÍS-FERNÁNDEZ, P.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D.; Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S.l.], v.114, n.14, p. 6426–6432, 2010. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp100603h> Acesso em: 9 jun. 2016.

FERREIRA, WILLIAN H. ; CARMO, MARWIN M.I.B. ; SILVA, ANA LÚCIA N. ; ANDRADE, CRISTINA T. Effect of structure and viscosity of the components on some properties of starch-rich hybrid blends. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 117, p. 988-995, 2015. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861714010236>. Acesso em 4 jul. 2016.

FERREIRA, W. H.;KHALILI,R.R.; FIGUEIRA, M.J.; ANDRADE, C.T.; Effect of organoclay on blends of individually plasticized thermoplastic starch and polypropylene. **Industrial Crops and Products**, [S.l.] v. 52, p. 38–45, 2014. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669013005682>. Acesso em: 5 set. 2016.

FERREIRA, W.H. Materiais híbridos nanoestruturados de amido termoplástico / poli(ácido lático) / argila organofílica. 2013. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: <http://objdig.ufrj.br/64/teses/793150.pdf>. Acesso em: 5 set. 2016.

FILIPPONE, G.; ROMEO, G.; ACIERNO, D. Role of Interface Rheology in Altering the Onset of Co-Continuity in Nanoparticle-Filled Polymer Blends. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 296, n. 7, p. 658–665, 12, 2011. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/mame.201000343/abstract>. Acesso em: 5 nov. 2015.

FORSSELL, P. M.; MIKKILTI, J. M.; MOATES, G. K.; PARKER, R. Phase and glass transition behaviour , of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures , a model for thermoplastic starch. Carbohydrate Polymers, [S.l.],v. 34, n. 1997, p. 275-282, 1998. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861797001331> Acesso em: 10 mar. 2016.

FU, Z.; WANG,L.; LI.,D.; ZHOU, Y.; ADHIKARI,B. The effect of partial gelatinization of corn starch on its retrogradation. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 97, n. 2, p. 512–7, 12 set. 2013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861713004530>. Acesso em: 1 abr. 2016.

FUKUSHIMA, K. ET AL. ABBATE, C.; TABUANI, D.; GENNARI,M.; CAMINO, M. Biodegradation of poly(lactic acid) and its nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v. 94, n. 10, p. 1646–1655, 2009. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391009002419>. Acesso em: 12 fev. 2016.

GANDINI, A. Polymers from renewable resources: a challenge for the future of macromolecular materials. **Macromolecules**, [S.l.], v. 41, n. 24, p. 9491–9504, 2008. Disponível em: < http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma801735u>. Acesso em: 3 jan. 2016.

GRANTAB, R.; SHENOY, V.B.; RUOFF, R. S. Anomalous Strength Characteristics of Tilt Grain Boundaries in Graphene. **Science**, [S.l.], v. 330, p. 946-948, 2010. Disponível em: <http://science.sciencemag.org/content/330/6006/946>. Acesso em: 20 jan. 2017.

GILJE, S.; HAN, S.; WANG, M.; WANG, K., KANER,R. Chemical route to graphene for device applications. **Nano Letters**, [S.l.], v. 7, n. 11, p. 3394–8, 2007. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl0717715>. Acesso em: 4 jul. 2016.

GIROTTO, E. M.; SANTOS, I.A; Medidas de resistividade elétrica *dc* em sólidos: como efetuá-las corretamente. ***Quimica Nova**,* [S.l.], v. 25, n. 4, 639-647, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000400019>. Acesso em: 18 jan. 2017.

GÖLDEL A, KASALIWAL GR, PÖTSCHKE P, HEINRICH G. The kinetics of CNT transfer between immiscible blend phases during melt mixing. **Polymer**, [S.l.], v. 53, n. 2, p. 411–421, 2012. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386111009633>. Acesso em 12 dez. 2016.

GUBBELS, F., BLACHER, S., VANLATHEM, E., JEROME, R., DELTOUR, R., BROUERS, F., & TEYSSIE, P. Design of Electrical Composites: Determining the Role of the Morphology on the Electrical Properties of Carbon Black Filled Polymer Blends. **Macromolecules**, [S.l.], v.28 n.5, p.1559–1566, 1995. Disponível em: < http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00109a030>. Acesso em 11 nov. 2016.

GUBBELS, F.; JEROME, R. Kinetic and Thermodynamic Control of the Selective Localization of Carbon Black at the Interface of Immiscible Polymer Blends. **Chemistry of Materials**, [S.l.], v. 4756, n. 7, p. 1227–1235, 1998. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm970594d>. Acesso em 13 ago. 2016.

GUINIER, A.; FOURNET, G. **Small-angle scatering of X-ray.** New York, Ed. Wiley, 1955

GORRASI, G.; PANTANI, R.; Effect of PLA grades and morphologies on hydrolytic degradation at composting temperature: Assessment of structural modification and kinetic parameters. **Polymer Degradation and stability**, [S.l.], v. 98, n.5, p.1006-1014, 2013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391013000311>. Acesso em 31 de out. 2016.

HANLEY, H.; MUZNY, C.; BUTLER, B. Surfactant adsorption on a clay mineral: application of radiation scattering. **Langmuir**, [S.l.], v. 7463, n. 26, p. 5276-5282, 1997. Disponível em:< http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la962048p>. Acesso em 18 maio 2016.

HALLEY P. J.; AVÉROUS, L. Starch polymers: From Genetic Engineering to Green Applications. Elsevier, San Diego, CA. 2014 p.1-445. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/book/9780444537300>. Acesso em 20 jan. 2016.

HARRATS, C., OMONOV, T., GROENINCKX, G., MOLDENAERS, P. Phase morphology development and stabilization in polycyclohexylmethacrylate/ polypropylene blends: uncompatibilized and reactively compatibilized blends using two reactive precursors. **Polymer**, [S.l.], v.45, n.24, p.8115–8126, 2004. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386104009644>. Acesso em 4 jul. 2016.

HERNANDEZ, M., SIXOU, B., DUCHET, J., & SAUTEREAU, H. The effect of dispersion state on PMMA–epoxy–clay ternary blends: In situ study and final morphologies. **Polymer**, [S.l.], v. 48, n.14, p. 4075-4086, 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386107004521>. Acesso em 5 jan. 2017.

HONG, J. S., NAMKUNG, H., AHN, K. H., LEE, S. J., KIM, C.. The role of organically modified layered silicate in the breakup and coalescence of droplets in PBT/PE blends. **Polymer**, [S.l.], v.47, n.11, p.3967–3975, 2006. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386106003612>. Acesso em 8 jan 2016

HUANG, C.; GAO, J.; YU, W.; ZHOU, C. Phase Separation of Poly(methyl methacrylate)/Poly(styrene- co -acrylonitrile) Blends with Controlled Distribution of Silica Nanoparticles. **Macromolecules**, [S.l.], v. 45, n. 20, p. 8420–8429, 2012. Disponível em:< http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma301186b>. Acesso em 6 out. 2016.

HUANG, J.-C. Carbon black filled conducting polymers and polymer blends. **Advances in Polymer Technology**, [S.l.], v.21, p.299–313, 2002. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adv.10025/full>. Acesso em 7 dez. 2016.

HUANG, J., MAO, C., ZHU, Y., JIANG, W., & YANG, X. Control of carbon nanotubes at the interface of a co-continuous immiscible polymer blend to fabricate conductive composites with ultralow percolation thresholds. **Carbon**, [S.l.], v.73, p.267–274, 2014. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622314002048>. Acesso em 4 out 2016.

HULLEMAN, S. H. D. ; KALISVAART, M. G. ; JANSSEN, F. H. P. ; FEIL, H. ; VLIEGENTHART, J. F. H. Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticised, compression-moulded potato starches. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 39, p. 351-360, 1999.Disponível em:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861799000247>. Acesso em 25 fev. 2016.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.], v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01539a017>. Acesso em 14 fev 2016.

HUBACKOVA, J. et al. Influence of various starch types on PCL / starch blends anaerobic biodegradation. **Polymer Testing**, [S.l.], v. 32, n. 6, p. 1011–1019, 2013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941813001050>. Acesso em 3 maio 2016.

HUNEAULT, M. A.; LI, H. Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends. **Polymer**, [S.l.], v. 48, n. 1, p. 270-280, 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386106012651> Acesso em: 18 jul. 2014

HUNEAULT, M. A.; LI, H. Preparation and properties of extruded thermoplastic starch/polymer blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126, n. S1, p. E96-E108, 2012. Disponível em: < http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.36724/full>. Acesso em: 18 jul. 2012

HERNANDEZ, M., SIXOU, B., DUCHET, J., & SAUTEREAU, H.. The effect of dispersion state on PMMA–epoxy–clay ternary blends: In situ study and final morphologies. **Polymer**, [S.l.], v. 48, n.14, p. 4075–4086, 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386107004521>. Acesso em 30 jul. 2016

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 17088**: Specifications for compostable plastics. [S.l], 2008. Disponível em <http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=43373>, Acesso em 17 jan. 2017.

JANA, M;SAHA, S. ;PARTHA, P;MURMU, N.C; SRIVASTAVA, S. K; KUILA, T.; LEE, J. H.; Bio-reduction of graphene oxide using drained water from soaked mung beans (Phaseolus aureus L.) and its application as energy storage electrode material. **Materials Science and Engineering: B**, [S.l.], v. 186, p. 33–40, ago. 2014. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510714000646>. Acesso em 8 ago. 2016

JANG, J. Y.; JEONG, H. M.; KIM, B. K. Compatibilizing effect of graphite oxide in graphene/PMMA nanocomposites. **Macromolecular Research**, [S.l.], v. 17, n. 8, p. 626–629, 2009. Disponível em:< http://link.springer.com/article/10.1007/BF03218920>. Acesso em 5 abr. 2016

JÉRÔME, C.; LECOMTE, P. Recent advances in the synthesis of aliphatic polyesters by ring-opening polymerization. **Advanced Drug Delivery Reviews**, [S.l.], v. 60, n. 9, p. 1056 - 1076, 2008. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169409X08000562>. Acesso em 2 jul. 2016

KAELBLE, D. H. Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids. **The Journal of Adhesion**, [S.l.], v.2, p. 66-81, 1970. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/0021846708544582>. Acesso em 6 fev. 2016

KAWAI, T., RAHMAN, N., MATSUBA, G., NISHIDA, K., KANAYA, T., NAKANO, M.,OKAMOTO, H., KAWADA, J., USUKI, A., HONMA, M., NAKAJIMA, K., MATSUDA, M.. Crystallization and Melting Behavior of Poly (l -lactic Acid). **Macromolecules**, [S.l.], v.40 n.26, 9463–9469, 2007. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma047515l>. Acesso em 3 ago. 2016

KELNAR, I. KHUNOVÁ, V.; KOTEK, J.; KAPRÁLKOVÁ, L. Effect of clay treatment on structure and mechanical behavior of elastomer-containing polyamide 6 nanocomposite. **Polymer**, [S.l.], v. 48, n. 18, p. 5332–5339, ago. 2007. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386107006647>. Acesso em 1 ago. 2015

KIM J, COTE LJ, KIM F, YUAN W, SHULL KR, HUANG J. Graphene oxide sheets at interfaces. **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.], v. 132, n. 23, p. 8180–6, 16 jun. 2010. Disponível em: < http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja102777p>. Acesso em 3 dez. 2016

KIM, H.; KOBAYASHI, S.; ABDURRAHIM, M. A.; ZHANG, M. J.; KHUSAINOVA, A.; HILLMYER, M. A.; ABDALA, A. A.; MACOSKO, C. W. Graphene/polyethylene nanocomposites: Effect of polyethylene functionalization and blending methods. **Polymer**, [S.l.], v. 52, n. 8, p. 1837–1846, abr. 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386111001248>. Acesso em 2 ago. 2016

KROUSE, S. A., SCHROCK, R. R., COHEN, R. E. Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactides). **Macromolecules**, [S.l.], v. 20, p. 904-906, 1987. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ma951144e> Acesso em: 8 out. 2012

KUNWAR B, CHENG HN, CHANDRASHEKARAN SR, SHARMA BK. Plastics to fuel: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S.l.], v. 54, p. 421–428, 2016. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115010941>. Acesso em: 4 set. 2016

KUDIN, K. N.; OZBAS,B.; SCHINIEPP, C.H.; PRUD'HOMME, R. K.; AKSAY, I.A.; CAR,R. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. **Nano Letters**, [S.l.], v. 8, n. 1, p. 36–41, 2008. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl071822y>. Acesso em 8 nov. 2016

KUILLA, T. BHADRA, S.; YAO, D. Recent advances in graphene based polymer composites. **Progress in Polymer Science**, [S.l.], v. 35, n. 11, p. 1350-1375, 2010. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670010000699>. Acesso em 9 jul. 2016.

LI, M.; JEONG, Y. G. Poly(ethylene terephthalate)/exfoliated graphite nanocomposites with improved thermal stability, mechanical and electrical properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S.l.], v. 42, n. 5, p. 560-566, 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X11000388>. Acesso em: 2 jan. 2016.

LI, R.; LIU, C.; MA, J. Studies on the properties of graphene oxide-reinforced starch biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 84, n. 1, p. 631–637, 2011. Disponível em:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014486171001027>. Acesso em: 4 jan 2014.

LI, W; CHEN L.; CHAN M.; TIAN X.; YANG, C.; LV, H.; QIAN, X.. A facile method to produce graphene oxide-g-poly(L-lactic acid) as an promising reinforcement for PLLA nanocomposites. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 237, p. 291–299, 2014. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894713013521>. Acesso em: 5 jan 2016

LI, Y., SHIMIZU, H. Co-continuous Polyamide 6 (PA6)/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) Nanocomposites. **Macromolecular Rapid Communications**, [S.l.], v.26, 710–715, 2005. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/marc.200400654/abstract>. Acesso em: 4 ago. 2016.

LIEBSCHER, M; BLAIS, M.; POTSCHKE, P.; HEINRICH,G.. A morphological study on the dispersion and selective localization behavior of graphene nanoplatelets in immiscible polymer blends of PC and SAN. **Polymer**, [S.l.], v.54, n. 21, p. 5875–5882, 2013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386113007490>. Acesso em: 1 jul. 2015

LI, D.; NEUMANN, A. W.. Contact Angles on Hydrophobic Solid Surfaces and Their Interpretation. **Journal of Colloid Interface Science**, [S.l.], v.148, n.1, p. 190-200, 1992. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979792901278>. Acesso em: 2 ago. 2016.

LIN,Y.; CAO, Y.; JANG, J.; SHU, C.; WEBB, C.; PAN, W.The synthesis and characterization of graphene oxides based on a modified approach. **Journal of Thermal Analisys and Calorimetry**, [S.l.], v.116, p.1249–1255, 2014. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10973-013-3545-x>. Acesso em: 7 out. 2016

LIPATOV, Y. Phase Separation in Filled Polymer Blends. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, [S.l.], v. 45, n. 5, p. 871–888, 1 out. 2006. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15583720600824615>. Acesso em: 1 jul. 2015.

LIPATOV, Y.; SHIFRIN, V.; VASILENKO, O. J. The correlation of the thermodynamic and adhesion properties of filled binary polymer blends. **Polymer Science U.S.S.R.**, [S.l.], v. 27, n. 11, p. 2314–2319, 1985. Dispoível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032395085904551>. Acesso em: 6 maio 2015

LIPATOV, Y. Polymer blends and interpenetrating polymer networks at the interface with solids, [S.l.], **Progress in Polymer Science** v. 27,n.9, p.1721–1801, 2002. Disponível: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670002000217>. Acesso em: 2 jul. 2015.

LJUNGBERG, N.; WESSL, N, B. The effects of plasticizers on the dynamic mechanical and thermal properties of poly(lactic acid). **Journal of Applied Polymer** Science, [S.l.], v. 86, n.5, p. 1227-1234. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.11077/abstract>. Acesso em: 3 maio 2016.

LU, D. R. Starch-based completely biodegradable polymer materials. **eXPRESS Polymer Letters**, [S.l.], v. 3, n. 6, p. 366-375, 2009. Disponível em: <http://www.expresspolymlett.com/letolt.php?file=EPL-0000946&mi=cc> Acesso em: 27 abr. 2012

LUCKACHAN, G. E.; PILLAI, C. K. S. Biodegradable polymers - A review on recent trends and emerging perspectives. **Journal of Polymers and the Environment**, [S.l.], v. 19, n. 3, p. 637-676, 2011 Disponível em:. <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10924-011-0317-1> Acesso em: 9 jul. 2016

LUNA, M. S.; FILIPPONE, G. Effects of Nanoparticles on the Morphology of Immiscible Polymer Blends - Challenges and Opportunities. **European Polymer Journal**, [S.l.], v.79, p. 198–218, 2016.Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305716300805>. Acesso em 8 ago. 2016

MA, T.; CHANG, P.; ZHENG,P.; MA, X.The composites based on plasticized starch and graphene oxide/reduced graphene oxide. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 94, n. 1, p. 63–70, 15 abr. 2013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861713000118>. Acesso em 4 maio 2016.

MACOSKO, C. W., LYU, S., JONES, T. D., BATES, F. S. Role of Block Copolymers on Suppression of Droplet Coalescence. **Macromolecules**, [S.l.], v.35, p.7845–7855, 2002 Disponível em: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma020754t. Acesso em 30 jul. 2016.

MAGALHÃES, N. F.; ANDRADE, C. T. Thermoplastic corn starch/clay hybrids: Effect of clay type and content on physical properties. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 75, n. 4, p. 712–718, fev. 2009. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861708004359>. Acesso em: 4 jul. 2016

MAGALHÃES, N. F., DAHMOUCHE, K., LOPES, G. K., & ANDRADE, C. T. Using an organically-modified montmorillonite to compatibilize a biodegradable blend. **Applied Clay Science**, [S.l.], v.72, p.1–8, 2013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131713000021>. Acesso em 2 jul. 2016

MAO,C.; ZHU, Y.; JIANG, W., Design of Electrical Conductive Composites: Tuning the Morphology to Improve the Electrical Properties of Graphene Filled Immiscible Polymer Blends. **Applied Material Interfaces**, [S.l.], v.4, n.10, p.5281−52, 2012. Dispoível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am301230q>. Acesso em 2 jan. 2016.

MARCANO, D. C.; KOSYNKIN, D.; BERLIN, J. M.; SINITSKII, A.; SUN, Z.; SLESAREV, A.; ALEMANY, L. B.; LU, W.; TOUR, J. M. Improved synthesis of graphene oxide. **ACS Nano**, [S.l.], v. 4, n. 8, p. 4806–14, 24 ago. 2010. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn1006368>. Acesso em: 1 jul. 2015.

MARTINS, C. R.; DE PAOLI, M.-A. Antistatic thermoplastic blend of polyaniline and polystyrene prepared in a double-screw extruder. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 41, n. 12, p. 2867–2873, dez. 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305705002661>. Acesso em: 3 jan. 2016.

MCALLISTER, M. J.; LI, J.; ADAMSON, D. H.; SCHNIEPP, H.C.; ABDALA, A.; LIU, J.; HERRERA-ALONSO, M.; MILIUS, D.; CAR, R.; PRUD'HOMME, R. K. AKSAY, I.A.; Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. **Chemistry of Materials**, [S.l.], v. 19, n. 18, p. 4396–4404, set. 2007. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm0630800>. Acesso em: 30 set. 2016

MEI, X., OUYANG, J. Ultrasonication-assisted ultrafast reduction of graphene oxide by zinc powder at room temperature. **Carbon**, [S.l.], v.49, n.15, p.5389-5397, 2011. Disponível em:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000862231100666X>. Acesso em: 30 out. 2016.

MILANI, M. A.; GONZÁLEZ, D.; QUIJADA, R.; BASSO, N.S; CERRADA, M. L.; AZAMBUJA, D.S.; GALLAND, G. B.; Polypropylene/graphene nanosheet nanocomposites by in situ polymerization: Synthesis, characterization and fundamental properties. **Composites Science and Technology**,[S.l.], v. 84, p. 1–7, jul. 2013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353813001826>. Acesso em: 10 out. 2016.

MITTAL, G. DHAND, V.; RHEE, K.Y.; PARK, S.; LEE, W.R. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S.l.], v.21, p. 11-25, 2015. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X14001762>. Acesso em 23 maio 2016.

MYERS, A.M.; MORELL, M. K.; JAMES, M. G.; BALL, S. G.; Recent Progress toward Understanding Biosynthesis of the Amylopectin Crystal. **Plant Physiology**, [S.l.], v. 122, n.4, p. 989–997, 2000 Disponível em:. <http://www.plantphysiol.org/content/122/4/989.full.pdf+html> Acesso em: 6 jul. 2016

NAIR, L. S.; LAURENCIN, C. T. Biodegradable polymers as biomaterials. **Progress in Polymer Science**,[S.l.], v. 32, n. 8-9, p. 762-798, 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670007000664>. Acesso em: 3 jun. 2016.

NAMPOOTHIRI, K. M.; NAIR, N. R.; JOHN, R. P. Bioresource technology an overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. **Bioresource Technology**, [S.l.], v. 101, n. 22, p. 8493-8501, 2010. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410009508> Acesso em: 9 jan. 2016.

NESTEROV, A.; LIPATOV, Y. . Compatibilizing effect of a filler in binary polymer mixtures. **Polymer**,[S.l.], v. 40, n. 5, p. 1347–1349, 1999. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386198002778>. Acesso em: 30 ut. 2016.

NEPPALLI, R. CAUSIN, V.; MAREGA, C.; MODESTI, M.; ADHIKARI, R.; SCHOLTYSSEK, S.; RAY, S.; MARIGO, A. The effect of different clays on the structure, morphology and degradation behavior of poly(lactic acid). **Applied Clay Science**, [S.l.], v. 87, p. 278–284, 2014. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131713003980>. Acesso em: 8 nov. 2016.

NIKONENKO,N,, BUSLOV,D., SUSHKO, N., ZHBANKOV, R. Investigation of Stretching Vibrations of Glycosidic Linkages in Disaccharides and Polysaccarides with Use of IR Spectra Deconvolution. **Biopolymers (Biospectroscopy)**, [S.l.], v. 57, p. 257–262, 2000. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1097-0282(2000)57:4%3C257::AID-BIP7%3E3.0.CO;2-3/full>. Acesso em: 4 nov. 2016.

NUONA A, LI X, ZHU X, XIAO Y, CHE J. Starch / polylactide sustainable composites : Interface tailoring with graphene oxide. ***Composites Part A***, [S.l.], v. 69, p. 247–254, 2015. Disponível em:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X14003765>. Acesso em: 5 out. 2016.

NOWAK, B., PAJĄK, J., DROZD-BRATKOWICZ, M., RYMARZ, G. Microorganisms participating in the biodegradation of modified polyethylene films in different soils under laboratory conditions. **International Biodeterioration & Biodegradation**, [S.l.], v.*65*, n.6, p.757–767, 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0964830511000990>. Acesso em: 7 dez 2015.

OWENS, D. K.; WENDT R. *C.* Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 13, n.8, p. 1741-1747, 1969. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.1969.070130815/full>. Acesso em: 30 set. 2016.

OUNAIES, Z.; PARK, C.; WISE, K.E.; SIOCH, E.J.; HARRISON, J.S. Electrical properties of single wall carbon nanotube reinforced polyimide composites. **Composites Science and Technology**, [S.l.], n.11, v. 63, p. 1637–1646, 2003. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353803000678>. Acesso em: 30 out. 2016.

PAREDES, J. I. VILLAR-RODIL, S.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J M D. Graphene oxide dispersions in organic solvents. **Langmuir**, [S.l.], v. 24, n. 19, p. 10560–4, 7, 2008. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la801744a>. Acesso em: 3 jan 2016.

PAN Y, YU Z, OU Y, HU G. A New Process of Fabricating Electrically Conducting Nylon 6 / Graphite Nanocomposites via Intercalation. **Journal of Polymer Science**, [S.l.], v.38, n.12, p. 1626–1633, 2000. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1099-0488(20000615)38:12%3C1626::AID-POLB80%3E3.0.CO;2-R/full>. Acesso em: 3 jan 2016.

PERRY, P.; DONALD, A. The role of plasticization in starch granule assembly. **Biomacromolecules**, [S.l.], v. 83, n.1, p.424-432, 2000. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bm0055145>. Acesso em: 9 jul. 2016.

PERROZZI, F., CROCE, S., TREOSSI, E., PALERMO, V., SANTUCCI, S., FIORAVANTI, G., OTTAVIANO, L. Reduction dependent wetting properties of graphene oxide. **Carbon**, [S.l.], v.77, p.473-480, 2014. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622314004928>. Acesso em: 30 set. 2016.

PINTO J.C. **Impactos ambientais causados pelos plásticos.** 2. Ed. Rio de Janeiro: E-apers, 2012.

PLASTIVIDA. Monitoramento dos índices de reciclagem mecânica de plásticos no brasil. Disponível em: <http://www.plastivida.org.br/images/temas/Apresentacao_IRMP_2012.pdf>. Acesso em 11 jun. 2016.

PÖTSCHKE, P., PAUL, D. R.. Formation of co-continuous structures in melt-mixed immiscible polymer blends. **Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews** v.43, p.87–141, 2003. Disponível em: < http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/MC-120018022>. Acesso em 20 set. 2016.

POROD, G. **General theory in small angle scattering**. London: Academic Press, 1982

QI, X., DONG, P., LIU, Z., LIU, T., & FU, Q. Selective localization of multi-walled carbon nanotubes in bi-component biodegradable polyester blend for rapid electroactive shape memory performance. **Composites Science and Technology**,[S.l.], v.125, p.38–46, 2016. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353816300239>. Acesso em 30 out. 2016

RODRIGUES, A.; EMEJE, M. Recent applications of starch derivatives in nanodrug delivery. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 87, n. 2, p. 987-994, 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861711008277> 12 out. 2012

RAY, S., POULIOT, S.; BOUSMINA, M.; UTRACKI, L. Role of organically modified layered silicate as an active interfacial modifier in immiscible polystyrene/polypropylene blends. **Polymer**, [S.l.], v. 45, n. 25, p. 8403–8413, 2004. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386104009784>. Acesso em: 14 dez. 2015

RAY, S.; BOUSMINA, M. Compatibilization Efficiency of Organoclay in an Immiscible Polycarbonate/Poly(methyl methacrylate) Blend. **Macromolecular Rapid Communications**, , [S.l.], v. 26, n. 6, p. 450–455, 2005. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/marc.200400586/abstract >. Acesso em: 14 dez. 2015

RAY, S. S.; YAMADA, K.; OKAMOTO, M. New polylactide/layered silicate nanocomposites. 5. Designing of materials with desired properties. **Polymer**, [S.l.], v. 44, n. 21, p. 6633-6646, 2003. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003238610300781X >. Acesso em: 14 dez. 2015

SAINI, P.; SHARMA, R.; AKODIA,S.. Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Coated Polyamide Fabrics for Antistatic and Electrostatic Charge Dissipation. **World Journal of Textile Engineering and Technology***, v.*2*, p.*1-5, 2016. Disponível em: <http://www.synchropublisher.com/jms/index.php/wjtet/article/view/95>. Acesso em: 4 jan 2016.

SANDHU, K.; SINGH, N. Some properties of corn starches II: Physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel textural properties. **Food Chemistry**, [S.l.], v. 101, n. 4, p. 1499-1507, 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814606003074> Acesso em: 8 jul. 2016

SARASUA, J. R.; ARRAIZA, A. L.; BALERDI, P.; MAIZA, I. Crystallinity and mechanical properties of optically pure polylactides and their blends. **Polymer Engineering & Science**, [S.l.], v. 45, n. 5, p. 745-753, 2005. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.20331/pdf> Acesso em: 4 jun. 2016

SCHNIEPP, H. C; LI, J.; MCALLISTER, M.; SAI, H.; HERRERA-ALONSO, M.; ADAMSON, D. H.; PRUD'HOMME, R. K.; CAR, R.; SAVILLE, D.; AKSAY, I. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. **The Journal of Physical Chemistry. B**, [S.l.], v. 110, n. 17, p. 8535–8539, 2006. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp060936f>. Acesso em: 29 jun. 2016.

SCHWACH, E.; SIX, J.-L.; AVÉROUS, L. Biodegradable Blends Based on Starch and Poly(Lactic Acid): Comparison of Different Strategies and Estimate of Compatibilization. **Journal of Polymers and the Environment**, [S.l.], v. 16, n. 4, p. 286-297, 2008. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10924-008-0107-6>. Acesso em: 9 maio 2016.

SHEN, J.; HU, Y.; SHI, M.; LU, X.; QIN, C.; LI, C.; YE, M.; Fast and Facile Preparation of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Nanoplatelets. **Chemistry of Materials**, [S.l.], v. 21, n. 15, p. 3514–3520, 11 ago. 2009. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm901247t >. Acesso em: 19 abr. 2016.

SHEN, Y.; JING, T.; REN, W.; ZHANG, J.; JIANG, Z.; YU, Z.; Dasari, A. Chemical and thermal reduction of graphene oxide and its electrically conductive polylactic acid nanocomposites. **Composites Science and Technology**, [S.l.], v. 72, n. 12, p. 1430–1435, jul. 2012. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353812002059 >. Acesso em: 8 abr. 2016.

SILVA, A. A.; DAHMOUCHE, K.; SOARES, B. G. Nanostructure and dynamic mechanical properties of silane-functionalized montmorillonite/epoxy nanocomposites. **Applied Clay Science**, [S.l.], v. 54, n. 2, p. 151-158, 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131711002924>. Acesso em: 8 abr. 2016.

SOARES, B.G.; TOUCHALEAUME, F.; CALHEIROS, L. F.; BARRA, G.M.O. Effect of double percolation on the electrical properties and electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon-black-loaded polystyrene/ethylene vinyl acetate copolymer blends. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 133, n.7, p. 1-10, 2016. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.43013/full>. Acesso em: 13 jan. 2017.

SHAH, A. A.; HASAN, F.; HAMEED, A.; AHMED, S. Biological degradation of plastics: a comprehensive review. **Biotechnology Advances**, [S.l.], v. 26, n. 3, p. 246-65, 2008. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0734975008000141>. Acesso em: 2 jun. 2016.

SHRESTHA, K., NG, C. S., LOPEZ-RUBIO, A., BLAZEK, J., GILBERT, E. P., GIDLEY, M. J. Enzyme resistance and structural organization in extruded high amylose maize starch. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v.80, n.3, p. 699–710. 2010. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861709006985>. Acesso em 2 jun. 2016.

SHAHIL, K. M. F.; BALANDIN, A. A. Graphene-multilayer graphene nanocomposites as highly efficient thermal interface materials. **Nano Letters**, [S.l.], v. 12, n. 2, p. 861–7, 8 fev. 2012. Disponível em:<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl203906r>. Acesso em: 2 jun. 2016.

SHAW, D. J., **Introdução à Química de Colóides e Superfícies**. São Paulo: Edgard Blucher/Edusp, 1975.

SOLDANO, C.; MAHMOOD, A.; DUJARDIN, E. Production, properties and potential of graphene. **Carbon**, [S.l.], v. 48, n. 8, p. 2127–2150, 2010. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622310000928>. Acesso em: 12 jun. 2016.

SOLOMONS, T. W. G. **Quimica Orgânica**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

SONG, P; CAO, Z.; CAI, Y.; ZHAO, L.; FANG, Z.; FU, S. Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties. **Polymer**, [S.l.], v. 52, n. 18, p. 4001–4010, ago. 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386111005349>. Acesso em: 21 ago. 2016.

SONG, W.-L.; VECA, L. M.; KONG, C.Y.; GHOSE, S.; CONNELL, J.W.; WANG, P.; CAO, L.; LIN, Y.; MEZIANI, M. J.; QIAN, H.; LECROY, G.E.; SUN, Y. Polymeric nanocomposites with graphene sheets – Materials and device for superior thermal transport properties. **Polymer**, [S.l.], v. 53, n. 18, p. 3910–3916, ago. 2012. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386112005757>. Acesso em: 3 set. 2016.

SHOGREN, R. L. Effect of moisture content on the melting and subsequent physical aging of cornstarch. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 19, n. 2, p. 83-90, 1992. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0144861792901179>. Acesso em: 1 dez. 2016.

SIRACUSA, V.; ROCCULI, P.; ROMANI, S.; ROSA, M. D. Biodegradable polymers for food packaging: a review. **Trends in Food Science & Technology**, [S.l.], v. 19, n. 12, p. 634-643, 2008 Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224408002185>. Acesso em: 1 dez. 2016.

STANKOVICH, S. DIKIN, D.; DOMMETT, G.H.; KOHLHAAS, K. M.; ZIMNEY, E.J.; STACH, E.; PINER, R.; NGUYEN, S.; RUOFF, R. S. Graphene-based composite materials. **Nature**, [S.l.], v. 442, n. 7100, p. 282–6, 2006 . Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/09242244>. Acesso em: 21 ago. 2016.

STANKOVICH, S.; DIKIN, D; PINER, R.; KOHLHAAS, K; KLEINHAMMES, A.; JIA, Y.; WU, Y.; NGUYEN, S.; RUOFF, R.S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, [S.l.], v. 45, n. 7, p. 1558–1565, 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622307000917>. Acesso em: 21 ago. 2016.

SU, C.; XU, Y.; ZHANG, W.; ZHAO, J.; LIU, A.; TANG, X.; TSAI, C.; HUANG, Y.; LI, L.;. Highly efficient restoration of graphitic structure in graphene oxide using alcohol vapors. **ACS Nano**, [S.l.], v. 4, n. 9, p. 5285–92, 2010. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn101691m >. Acesso em: 11 ago. 2016.

STROM,G; FREDRIKSSON, M.; STENIUS, P.; Contact Angles, Work of Adhesion, and Interfacial Tensions at a Dissolving Hydrocarbon Surface. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.l.], v. 119, n.2, p. 352-361, 1987. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979787902803>. Acesso em: 11 ago. 2016.

SUMITA, M., SAKATA, K., ASAI, S., MIYASAKA, K., NAKAGAWA, H. Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black. **Polymer bulletin**, [S.l.], v.271, p.265–271, 1991. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007/BF00310802>. Acesso em: 11 ago. 2016.

SUNDARARAJ, U., MACOSKO, C. Drop breakup and coalescence in polymer blends: the effects of concentration and compatibilization. **Macromolecules**, [S.l.], v.28, n.8, p.2647–2657, 1995. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00112a009>. Acesso em: 11 ago. 2016.

TAO, F., NYSTEN, B., BAUDOUIN, A.-C., THOMASSIN, J.-M., VULUGA, D., DETREMBLEUR, C., & BAILLY, C. Influence of nanoparticle–polymer interactions on the apparent migration behaviour of carbon nanotubes in an immiscible polymer blend. **Polymer**, [S.l.], v.52, n.21, p.4798–4805, 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386111007038>. Acesso em: 19 ago. 2016

TERRONES ,M.; MARTÍN, O.;GONZÁLEZ,M.;POZUELO, J.; SERRANO, B.; CABANELAS, J. C.; VEGA-DÍAZ, S. M.; BASELGA, J.; Interphases in Graphene Polymer-based Nanocomposites: Achievements and Challenges, **Advanced Materials**, [S.l.], v. *23*, p.5302–5310, 2011. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201102036/abstract>. Acesso em: 2 mar. 2016

THOMPSON RC, SWAN SH, MOORE CJ, SAAL FS.. Our plastic age. **Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences**, [S.l.], v. 364, p. 1973–1976, 2009. Disponível em: <http://rstb.royalsocietypublishing.org/content/364/1526/1973.short>. Acesso em: 7 jan. 2016

TIWARI, R. R.; PAUL, D. R. Effect of organoclay on the morphology, phase stability and mechanical properties of polypropylene/polystyrene blends. **Polymer**, [S.l.], v. 52, n. 4, p. 1141–1154, fev. 2011. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386111000279>. Acesso em: 7 jan. 2016

THONGRUANG, W.; BALIK, C. M.; SPONTAK, R. J. Volume-exclusion effects in polyethylene blends filled with carbon black, graphite, or carbon fiber. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, [S.l.], v.40, n.10, p.1013–1025, 2002. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/polb.10157/abstract >. Acesso em: 12 abr. 2016

TRAN, D. N. H., KABIRI, S., & LOSIC, D. A green approach for the reduction of graphene oxide nanosheets using non-aromatic amino acids. **Carbon**, [S.l.], v.76, p.193–202, 2014. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622314003996>. Acesso em:4 abr. 2016

TUNG, V.; ALLEN, M. YANG, Y.; KANER, R.B.. High-throughput solution processing of large-scale graphene. **Nature Nanotechnology**, [S.l.], v. 4, November 2008, p. 25–29, 2009. Disponível em: <http://www.nature.com/nnano/journal/v4/n1/full/nnano.2008.329.html>. Acesso em: 4 abr. 2016

UTRACKI, L.. Compatibilization of polymer blends. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, [S.l.], v.80, p.1008–1016, 2002. Disponível em: < http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cjce.5450800601/abstract>. Acesso em: 4 abr. 2016

VAN SOEST, J. J. G. ; BENES, K. ; DE WIT, D. ; VLIEGENTHART, J. F. G. The influence of starch molecular mass on the properties of extruded thermoplastic starch. **Polymer**, [S.l.], v. 37, n.16, p. 3543-3552, 1996a. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386196001656>. Acesso em: 1 maio. 2016

VAN SOEST, J. J. G., HULLEMAN, S. H. D., DE WIT, D., & VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch bioplastics. I**ndustrial Crops and Products**, [S.l.], v.5, n.1, p.11–22, 1996b. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0926669095000488 >. Acesso em: 1 maio 2016

VAN SOEST, J. J. G. VAN; BORGER, D. B. Structure and properties of compression-molded thermoplastic starch materials from normal and high-amylose maize starches. **Journal of applied polymer science**, [S.l.], v. 64, n. 4, p. 631-644, 1997. Disponível em: < http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1097-4628(19970425)64:4%3C631::AID-APP2%3E3.0.CO;2-O/abstract>. Acesso em: 1 maio 2016

VEENSTRA, H., VERKOOIJEN, P., LENT, B. VAN. On the mechanical properties of co-continuous polymer blends: experimental and modelling. **Polymer**, [S.l.], v.41, n.5, p.1817–1826, 2010. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386199003377>. Acesso em: 24 jun. 2016

VERMEYLEN, R.; DERYCKE, V.; DELCOUR, J. A.; GODERIS, B,; REYNAERS, H.; KOCH, M. H.J.Gelatinization of starch in excess water: beyond the melting of lamellar crystallites. A combined wide- and small-angle X-ray scattering study. **Biomacromolecules**, [S.l.], v. 7, n. 9, p. 2624-30, 2006. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bm060252d> Acesso em: 15 jun. 2016.

VO, H. T.; SHEKHIREV, M.; KUNKEL, D. ORANGE, F.; GUINEL, M. J-F.; ENDERS, A. SINITSKII, A.; Bottom-up solution synthesis of narrow nitrogen-doped graphene nanoribbons. **Chemical. Communications**, [S.l.], v. 50, p.4172—4174, 2014. Disponível em: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2014/cc/c4cc00885e> Acesso em: 15 jan. 2017.

WANG, N.; YU, J.; MA, X. Preparation and characterization of thermoplastic starch / PLA blends by one-step reactive extrusion. **Polymer International**, [S.l.], v. 1447, n. December 2006, p. 1440-1447, 2007. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pi.2302/full > Acesso em:15 jun. 2016.

WANG, H.; QIU, Z. Crystallization behaviors of biodegradable poly(l-lactic acid)/graphene oxide nanocomposites from the amorphous state. **Thermochimica Acta**, [S.l.], v. 526, n. 1-2, p. 229–236, 2011. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603111005053> Acesso em:15 jun. 2016.

WANG,S.; ZHANG,Y., ABIDI N.; CABRALES,L. Wettability and surface free energy of graphene films. **Langmuir**, [S.l.], v.18, n.25, p 11078-11081, 2009. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la901402f > Acesso em:15 jun. 2016.

WENG, W.; JIN Y.; MENG, Q.; WANG, L.;ZHANG M. WANG, Y.; Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-coterephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. **Polymer Testing**, [S.l.], v.32, n.5, p. 918–926, 2013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941813000962> Acesso em: 6 jan. 2017.

WILLEMSE, R., SPEIJER, A., LANGERRAR, A., BOER, A. P. Tensile moduli of co-continuous polymer blends. **Polymer**, [S.l.], v.40, p.6645–6650, 1999. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003238619800874X> Acesso em: 6 jan. 2017.

WOOTTHIKANOKKHAN, J.; KASEMWANANIMIT, P.; SOMBATSOMPOP, N.; KOSITCHAIYONG, A.; ISARANKURA, S. A.; KAABBUATHONG, N. Preparation of Modified Starch-Grafted Poly(lactic acid) and a Study on Compatibilizing Efficacy of the Copolymers in Poly(lactic acid)/Thermoplastic Starch Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 126, p. E388–E395, 2012. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.36896/abstract> Acesso em: 6 jan. 2017.

WU, S., Interfacial and Surface Tensions of Polymers**, Journal of Macromolecular Science, Part C**, [S.l.], v. 1, p.1-73, 1974. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15321797408080004> Acesso em: 1 nov. 2017.

WU, D., ZHANG, Y., ZHANG, M., & YU, W. Selective localization of multiwalled carbon nanotubes in poly(epsilon-caprolactone)/polylactide blend. **Biomacromolecules**, [S.l.], v.10, n.2, p.417–24, 2009. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bm801183f> Acesso em: 30 out. 2016.

XU, C.; YUAN, R.; WANG, X. Selective reduction of graphene oxide. **New Carbon Materials**, [S.l.], v. 29, n. 1, p. 61–66, 2014. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1872580514601268> Acesso em: 10 out. 2016.

YANG, X.; FINNE-WISTRAND, A.; HAKKARAINEN, M. Improved dispersion of grafted starch granules leads to lower water resistance for starch-g-PLA / PLA composites. **Composites Science and Technology**, [S.l.], v. 86, p. 149–156, 2013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026635381300287X > Acesso em: 12 jan. 2016.

YOKESAHACHART, C.; YOKSAN, R. Effect of amphiphilic molecules on characteristics and tensile properties of thermoplastic starch and its blends with poly(lactic acid). **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 83, n. 1, p. 22-31, 2011. . Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861710005540>. Acesso em: 12 jan. 2016.

YU, L.; CHRISTIE, G. Microstructure and mechanical properties of orientated thermoplastic starches. **Journal of Materials Science**, [S.l.], v. 40, n. 1, p. 111-116, 2005. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10853-005-5694-1?LI=true> Acesso em: 2 maio 2016.

ZENG, J.-B.; LI, K.-A.; DU, A.-K. Compatibilization strategies in poly(lactic acid)-based blends. **RSC Advances**, [S.l.], v. 5, n. 41, p. 32546–32565, 2015 Disponível em: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c5ra01655j#!divAbstract> Acesso em: 4 abr 2016

ZHANG, J.-F.; SUN, X. Mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)/starch blends with dioctyl maleate. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 94, n. 4, p. 1697–1704, 2004. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.21078/abstract> Acesso em: 21 abr 2016

ZHANG, J., YANG, H., SHEN, G., CHENG, P., ZHANG, J., & GUO, S. Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. **Chemical Communications**, [S.l.], v. 46 n.7, 1112–4, 2010. Disponível em: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2010/cc/b917705a#!divAbstract> Acesso em: 21 abr 2016

ZHANG, Y.; DAI, K.; TANG, J.; JI, X.; LI, Z. Anisotropically conductive polymer composites with a selective distribution of carbon black in an in situ microfibrillar reinforced blend. **Materials Letters**, [S.l.], v. 64, p. 1430–1432, 2010. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X10002429> Acesso em: 31 out 2016

ZHAO, X.; ZHANG, Q.; CHEN, D.. Enhanced Mechanical Properties of Graphene-Based Poly(vinyl alcohol) Composites. **Macromolecules**, [S.l.], v. 43, n. 5, p. 2357-2363, 2010. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma902862u>. Acesso em: 31 out 2016

ZHOU, S., BONGIORNO, A., Origin of the chemical and kinetic stability ofgraphene oxide. **Scientific Reports**, [S.l.], v.3, n.2484, p 1-7, 2013. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/srep02484 > Acesso em: 6 jun. 2016

ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J.; POTTS, J. R.; RUOFF, R. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. **Advanced materials**, [S.l.], v. 22, n. 35, p. 3906–24, 2010. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201001068/abstract> Acesso em: 31 out 2016.

ZHU, Y.; JAMES, D. K.; TOUR, J. M. New routes to graphene, graphene oxide and their related applications. **Advanced Materials**, [S.l.], v. 24, n. 36, p. 4924–4955, 2012. Disponível em: http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201202321/abstract> Acesso em: 3 ago. 2016

ZHU C, GUO S, FANG Y, DONG S. Reducing sugar: new functional molecules for the green synthesis of graphene nanosheets. **ACS Nano**, [S.l.], (4):2429–3, 2010. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn1002387 > Acesso em: 02 dez 2015.

APENDICE A – PRODUÇÃO CIENTÍFICA DO DOUTORADO

FERREIRA, WILLIAN H; ANDRADE, C. T.. Characterization of glycerol-plasticized starch and graphene oxide extruded hybrids. **Industrial Crops and Products**, [S.l.], v. 77, p. 684-690, 2015. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669015304179> Acesso em: 02 fev. 2017.

FERREIRA, WILLIAN H.; DAHMOUCHE, K.; ANDRADE, C. T. Dispersing reduced graphene oxide into thermoplastic starch and poly(lactic acid) blends: Structural, morphological, mechanical and electrical properties. **Carbohydrate polymers**, [S.l.]. No prelo

GONCALVES, R. P.; FERREIRA, WILLIAN H.; GOUVEA, R. F. ; ANDRADE, C. T. Effect of chitosan on the properties of electrospun fibers from mixed poly(vinyl alcohol)/chitosan solutions. **Materials Research**, São Carlos – SP, 2017. No prelo

FERREIRA, WILLIAN H.; DAHMOUCHE, K.; ANDRADE, C. T. Extruded biocomposites based on starch and graphene oxide. In: European Polymer Federation Congress, **Anais...** Lyon (France), 2017.

FERREIRA, WILLIAN H.; ANDRADE, C. T. Poly(lactic acid)/ thermoplastic starch/ reduced graphene oxide composites. In: Fifth International Conference on Natural Polymers, Bio-Polymers, Bio-Materials, their Composites, Nanocomposites, Blends, IPNs, Polyelectrolytes and Gels: Macro to Nano Scales (ICNP), **Anais...** Rio de Janeiro, 2017.

FERREIRA, W. H.; ANDRADE, C. T. Reduced graphene oxide as a compatibilizer for starch/poly(lactic acid) biodegradable blends. In: XIV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), **Anais...** Rio de Janeiro, 2016.

FERREIRA, W. H.; ANDRADE, C. T.; SILVA NETTO, J. G.. The role of graphene oxide on the biodegradability of thermoplastic starch. In: XV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), **Anais...** Rio de Janeiro, 2016.

SILVA NETTO, J. G.; FERREIRA, W. H.; ANDRADE, C. T.. Síntese e caracterização do óxido de grafeno e do óxido de grafeno reduzido. In: 7ª Semana de Integração acadêmica da UFRJ, **Anais...** Rio de Janeiro, 2016.

SILVA NETTO, J. G.; FERREIRA, W. H.; ANDRADE, C. T.. *Envelhecimento de híbridos de amido termoplástico / óxido de grafeno.* 6ª Semana de Integração acadêmica da UFRJ, **Anais...** Rio de Janeiro, 2016.

SILVA, D.S.; FERREIRA, W. H.; ANDRADE, C. T.. Biocompósitos de amido termoplástico/óxido de grafeno. 2015. 5ª Semana de Integração acadêmica da UFRJ, **Anais...** Rio de Janeiro, 2015.

SILVA, M. V.M.D.; FERREIRA, W. H.; ANDRADE, C. T.. Síntese de óxido de grafite para produção de dispersões de óxido de grafeno. 5ª Semana de Integração acadêmica da UFRJ, **Anais...** Rio de Janeiro, 2015.

FERREIRA, WILLIAN H.; DAHMOUCHE, K.; ANDRADE, C. T.. Effect of organoclay dispersion on starch/poly(acid lactic) hybrid blends. *2nd International Conference on Bio-Based Polymers and Composites* – Hungria, **Anais...** Rio de Janeiro, 2014

MARQUES, A. P. S. ; FERREIRA, W. H. ; AZERO, E.G ; SILVA, G. H. ; TORRES, A. G.; ANDRADE, C. T. . Use of polysaccharides to stabilize baru oil microemulsions. Chem Rio Symposium. **Anais...** Rio de janeiro, 2014.

ANEXO A - DESCONVOLUÇÃO MATEMÁTICA DO HALO AMORFO E PICOS DE REFLEXÃO DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X

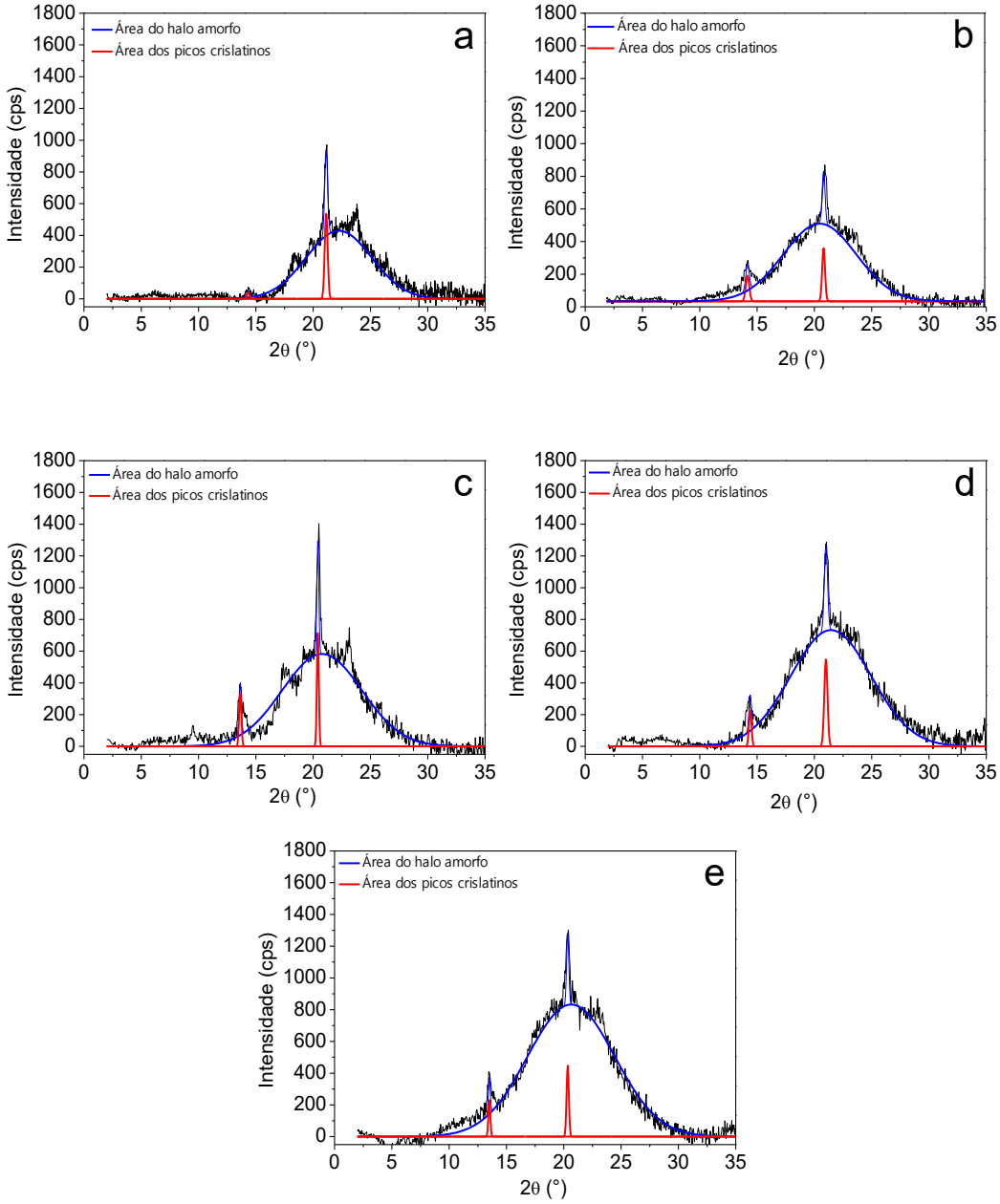


Figura 1 – Difratogramas de raios – X a médio ângulo com desconvolução matemática da área dos picos de reflexão e do halo amorfo para: TPS sozinho (a) e para o TPS com 0,5% (b), 1,0% (c), 1,5% (d) e 2,0% (e) de GO.

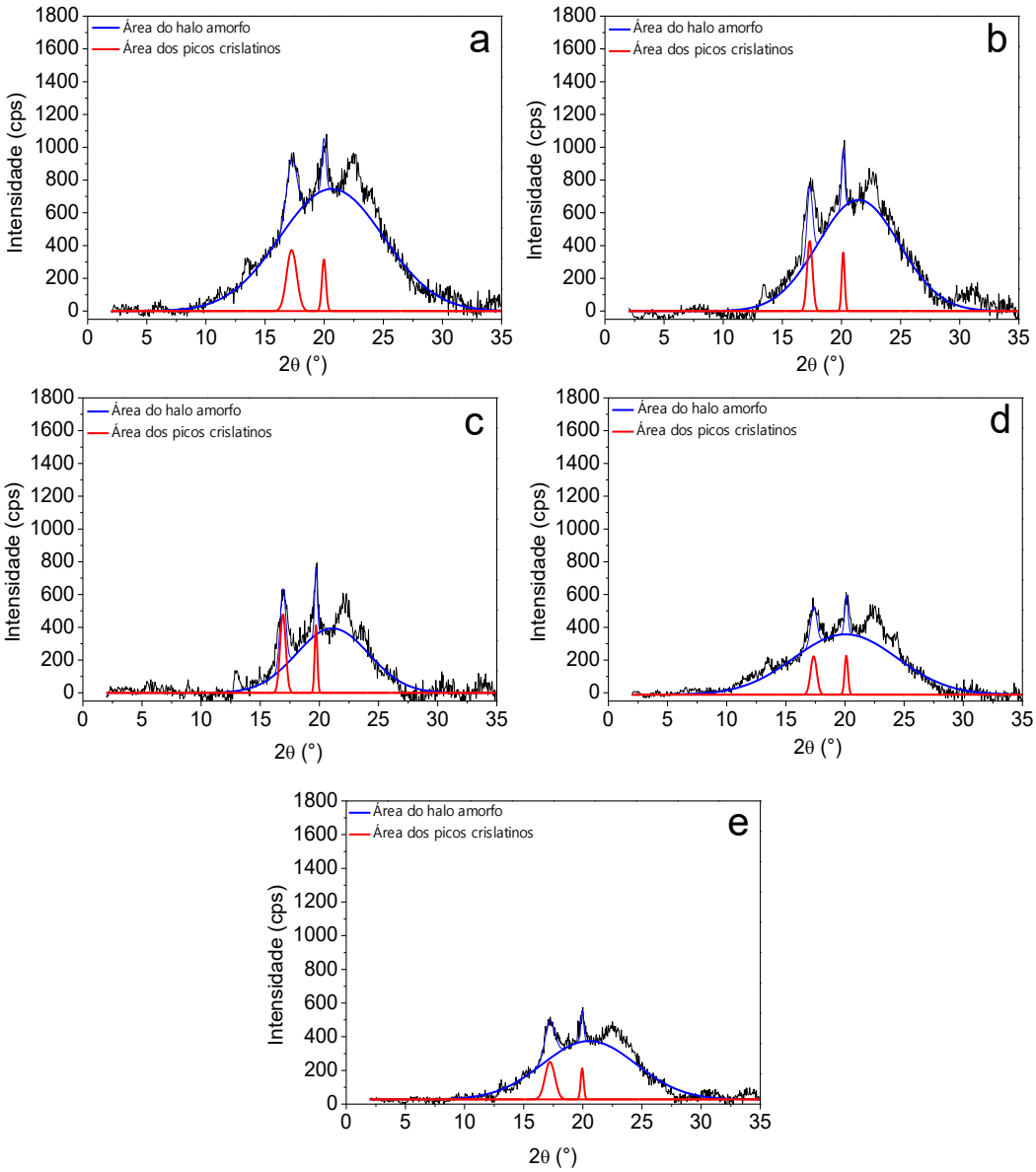


Figura 2 – Difratogramas de raios – X a médio ângulo com desconvolução matemática da área dos picos de reflexão e do halo amorfo para: TPS sozinho (a) e para o TPS com 0,5% (b), 1,0% (c), 1,5% (d) e 2,0% (e) de GO (material envelhecido por 90 dias a (U.H. 80%, 25ºC).

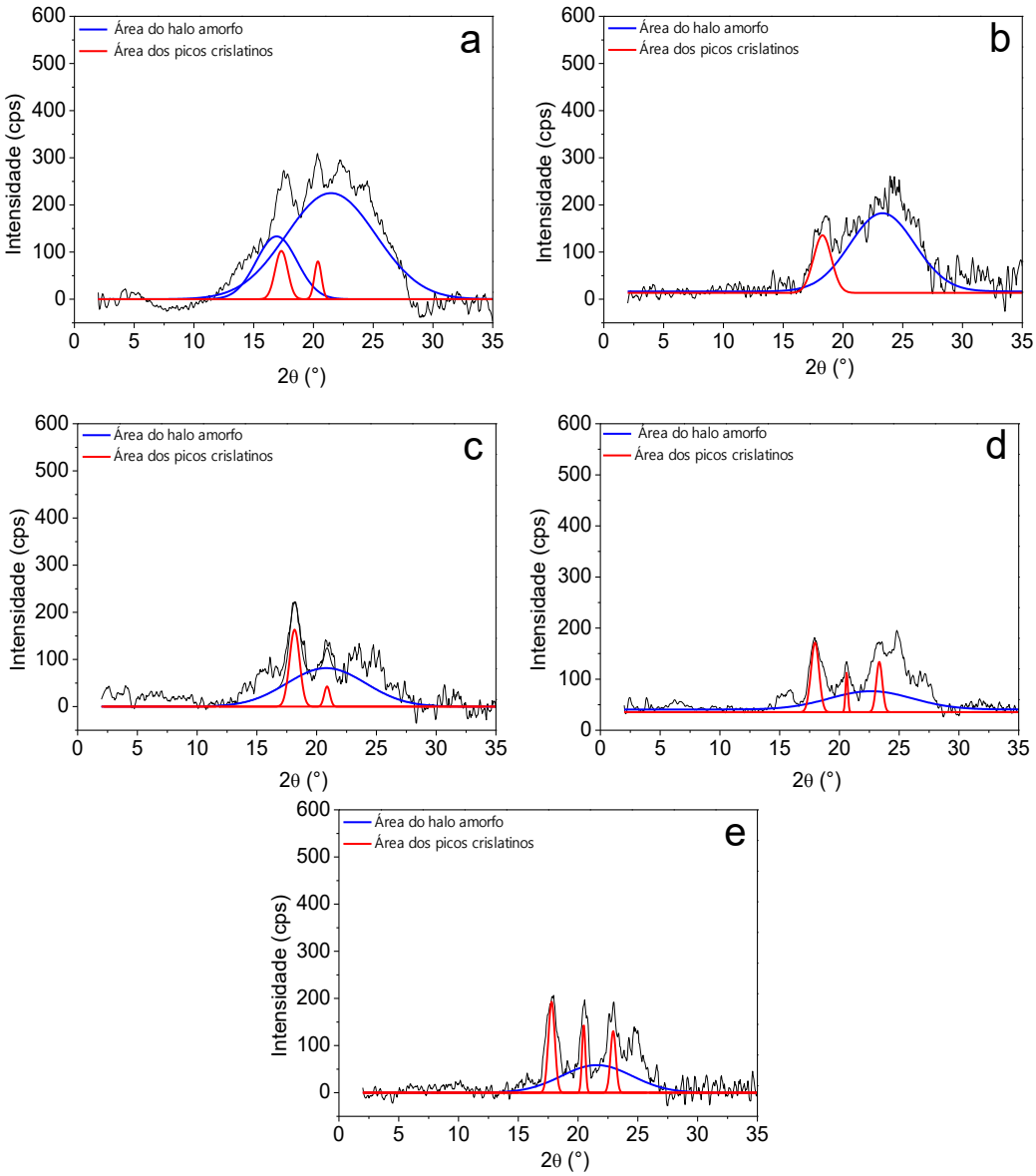


Figura 3 – Difratogramas de raios – X a médio ângulo com desconvolução matemática da área dos picos de reflexão e do halo amorfo para: TPS sozinho (a) e para o TPS com 0,5% (b), 1,0% (c), 1,5% (d) e 2,0% (e) de GO (materiais retirado do meio de biodegradação após 90 dias)

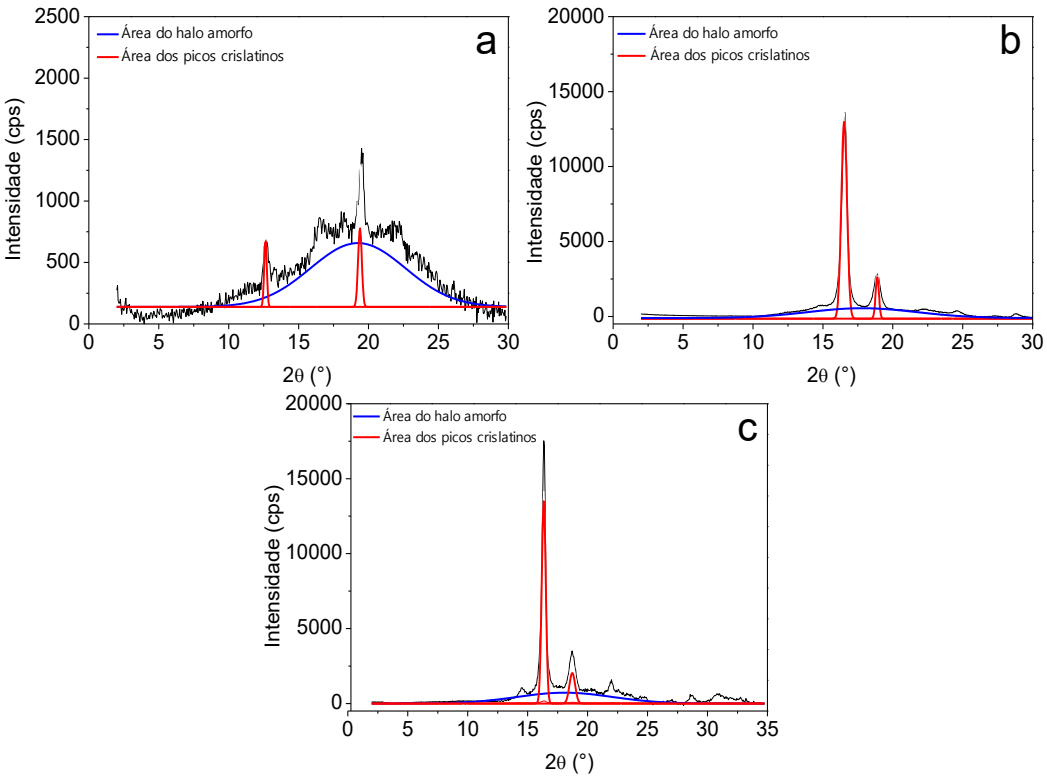


Figura 4 – Difratogramas de raios – X a médio ângulo com desconvolução matemática da área dos picos de reflexão e do halo amorfo para: híbrido TPS/rGO-g – 5,0% (a), PLA plastificado com ATBC (b) e híbrido PLA/rGO-g -5,0% (c).

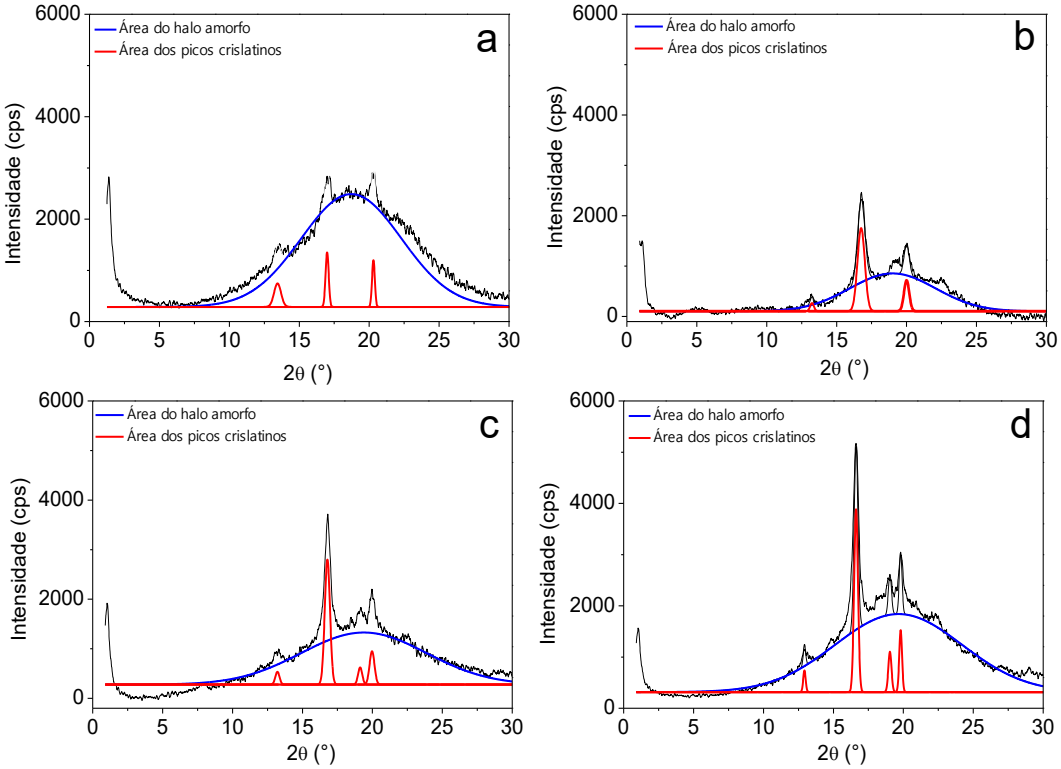


Figura 5 – Difratogramas de raios – X a médio ângulo com desconvolução matemática da área dos picos de reflexão e do halo amorfo: mistura(70:30) TPS/PLA (a) e para essa misturacom 1% (b), 3% (c) e 5% (d) de rGO-g;

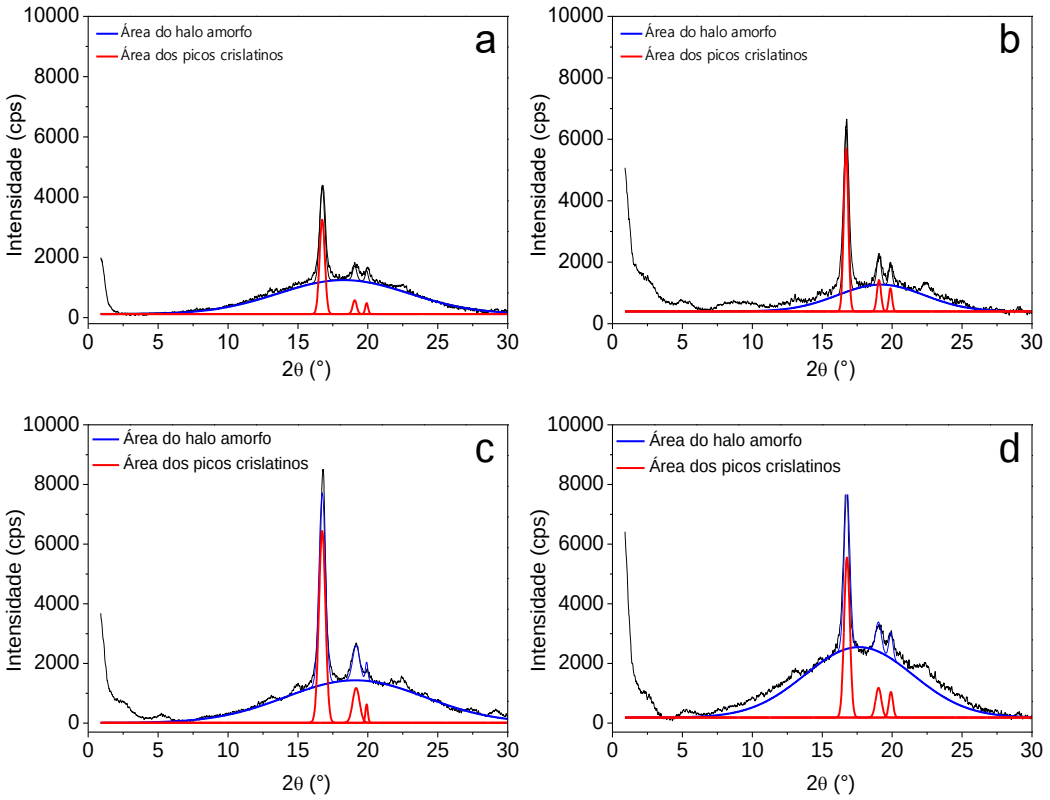


Figura 6 – Difratogramas de raios – X a médio ângulo com desconvolução matemática da área dos picos de reflexão e do halo amorfo: mistura(50:50) TPS/PLA (a) e para essa misturacom 1% (b), 3% (c) e 5% (d) de rGO-g;

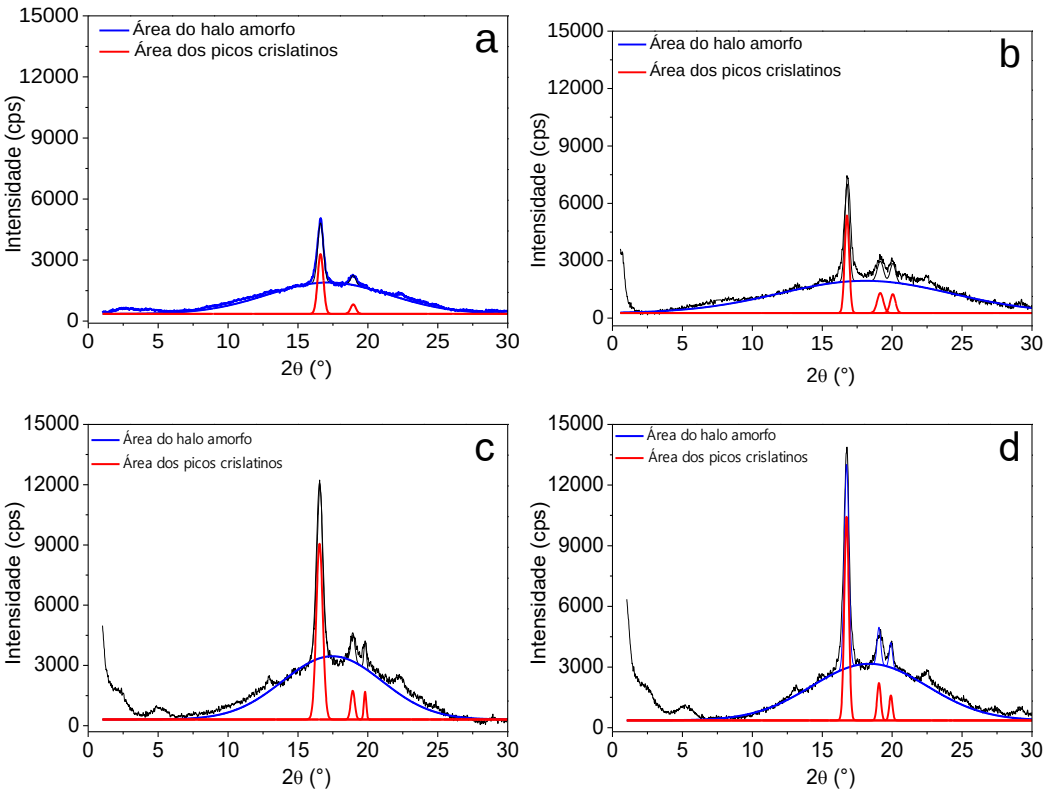


Figura 7 – Difratogramas de raios – X a médio ângulo com desconvolução matemática da área dos picos de reflexão e do halo amorfo: mistura(30:70) TPS/PLA (a) e para essa misturacom 1% (b), 3% (c) e 5% (d) de rGO-g.

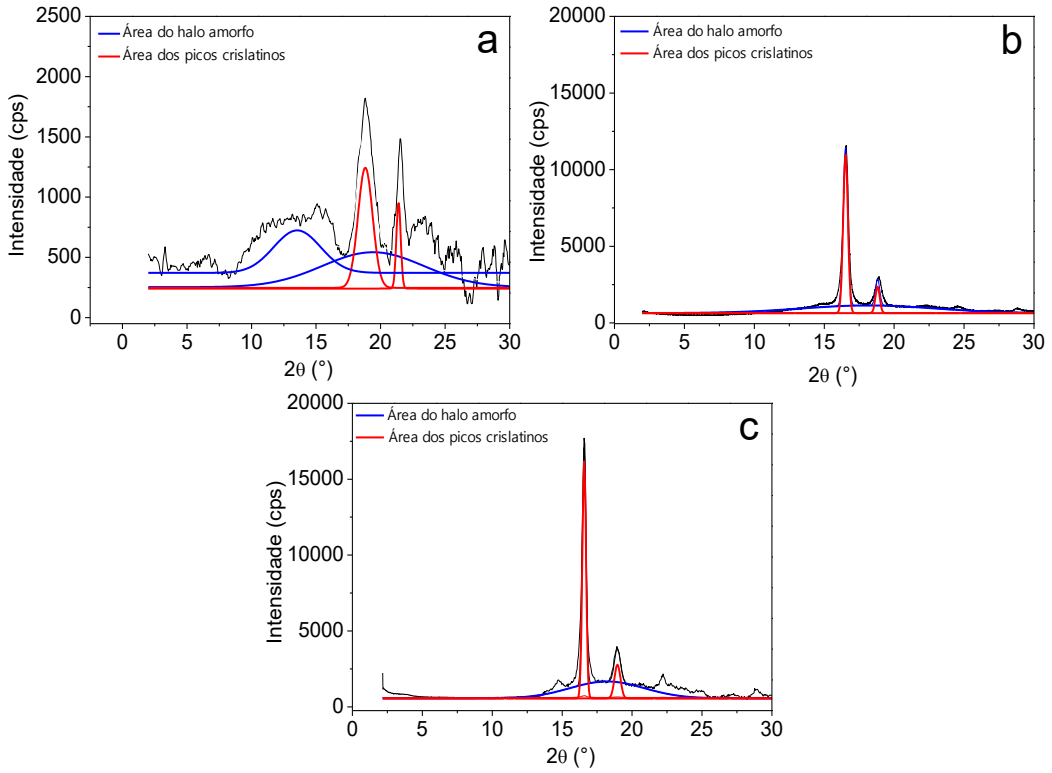


Figura 8 – Difratogramas de raios – X a médio ângulo com desconvolução matemática da área dos picos de reflexão e do halo amorfo para: híbrido TPS/rGO-g – 5,0% (a), PLA plastificado com ATBC (b) e híbrido PLA/rGO-g -5,0% (c) (material envelhecido por 90 dias a (U.H. 80%, 25ºC).

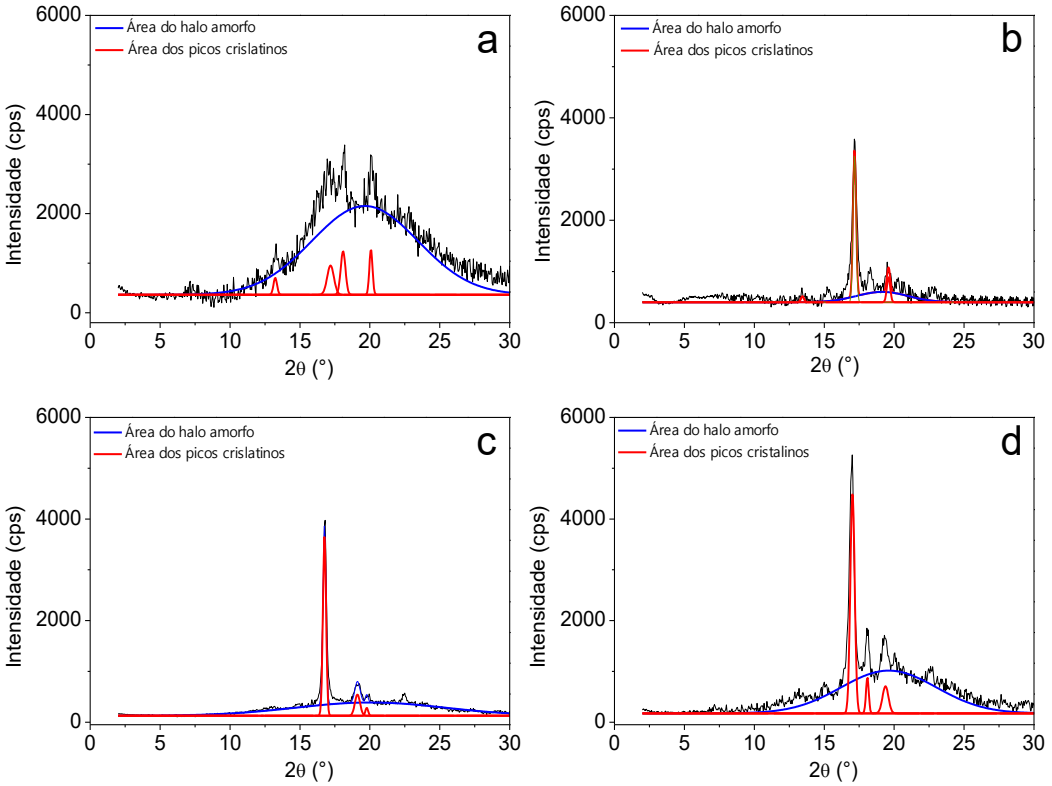


Figura 9 – Difratogramas de raios – X a médio ângulo com desconvolução matemática da área dos picos de reflexão e do halo amorfo: mistura(70:30) TPS/PLA (a) e para essa misturacom 1% (b), 3% (c) e 5% (d) de rGO-g (material envelhecido por 90 dias a (U.H. 80%, 25ºC)

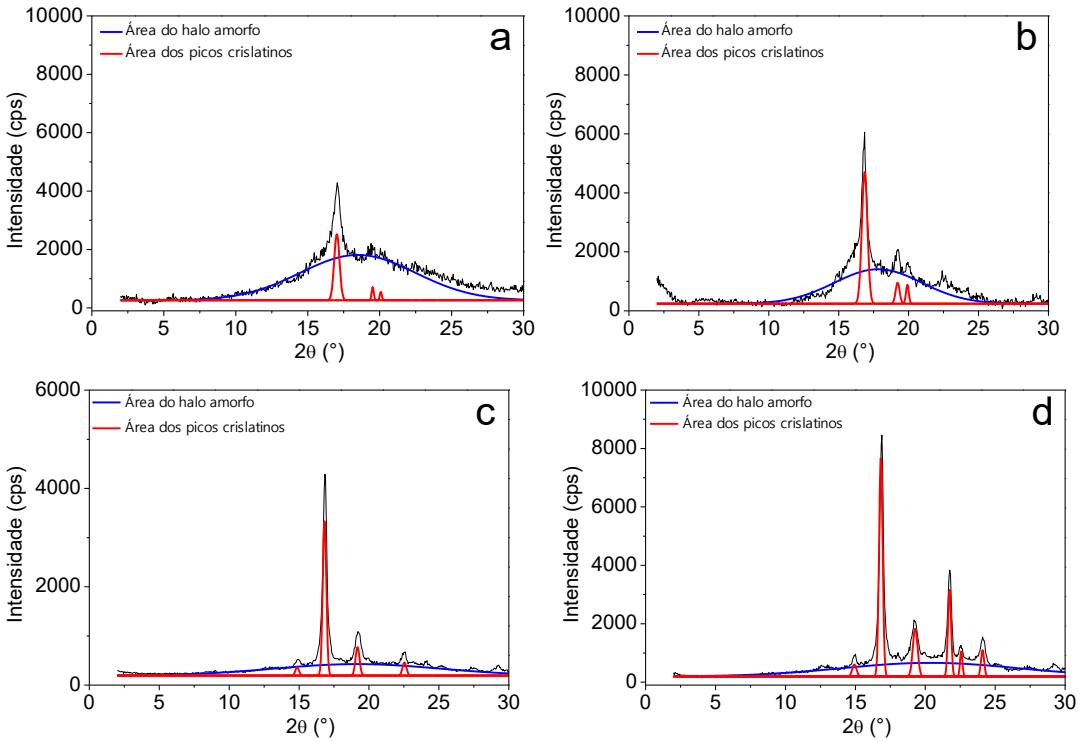


Figura 10 – Difratogramas de raios – X a médio ângulo com desconvolução matemática da área dos picos de reflexão e do halo amorfo: mistura(50:50) TPS/PLA (a) e para essa misturacom 1% (b), 3% (c) e 5% (d) de rGO-g (material envelhecido por 90 dias a (U.H. 80%, 25ºC).

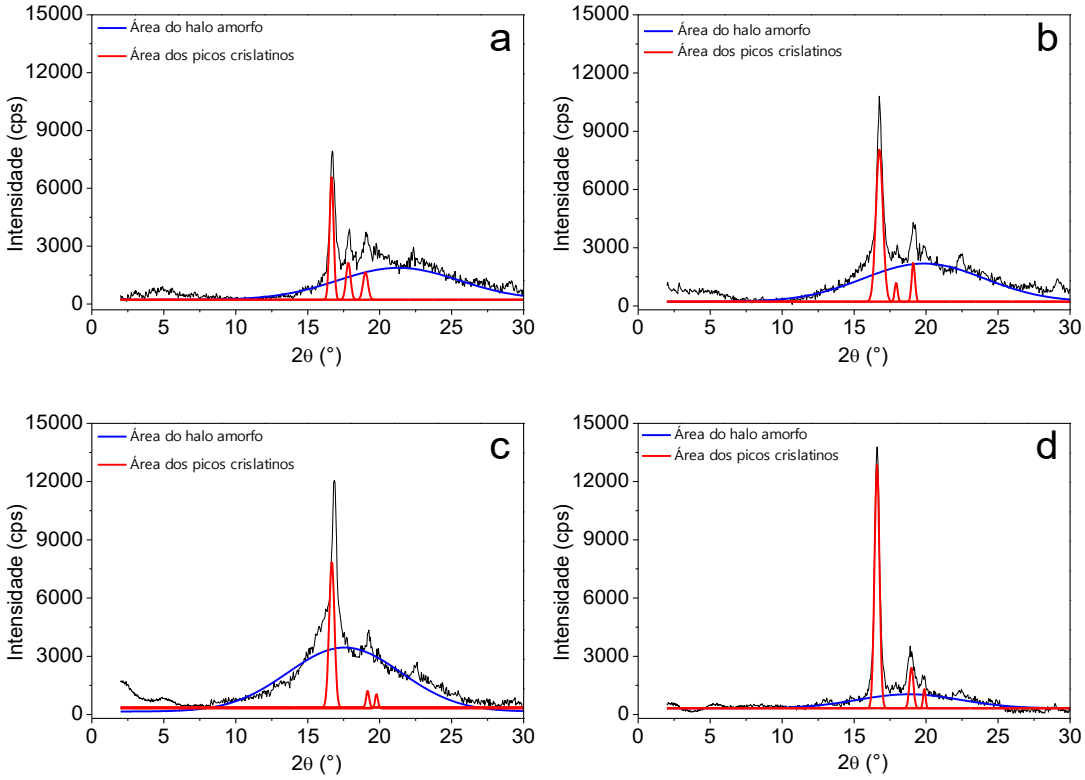


Figura 11 – Difratogramas de raios – X a médio ângulo com desconvolução matemática da área dos picos de reflexão e do halo amorfo: mistura(30:70) TPS/PLA (a) e para essa misturacom 1% (b), 3% (c) e 5% (d) de rGO-g (material envelhecido por 90 dias a (U.H. 80%, 25ºC).

ANEXO B - QUANTIDADE (mg) DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO_2) LIBERADO NOS TESTES DE BIODEGRADAÇÃO NORMA ASTM D5988-03

Tabela 1 - Quantidade (mg) de dióxido de carbono (CO_2) liberado nos testes de biodegradação ASTM D5988-03 para a amostra Mistura TPS/PLA (70:30)

Período de incubação (dias)	*Quantidade de CO_2 liberado (mg)*	
	Por dia de avaliação	Cumulativo
7	1,54 ± 0,14	1,54
14	1,11 ± 0,21	2,65
21	2,97 ± 0,22	5,62
28	2,62 ± 0,16	8,24
35	2,29 ± 0,14	10,53
42	2,27 ± 0,33	12,70
49	3,81 ± 0,22	16,51
56	5,24 ± 0,63	21,75
63	7,11 ± 0,79	28,86
70	10,97 ± 0,94	39,83
77	15,62 ± 1,86	55,45
85	18,29 ± 1,24	73,74
92	16,22 ± 2,13	89,96
99	13,81 ± 1,42	103,77
106	15,54 ± 2,87	119,31
113	14,11 ± 1,21	133,42
120	22,67 ± 2,24	156,09
127	25,62 ± 3,16	181,71
134	19,29 ± 1,45	202,00
141	16,22 ± 1,73	218,22
148	15,81 ± 2,92	234,03
155	15,54 ± 1,13	249,57
162	15,11 ± 1,21	264,68
169	16,97 ± 2,24	281,65
176	15,22 ± 2,16	296,87
183	15,09 ± 2,24	311,96

Tabela 2 - Quantidade (mg) de dióxido de carbono (CO_2) liberado nos testes de biodegradação ASTM D5988-03 para a amostra Mistura TPS/PLA (70:30)/ rGO-g -5,0%

Período de incubação (dias)	*Quantidade de CO_2 liberado (mg)*	
	Por dia de avaliação	Cumulativo
7	1,67 ± 0,19	1,67
14	1,41 ± 0,24	3,08
21	2,37 ± 0,29	5,45
28	5,62 ± 0,46	11,07
35	10,97 ± 0,84	22,04
42	14,27 ± 1,68	36,31
49	23,41 ± 2,45	84,96
56	25,24 ± 4,73	110,20
63	37,51 ± 3,19	147,71
70	40,08 ± 3,64	188,51
77	45,52 ± 3,56	234,03
85	48,69 ± 5,14	282,72
92	46,22 ± 3,83	328,94
99	43,44 ± 4,49	372,28
106	39,84 ± 2,87	412,22
113	34,61 ± 2,41	446,83
120	32,37 ± 4,24	479,20
127	45,62 ± 4,18	524,80
134	48,81 ± 3,45	573,61
141	46,42 ± 3,76	620,30
148	55,71 ± 6,92	675,74
155	49,54 ± 3,13	725,28
162	35,18 ± 3,21	760,46
169	36,95 ± 4,24	797,41
176	35,52 ± 3,76	832,93
183	35,09 ± 2,34	868.02

Tabela 3 - Quantidade (mg) de dióxido de carbono (CO_2) liberado nos testes de biodegradação ASTM D5988-03 para a amostra Mistura TPS/PLA (50:50)

Período de incubação (dias)	*Quantidade de CO_2 liberado (mg)*	
	Por dia de avaliação	Cumulativo
7	1,12 ± 0,13	1,12
14	0,94 ± 0,11	2,06
21	1,12 ± 0,09	3,18
28	1,92 ± 0,21	5,08
35	3,39 ± 0,55	8,47
42	2,17 ± 0,23	10,64
49	2,18 ± 0,21	12,82
56	3,34 ± 0,39	16,60
63	4,13 ± 0,37	20,29
70	5,57 ± 0,89	25,86
77	6,62 ± 0,97	32,48
85	8,87 ± 0,53	41,35
92	9,23 ± 1,02	50,58
99	14,94 ± 1,47	65,52
106	16,55 ± 1,46	82,07
113	13,13 ± 1,21	95,20
120	12,34 ± 2,34	107,54
127	15,52 ± 1,46	123,06
134	14,59 ± 1,83	137,65
141	12,42 ± 1,93	149,87
148	13,51 ± 1,62	163,38
155	13,54 ± 2,10	176,92
162	14,31 ± 1,31	191,23
169	12,30 ± 1,09	203,53
176	14,22 ± 1,57	217,75
183	13,09 ± 1,24	230,84

Tabela 4 - Quantidade (mg) de dióxido de carbono (CO_2) liberado nos testes de biodegradação ASTM D5988-03 para a amostra Mistura TPS/PLA (50:50)/ rGO-g -5,0%

Período de incubação (dias)	*Quantidade de CO_2 liberado (mg)*	
	Por dia de avaliação	Cumulativo
7	1,35 ± 0,16	1,35
14	2,38 ± 0,33	3,73
21	3,32 ± 0,37	7,05
28	4,93 ± 2,81	11,98
35	6,39 ± 0,45	18,37
42	6,68 ± 0,93	25,05
49	5,68 ± 0,89	30,73
56	4,84 ± 0,59	35,57
63	6,63 ± 0,97	42,20
70	8,27 ± 1,30	50,47
77	11,42 ± 1,57	61,89
85	13,77 ± 2,61	75,66
92	19,53 ± 2,42	95,19
99	18,94 ± 2,81	114,13
106	19,75 ± 1,68	133,80
113	18,14 ± 1,91	152,02
120	15,32 ± 1,93	167,34
127	16,52 ± 1,76	183,86
134	18,79 ± 1,61	202,65
141	16,62 ± 1,63	219,27
148	18,81 ± 1,94	238,08
155	16,70 ± 1,88	254,78
162	17,21 ± 1,51	271,99
169	16,70 ± 1,79	288,69
176	15,25 ± 1,43	303,94
183	15,17 ± 1,82	319,11

Tabela 5 - Quantidade (mg) de dióxido de carbono (CO_2) liberado nos testes de biodegradação ASTM D5988-03 para a amostra Mistura Mistura TPS/PLA (30:70)

Período de incubação (dias)	*Quantidade de CO_2 liberado (mg)*	
	Por dia de avaliação	Cumulativo
7	0,00 ± 0,00	0,00
14	1,04 ± 0,07	1,04
21	1,32 ± 0,19	2,36
28	2,02 ± 0,14	4,38
35	2,22 ± 0,35	6.60
42	3,65 ± 0,53	10,25
49	3,05 ± 0,59	13,30
56	3,23 ± 0,33	16,53
63	3,01 ± 0,89	19,54
70	3,62 ± 0,73	23,16
77	4,66 ± 0,87	27,82
85	7,89 ± 1,38	35,71
92	6,93 ± 1,09	42,64
99	7,64 ± 0,84	50,28
106	7,59 ± 0,96	57,87
113	7,14 ± 0,98	65,01
120	7,89 ± 0,83	72,90
127	8,12 ± 1,16	81,02
134	7,59 ± 1,07	88,61
141	7,42 ± 0,95	96,03
148	6,91 ± 0,82	102,94
155	6,57 ± 0,90	109,51
162	6,24 ± 0,81	115,75
169	6,84 ± 0,79	122,59
176	7,82 ± 0,73	130,41
183	7,98 ± 0,67	138,39

Tabela 6 - Quantidade (mg) de dióxido de carbono (CO_2) liberado nos testes de biodegradação ASTM D5988-03 para a amostra Mistura TPS/PLA (30:70)/ rGO-g -5,0%

Período de incubação (dias)	*Quantidade de CO_2 liberado (mg)*	
	Por dia de avaliação	Cumulativo
7	1,34 ± 0,22	1,34
14	3,34 ± 0,65	4,68
21	5,52 ± 0,79	10,20
28	6,34 ± 0,80	16,54
35	6,22 ± 0,75	22,76
42	6,95 ± 0,93	29,71
49	7,55 ± 0,81	37,26
56	9,42 ± 1,51	46,68
63	11,01 ± 1,29	57,69
70	12,22 ± 1,03	69,91
77	11,31 ± 0,98	81,22
85	13,83 ± 1,58	95,05
92	14,92 ± 1,62	109,97
99	15,53 ± 0,54	125,50
106	16,63 ± 1,36	142,13
113	15,54 ± 1,34	157,67
120	15,79 ± 1,53	173,46
127	16,12 ± 1,62	189,58
134	15,97 ± 1,20	205,55
141	14,42 ± 0,85	219,97
148	16,91 ± 0,32	236,88
155	15,67 ± 1,10	252,55
162	16,34 ± 0,90	268,89
169	13,44 ± 1,16	282,33
176	14,82 ± 1,01	297,15
183	15,69 ± 1,13	312,84

Tabela 7 - Quantidade (mg) de dióxido de carbono (CO_2) liberado nos testes de biodegradação ASTM D5988-03 para a Amostra referência positiva (papel filtro)

Período de incubação (dias)	*Quantidade de CO_2 liberado (mg)*	
	Por dia de avaliação	Cumulativo
7	6,40 ± 0,17	6,40
14	17,50 ± 3,11	23,90
21	25,17 ± 4,44	49,07
28	32,62 ± 2,16	81,69
35	43,29 ± 4,33	124,98
42	49,22 ± 5,73	174,2
49	55,81 ± 5,62	276,75
56	46,74 ± 3,23	323,49
63	37,31 ± 5,51	360,8
70	29,17 ± 2,46	389,97
77	24,62 ± 3,68	414,59
85	25,29 ± 1,34	439,88
92	27,22 ± 1,23	467,1
99	19,81 ± 2,82	486,2
106	22,54 ± 1,73	508,74
113	25,11 ± 2,11	533,85
120	23,37 ± 2,24	557,22
127	29,62 ± 2,19	586,84
134	22,29 ± 1,68	609,13
141	26,22 ± 2,33	635,35
148	22,91 ± 2,32	658,26
155	21,54 ± 2,13	679,80
162	20,11 ± 1,21	699,91
169	21,17 ± 1,94	721,08
176	23,32 ± 2,36	744,4
183	22,29 ± 2,77	766,69