

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Laura Fagnani

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE DIFERENTES NANOPLACAS DE
GRAFENO NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E MECÂNICAS DO
PHBV**

São José dos Campos

2022

Laura Fagnani

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE DIFERENTES NANOPLACAS DE
GRAFENO NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E MECÂNICAS DO
PHBV**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Federal de São Paulo como
requisito parcial para obtenção do grau de
Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Fabio Roberto Passador

Coorientador: Isabela Monteiro Cesar Oyama

São José dos Campos

2022

Laura Fagnani

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE DIFERENTES NANOPLACAS DE GRAFENO NAS
PROPRIEDADES ELÉTRICAS E MECÂNICAS DO PHBV**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Federal de São Paulo como requisito
parcial para obtenção do grau de Bacharel em
Engenharia de Materiais.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Fabio Roberto Passador
Universidade Federal de São Paulo
Orientador

Isabela Monteiro Cesar Oyama
Universidade Federal de São Paulo
Coorientador

Prof. Dr. Lilia Müller Guerrini
Universidade Federal de São Paulo

Na qualidade de titular dos direitos autorais, em consonância com a Lei de direitos autorais nº 9610/98, autorizo a publicação livre e gratuita desse trabalho no Repositório Institucional da UNIFESP ou em outro meio eletrônico da instituição, sem qualquer ressarcimento dos direitos autorais para leitura, impressão e/ou download em meio eletrônico para fins de divulgação intelectual, desde que citada a fonte.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da UNIFESP São José dos Campos com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Fagnani, Laura.

Influência da adição de diferentes nanoplacas de grafeno nas propriedades elétricas e mecânicas do PHBV / Laura Fagnani – 2022.

45

Trabalho de conclusão de curso (Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Ciência e Tecnologia, 2022.

Orientador: Dr. Fabio Roberto Passador

Influence of the addition of different graphene nanoplatelets on the electrical and mechanical properties of PHBV.

1. Nanocompósito. 2. PHBV. 3. Nanoplacas de grafeno. 4. Caracterização. I. Passador, Fabio Roberto. II. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Ciência e Tecnologia. III. Influência da adição de diferentes nanoplacas de grafeno nas propriedades elétricas e mecânicas do PHBV.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus, à Nossa Senhora e ao meu Anjo da Guarda, por me protegerem, fornecerem auxílio e capacidade para que pudesse chegar até aqui.

Aos meus pais, Claudete e Ericson, pelo amor, dedicação e apoio incondicionais.

À minha irmã, Elis, por ser a minha eterna inspiração e companheira de vida.

Ao meu cunhado, Diogo, pelo incessante apoio e bondade.

Aos meus familiares, amigos e professores, que contribuíram de forma direta ou indireta na realização desta conquista.

À equipe do Laboratório TecPBio da UNIFESP por todo auxílio prestado durante o desenvolvimento deste trabalho.

À minha coorientadora, Isabela Oyama, pela orientação, ajuda e conhecimento compartilhado com muita gentileza e paciência.

Finalmente, agradeço ao meu orientador, Dr. Fabio Passador, pela orientação e apoio neste trabalho, como também pela dedicação a um ensino brilhante e inspirador durante meus anos de Engenharia de Materiais.

RESUMO

Biopolímeros e polímeros biodegradáveis têm se tornado uma solução proeminente para a diminuição do volume de resíduos poliméricos no meio ambiente. O poli (3-hidroxi-butarato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBV) é um dos mais notáveis biopolímeros biodegradáveis pertencente à família dos polihidroxi-álcanoatos (PHA), uma vez que apresenta propriedades mecânicas semelhantes aos polímeros convencionais, como polietileno (PE) e polipropileno (PP). Entretanto, o PHBV também apresenta fatores que dificultam sua processabilidade e limitam sua aplicação, como taxa de cristalização lenta e janela estreita de processabilidade. Visando otimizar suas propriedades e aumentar a aplicação desse material, existe a possibilidade de adicionar cargas condutoras, destacando-se derivados de grafeno resultando em usos no setor elétrico na forma de nanocompósitos poliméricos condutores. Desse modo, este trabalho de conclusão de curso tem como principal objetivo o estudo da influência da adição de dois tipos de nanoplacas de grafeno (GNP), provenientes de origem nacional e importada, processados por mistura mecânica como cargas na matriz polimérica de PHBV em composições de 3 e 5% em massa. As misturas foram realizadas por extrusão e as composições foram conformadas como filme e placa em prensa hidropneumática. As amostras foram caracterizadas quanto a microestrutura (difração de raios-X – DRX), comportamento térmico (calorimetria exploratória diferencial - DSC), propriedades mecânicas (dureza Shore D e tração uniaxial) e elétricas (espectroscopia de impedância). Com a adição de GNP na matriz de PHBV foi possível observar o aumento da dureza Shore D, no módulo elástico, na resistência à tração e na condutividade elétrica. Na comparação entre as propriedades com adição das diferentes GNP, a nanoplacas de origem importada apresentou comportamento elétrico condutor com a adição de 5% em massa, diferente das demais composições.

Palavras-chave: Nanocompósito. PHBV. Nanoplacas de Grafeno. Caracterização.

ABSTRACT

INFLUENCE OF THE ADDITION OF DIFFERENT GRAPHENE NANOPATELETS ON THE ELECTRICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF PHBV

Biopolymers and biodegradable polymers have become a key for decreasing the volume of polymeric waste in the environment. Poly (3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate) (PHBV) is one of the most notable biodegradable biopolymers belonging to the family of polyhydroxyalkanoates (PHA) since the PHBV presents mechanical properties similar to polyethylene (PE) and polypropylene (PP). However, PHBV also presents factors that hinder its processability and limit its application, such as slow crystallization rate and narrow processability window. In order to optimize its properties and increase the application of this material, there is the possibility of adding conductive fillers, highlighting graphene derivatives resulting in conductive polymeric nanocomposites. In this work, the influence of the addition of two types of graphene nanoplatelets (GNP), Brazilian and imported origin, in the PHBV were prepared in the compositions of 3 and 5 wt% using extrusion process. Samples and thin films were prepared by hot molding using a hydropneumatic press. Samples were characterized by mechanical (Shore D hardness and tensile), electrical (impedance spectroscopy), thermal (differential scanning calorimetry - DSC) and microstructural (X-ray diffraction - XRD) tests. With the addition of GNP in the PHBV matrix, it was possible to observe an increase in Shore D hardness, elastic modulus, tensile strength, and electrical conductivity. In the comparison between the properties with the addition of the different GNP, the one of imported origin presented electrical conductor behavior with the addition of 5 wt%.

Keywords: Nanocomposite. PHBV. Graphene Nanoplatelets. Characterization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Classificação de fontes de obtenção de polímeros biodegradáveis.....	17
Figura 2 - Fórmula Estrutural do Copolímero PHBV. Sendo x a quantidade de mero HB e y a quantidade do mero HV.....	18
Figura 3 - Ilustração esquemática da estrutura do nanocompósito PHBV/GNS.....	19
Figura 4 - Estrutura do grafeno como bloco de construção base para outros alótropos de carbono.....	21
Figura 5 - Resistividade elétrica de um nanocompósito em função do teor de nanoreforço.....	24
Figura 6 - Fluxograma do trabalho.....	25
Figura 7 - Pellets das amostras processadas por extrusão.....	27
Figura 8 - Prensa hidropneumática.....	27
Figura 9 - Perfil de pressão utilizado na preparação dos filmes.....	28
Figura 10 - Perfil de pressão utilizado na preparação das placas.....	28
Figura 11 - Programação experimental DSC.....	29
Figura 12 - MTS Criterion Model 42.....	30
Figura 13 - Durômetro Shore D portátil.....	31
Figura 14 - Gráfico comparativo de DRX para diferentes composições de amostra.....	32
Figura 15 - Curvas de DSC para as diferentes composições estudadas: (a) primeiro aquecimento, (b) segundo aquecimento e (c) resfriamento.....	33
Figura 16 - Curvas tensão x deformação para diferentes composições de amostra: a) PHBV b) GNPB3 c) GNPB5 d) GNPE3 e) GNPE5.....	36
Figura 17 - Amostras de diferentes composições ensaiadas por tração uniaxial.....	37
Figura 18 Relação entre razão de aspecto e percolação elétrica entre diferentes materiais carbonosos.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Potencial de substituição de biopolímeros.....	16
Tabela 2: Influência do teor de HV nas propriedades do PHBV.....	18
Tabela 3: Propriedades do grafeno.....	22
Tabela 4: Composições dos nanocompósitos a serem produzidos.....	26
Tabela 5: Valores de temperaturas de 1º aquecimento, resfriamento e 2º resfriamento na técnica de Calorimetria Exploratório Diferencial.....	34
Tabela 6: Valores de dureza Shore D para diferentes composições de amostra.....	35
Tabela 7: Valores médios e de desvio padrão para módulo elástico (E), limite de resistência à tração (LTR) e alongamento na ruptura (ϵ_r) para diferentes composições de amostra.....	35
Tabela 8: Valores de resistividade elétrica e condutividade elétrica para diferentes composições de amostra.....	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
DRX	Difratometria de raio-X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
GNP	Nanoplacas de grafeno
GNS	Nanofolhas de grafite
HB	Hidroxibutirato
HV	Hidroxivalerato
LTR	Limite de resistência à tração
PA	Poliamida
PCL	Policaprolactona
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PET	Poli (tereftalato de etila)
PHA	Polihidroxicanoato
PHB	Polihidroxibutirato
PHBV	Poli (3-hidroxibutirato- <i>co</i> -3-hidroxivalerato)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVC	Poli (cloreto de vinila)
T _c	Temperatura de cristalização
T _g	Temperatura de transição vítrea
T _m	Temperatura de fusão
X _c	Grau de cristalinidade

LISTA DE SÍMBOLOS

ϵ_r Alongamento na ruptura

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS.....	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 Biopolímeros e Polímeros Biodegradáveis	16
3.2 Poli (3- hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV)	18
3.3 Nanocompósitos Poliméricos.....	19
3.4 Grafeno.....	21
3.5 Nanoplacas de Grafeno (GNP)	23
3.6 Nanocompósitos Poliméricos Condutores.....	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
4.1 Materiais.....	25
4.2 Métodos.....	26
4.2.1 Preparação das amostras de nanocompósitos de PHBV/GNP.....	26
4.2.2 Caracterizações mecânicas dos nanocompósitos PHBV/GNP.....	30
4.2.3 Caracterização elétrica dos nanocompósitos PHBV/GNP.....	31
4.2.4 Caracterização térmica dos nanocompósitos PHBV/GNP.....	31
4.2.5 Caracterização microestrutural dos nanocompósitos PHBV/GNP.....	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
5.1 Caracterizações mecânicas – Ensaio de dureza Shore D e tração uniaxial.....	33
5.2 Caracterização elétrica – Espectroscopia de impedância.....	35
5.3 Caracterização térmica – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	36
5.4 Caracterização microestrutural – Difração de raios-X.....	36
6. CONCLUSÃO.....	37
7. REFERÊNCIAS.....	38

1. INTRODUÇÃO

Polímeros convencionais, à base de petróleo, advém de fontes não renováveis e, de maneira geral, apresentam um longo tempo de degradação no meio ambiente, podendo levar décadas para se decompor, de modo que a substituição desses polímeros por biopolímeros e polímeros biodegradáveis tem se tornado uma solução atrativa do ponto de vista sustentável [1], ainda que estes apresentem propriedades mecânicas um pouco inferiores.

Dentre as possibilidades de uso de polímeros biodegradáveis, a classe dos polihidroxialcanoatos (PHA) tem se destacado. Os PHA são poliésteres sintetizados por bactérias quando em condições excessivas de calor e energia, mas em carência de nutrientes [2]. Dentre os mais de 90 tipos de PHA [3] destaca-se o PHBV (poli (3- hidroxibutirato-*co*-3-hidroxivalerato)). O PHBV pode ser utilizado em diversas aplicações, destacando-se as embalagens. Visando aumentar a gama de aplicações de embalagens biodegradáveis, há o setor das embalagens antiestáticas que são embalagens utilizadas para transporte e armazenamento de componentes eletrônicos e que deve apresentar alta condutividade elétrica para dissipar o acúmulo das descargas eletrostáticas dos componentes eletrônicos [4,5]. Para tanto, é preciso adicionar cargas condutoras no polímero, tornando-o um semicondutor extrínseco.

Uma alternativa que visa melhorar ou igualar as propriedades de biopolímeros em comparação aos polímeros de fontes não renováveis é o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos, que combinam um ou mais componentes, sendo um deles uma matriz polimérica e o outro, partículas na escala nanométrica [6]. A fim de melhorar a condutividade elétrica do PHBV, as nanoplaquetas de grafeno (GNP) são opções altamente valorizadas.

O grafeno é um nanomaterial composto por uma única camada de átomos de carbono no estado de hibridização sp^2 organizados em uma rede hexagonal bidimensional (2D) [3]. Seus principais métodos de obtenção incluem a esfoliação em fase líquida, o método de deposição química da fase vapor, a esfoliação micromecânica e o crescimento de grafeno epitaxial em carvão de silício (SiC) [7]. Tendo isso em vista, neste trabalho de conclusão de curso foi realizado o estudo da influência de dois tipos de nanoplaquetas de grafeno, de origem nacional e importada, processados por mistura mecânica em uma matriz polimérica de PHBV para aplicação como semicondutores extrínsecos, o que poderia atender ao setor de embalagens antiestáticas. A caracterização dos nanocompósitos foi feita por análise microestrutural, térmica, ensaios de dureza Shore D, tração uniaxial e espectroscopia de impedância. Ademais, também foi realizada a comparação entre os GNP

de origem nacional e importada, caso as propriedades analisadas sejam equivalentes, torne-se atracente a nacionalização deste produto, reduzindo o custo e tornando esse material competitivo.

2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

Este projeto de pesquisa tem como principal objetivo o estudo da influência da adição de dois tipos de nanoplacas de grafeno, de origem nacional e importada, processados por mistura mecânica como carga em uma matriz polimérica de PHBV.

Por sua vez, os objetivos específicos deste projeto são:

- Avaliação da influência de diferentes concentrações de GNP (3% e 5% em massa) na matriz de PHBV na microestrutura, comportamento térmico e propriedades mecânicas e elétricas.
- Comparação do desempenho das nanoplacas de grafeno de origem nacional e importada.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Biopolímeros e polímeros biodegradáveis

A substituição de polímeros convencionais por biopolímeros e polímeros biodegradáveis tem se tornado uma solução atraente para a diminuição do volume de resíduos poliméricos no meio ambiente, provenientes do descarte inadequado e da elevada resistência à degradação desta classe de material [8].

Biopolímeros são polímeros ou copolímeros sintetizados utilizando como matéria-prima fontes renováveis, que são aquelas que apresentam ciclo de vida mais curto em relação às fontes fósseis, como exemplo, a celulose, a cana-de-açúcar, o milho etc. [1,9].

Segundo Brito *et al.* [9], para certas aplicações, alguns biopolímeros apresentam grande capacidade de substituição dos polímeros convencionais, advindos de fontes não renováveis, como está mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Potencial de substituição de biopolímeros.

Polímeros	PVC	PEAD	PEBD	PP	PS	PA	PET
Amido	-	+	+	+	+	-	-
PLA	-	+	-	+	+	+	+
PHB	-	+	-	++	+	-	-
PHBHx	+	++	++	++	+	-	+

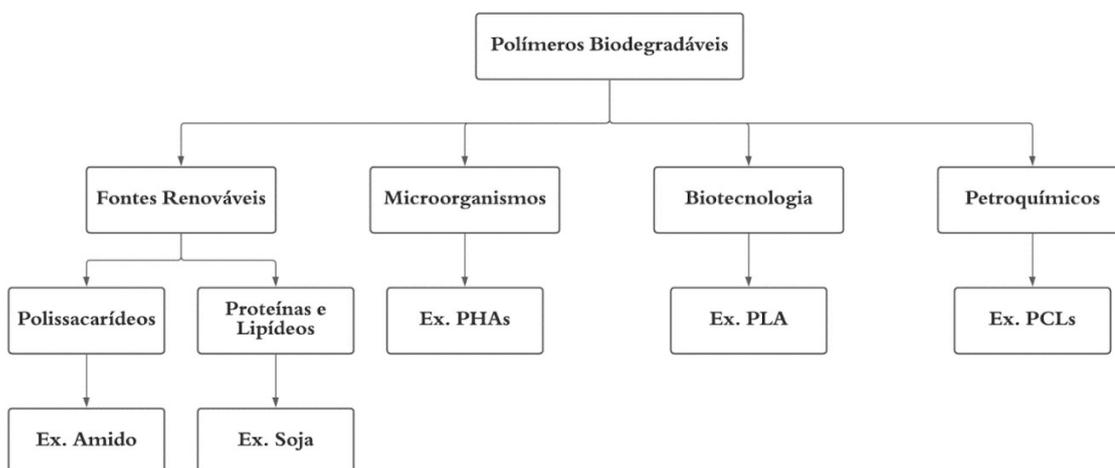
Legenda: PVC – poli (cloreto de vinila); PEAD - polietileno de alta densidade; PEBD - polietileno de baixa densidade; PP - polipropileno; PS - poliestireno; PA - poliamida; PET – poli (tereftalato de etileno); PLA – poli (ácido láctico); PHB - poli-3-hidroxi-butirato; PHBHx - poli(hidroxi-butirato-*co*-hidroxi-hexanoato); ++ Substituição completa; + Substituição parcial; - Não substitui.

Fonte: Adaptado de [9].

Por sua vez, os polímeros biodegradáveis são aqueles que apresentam a capacidade de serem degradados pela ação biológica de microrganismos, como algas, bactérias e fungos, e podem advir de fontes renováveis, como os polihidroxicarboxilatos (PHAs), ou não renováveis, como a

policaprolactona (PCL) [9]. A Figura 1 apresenta as possíveis fontes de obtenção de polímeros biodegradáveis.

Figura 1 - Classificação de fontes de obtenção de polímeros biodegradáveis.



Fonte: Adaptado de [9].

Dentre os biopolímeros biodegradáveis, destaca-se a família dos PHA, que compreende poliésteres sintetizados por microrganismos, em sua maioria bactérias, sob a exposição de fontes de carbono e condições excessivas de calor e energia, quando nutrientes necessários são escassos [2,6].

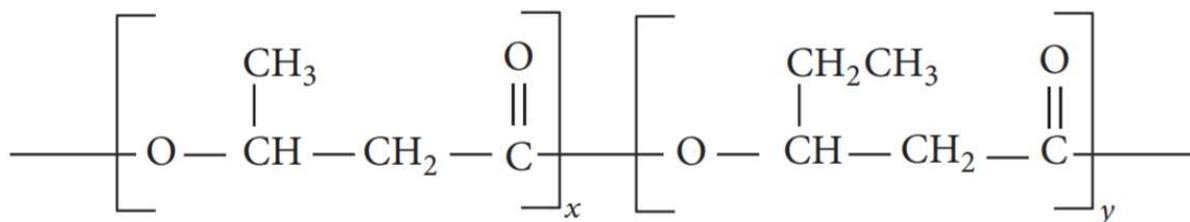
Tendo em vista que a síntese destes polímeros é realizada dentro de microrganismos e fica estocada nas paredes celulares destes seres, técnicas de extração são necessárias, sendo as mais amplamente empregadas, respectivamente: extração por solvente, método de flotação, método de digestão, extração por fluido supercrítico e extração aquosa de duas fases [10]. A extração por solvente é a mais comum devido a sua simplicidade e a facilidade de operação, compreendendo as etapas de rompimento das células tornando o polímero acessível, seguido de solubilização em um solvente adequado, como clorofórmio, acetona e carbonato de etileno, por exemplo, e precipitação em um não solvente [10].

3.2 Poli (3- hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV)

O PHBV é um dos mais notáveis polímeros pertencentes à família PHA, devido a suas propriedades físicas e mecânicas serem comparáveis a de polímeros convencionais, como o PE e

o PP [11]. O PHBV é um copolímero de meros hidroxibutirato (HB) e hidroxivalerato (HV) [6], como representado pela Figura 2.

Figura 2 - Fórmula estrutural do copolímero PHBV. Sendo x a quantidade de mero HB e y a quantidade do mero HV.



Fonte: [6].

Esse polímero apresenta elevado grau de cristalinidade, de 55 a 75%, baixo caráter hidrofílico, baixo alongamento em ruptura e baixa tenacidade, comparado ao PHB [1,6]. Ademais, a quantidade presente de mero HV irá influenciar nas propriedades deste polímero [6]: com o aumento do teor de HV, tem-se a diminuição da temperatura de fusão, de resistência a tração, de módulo elástico e o aumento do alongamento em ruptura, como está mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Influência do teor de HV nas propriedades do PHBV.

Propriedade	PHBV	
	(10% HV)	(20% HV)
Temperatura de fusão (°C)	140	130
Resistência à tração (MPa)	25	20
Módulo de elasticidade (GPa)	1,2	0,8
Alongamento em ruptura (%)	20	50

Fonte: Adaptado de [12].

Entretanto, apesar de suas vantagens sustentáveis, este polímero apresenta como desvantagem seu elevado custo, em comparação com polímeros convencionais, taxa de cristalização lenta,

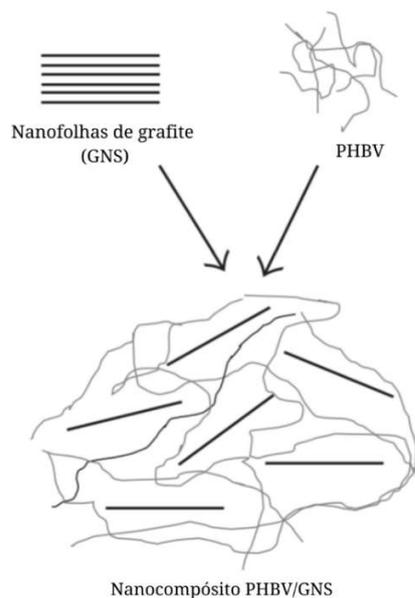
alto grau de cristalinidade e baixa tenacidade, fatores que dificultam a sua processabilidade e limitam sua aplicação [1,11].

Tendo isso em vista, diversos estudos têm sido realizados no tocante ao desenvolvimento de blendas poliméricas, compósitos e nanocompósitos, que apresentem melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e reológicas de biopolímeros, a fim de tornar seu uso mais viável [9].

3.3 Nanocompósitos Poliméricos

Nanocompósitos poliméricos são combinações de dois ou mais componentes, sendo um deles uma fase contínua ou matriz polimérica e o outro, uma fase dispersa com pelo menos uma dimensão na escala nanométrica [6,13,14]. Ambas as fases apresentam completa insolubilidade entre si e clara interface de separação [14]. Como exemplo, na Figura 3 está disposta a ilustração esquemática da estrutura de um nanocompósito polimérico, com fase contínua de PHBV e fase dispersa de nanofolhas de grafite (GNS).

Figura 3 - Ilustração esquemática da estrutura do nanocompósito PHBV/GNS.



Fonte: Traduzido de [6].

Ainda que centenas de milhares de combinações de componentes possam ser produzidas, a escolha dos constituintes é de extrema importância, uma vez que as propriedades finais do nanocompósito dependem das propriedades físicas e químicas das fases, como microestrutura, morfologia, fração mássica e volumétrica, bem como os métodos de processamento e conformação que serão empregados [14].

No tocante a fase dispersa, ela atua majoritariamente como carga ou agente de reforço, uma vez que quando acrescentado em teores entre 0,5 e 5% em massa apresentam a possibilidade de melhoria proeminente de propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e de barreira em relação aos materiais puros ou compósitos tradicionais [14], sendo as principais melhorias observadas na literatura [14]:

- Aumento do módulo elástico (ou de Young);
- Aumento da resistência mecânica (tração, compressão e flexão);
- Aumento da tenacidade;
- Aumento das temperaturas de deflexão térmica;
- Melhora da estabilidade dimensional e térmica.

No tocante ao PHBV, tendo em vista a melhora de suas propriedades, tem sido tema de estudo o desenvolvimento nanocompósitos com fase contínua de PHBV e fase dispersa de nanocargas, tais como celulose, nanocristais de celulose, nanopartículas de prata e nanopartícula de dióxido de titânio [15]. Dentre os principais nanomateriais empregados como nanocargas em polímeros em geral estão os carbonosos, tais como nanotubos de carbono, nanofibras de carbono e grafeno [16].

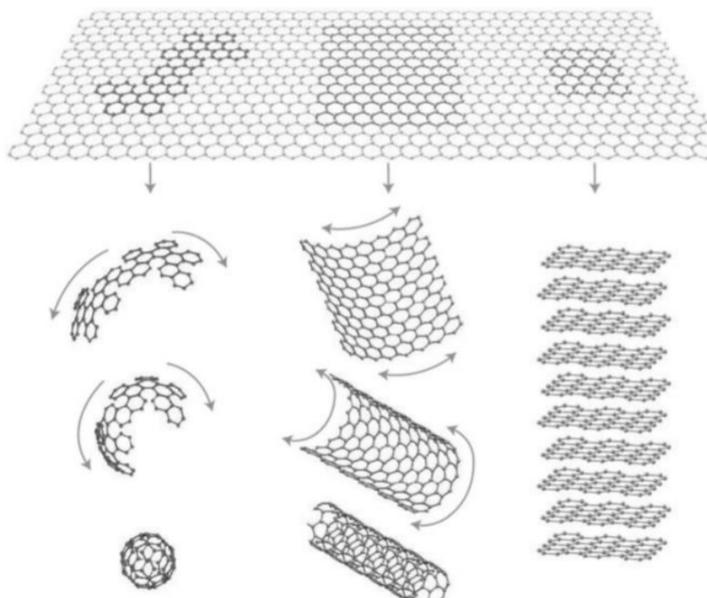
Neste trabalho, optou-se pela preparação de nanocompósitos de PHBV com adição de nanoplaquetas de grafeno.

3.4 Grafeno

Descoberto em 2004 e prêmio do Nobel de Física em 2010, o grafeno é um nanomaterial – apresenta uma de suas dimensões entre 1 e 100 nm – composto por uma monocamada plana de átomos de carbono organizados em uma rede hexagonal bidimensional (2D), como mostra a Figura 4, com átomos no estado de hibridização sp^2 , de modo a portar um elétron livre no orbital p [7,17]. Ademais, o grafeno é o bloco de construção base de alguns outros alótropos de carbono: tais como

o fulereno enrolado em forma de esfera, os nanotubos de carbono enrolados em forma cilíndrica e o grafite empilhado em diversas camadas [17,18].

Figura 4 - Estrutura do grafeno como bloco de construção base para outros alótropos de carbono.



Fonte: [17].

Quanto às propriedades do grafeno, este material aparenta ser quimicamente inerte devido a sua superfície altamente cristalina, é o material mais fino conhecido até o momento, apresenta transparência quase completa, elevada resistência intrínseca e mecânica, mais elevada que do aço, mobilidade eletrônica 100 vezes superior à do silício, elevada condutividade térmica superior à do cobre e área superficial maior que a dos nanotubos de carbono e do grafite [17,18]. A Tabela 3 apresenta as principais propriedades do grafeno.

Tendo em vista estas excelentes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, o grafeno é viável para diversas aplicações, como em células solares, fotocatalise, supercapacitores, transistores, sensores, ressonadores, baterias, células a combustível e pás de turbinas eólicas [17,18].

A fim de se obter o grafeno, diversos métodos podem ser empregados, tanto físicos quanto químicos, e as principais técnicas compreendem a esfoliação micromecânica, esfoliação microquímica, deposição química a vapor (CVD), crescimento epitaxial em SiC e esfoliação em fase líquida [7,17,18]. Entretanto, algumas desvantagens estão presentes em cada um dos métodos citados, como baixo rendimento, elevado custo, elevado tempo de preparação e alta complexidade, por

exemplo [17,19,20]. De modo que, materiais derivados do grafeno, como óxido de grafeno e nanoplacas de grafeno, têm sido mais amplamente estudados e utilizados devido a sua maior facilidade de obtenção e apresentarem propriedades muito similares [17,20].

Tabela 3 - Propriedades do grafeno.

Propriedade	Módulo	Grandeza
Condutividade elétrica	2x10	S/cm
Condutividade térmica a 25 °C	5000	W/m.K
Módulo elástico	1	TPa
Resistência intrínseca	130	GPa
Área superficial específica	2600	m ² /g
Absorção de luz	2,3%	-

Fonte: Elaboração própria com base em [17].

3.5 Nanoplacas de grafeno (GNP)

Nanoplacas de grafeno (GNPs) são um tipo de nanoreforço grafitico 2D composto por um empilhamento de, pelo menos, 10 camadas de grafeno ligadas por interações de van der Waals espaçadas por uma distância constante de 0,34 nm [20-26]. Para fins de comparação, para caracterizar o grafite, são necessárias ao menos 100 camadas de grafeno [20].

Sua química de superfície idêntica aos dos nanotubos de carbono combinada com sua geometria planar e as propriedades físicas do grafeno contribui para que os GNPs apresentem propriedades mecânicas, elétricas e térmicas excepcionais e distintas [21,22,26-28]. Além disso, esse nanoreforço tem sido considerado uma alternativa ideal na modificação das propriedades de polímeros devido a abundância de grafite na natureza como material de origem, bem como sua produção ser possível por métodos como intercalação ácida, intercalação-esfoliação e síntese assistida por micro-ondas [20,23], que são relativamente mais simples e baratos em comparação aos métodos utilizados para obtenção de outros nanoreforços grafiticos, que exigem equipamentos caros, complexos e que demandam muita energia [21,27]. Desse modo, o GNP é considerado um tipo de

nanoreforço de baixo custo para substituir os nanotubos de carbono de alto custo em muitas aplicações importantes [21] e como mencionado anteriormente, a pesquisa e o desenvolvimento de nanocompósitos de polímeros biodegradáveis têm sido amplamente explorados. Até o momento, ainda que recente, a literatura já evidencia diversas produções bem-sucedidas de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis com nanoreforço de GNP [26]. Pequenas adições em % massa de GNP já conferem significativo aumento na resistência à tração, dureza, módulo de elasticidade [23,24,26,27,30-32], condutividades térmica e elétrica [25-28], além de também atuar como uma agente estabilizante, diminuindo a taxa de degradação e aumentando a reprocessabilidade de polímero [22,24].

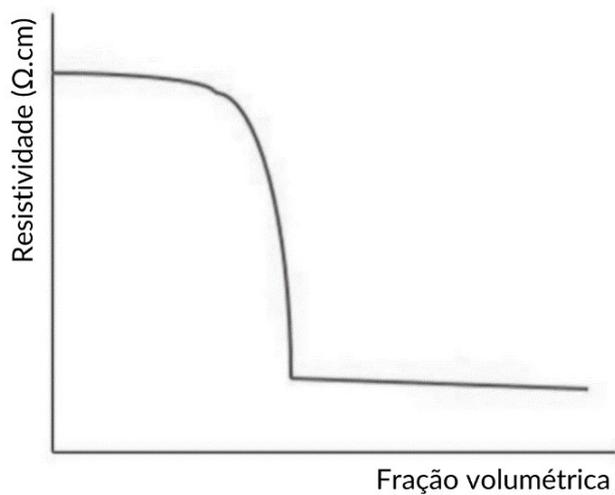
3.6 Nanocompósitos Poliméricos Condutores

Quando são empregadas uma fase contínua polimérica e uma fase dispersa que apresenta boas propriedades elétricas, como os derivados de grafeno e as nanopartículas metálicas, nanocompósitos poliméricos condutores são obtidos, que apresentam, além da possibilidade de condução elétrica, boas propriedades mecânicas [33]. Nesses casos, a matriz polimérica atua transmitindo e distribuindo as tensões para as nanocargas, uma vez que, de um modo geral, apresentam menor rigidez e maior tenacidade, e por sua vez, os agentes de reforços atuam resistindo a carga mecânica aplicada [33].

Um fenômeno observado em nanocompósitos poliméricos condutores trata-se da variação da condução elétrica em função do teor de partículas condutoras e a existência de uma quantidade crítica que promove uma diminuição acentuada da resistividade elétrica do material, denominada limite de percolação elétrica, e que depende da matriz polimérica, do nanoreforço e do processamento empregado [33,34]. A Figura 5 demonstra a queda súbita de resistividade elétrica a partir do limite de percolação elétrica.

Este aumento de condução elétrica se dá devido a formação de uma rede contínua na matriz polimérica, um caminho pelo qual os elétrons podem fluir, e o valor máximo de condutividade elétrica do nanocompósito é limitado pela condução máxima intrínseca da nanocarga [33].

Figura 5 - Resistividade elétrica de um nanocompósito em função do teor de nanoreforço.



Fonte: Adaptado de [33].

No tocante às principais aplicações, os nanocompósitos poliméricos condutores têm sido empregados amplamente em sensores piezoelétricos, radares, escudos contra interferência eletromagnética e dispositivos para dissipação de cargas estáticas [33]. Esta última aplicação devido à sua elevada resistência específica, baixa densidades e elevada eficiência dissipativa [33].

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

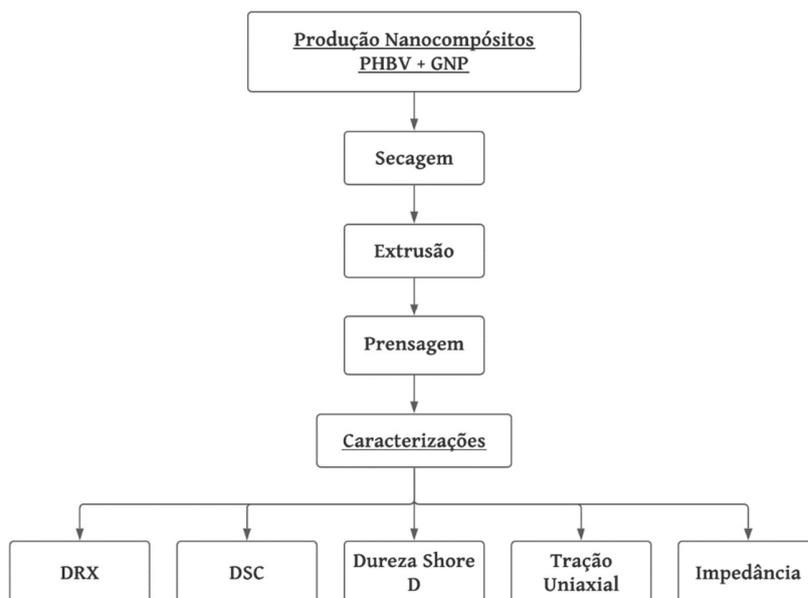
Para a produção dos nanocompósitos poliméricos de PHBV/GNP foram utilizados os materiais com as seguintes especificações:

- PHBV da empresa Nature Plast (França) e especificação PHI 002, com teor de HV correspondente a 2%, massa específica de $1,23 \text{ g/cm}^3$, índice de fluidez de 5 a 10 g/10 min ($190 \text{ }^\circ\text{C}$; 2,16 kg) e massa molar ponderal média (Mw) na faixa de 400.000- 500.000 g/mol;
- Nanoplaquetas de grafeno (GNP) da empresa Cheaptube (EUA), com pureza superior a 97%, tamanho médio de partícula maior $2 \text{ }\mu\text{m}$ e espessura entre 8-15 nm, com 25 camadas de grafeno;
- Nanoplaquetas de grafeno (GNP) de origem nacional fornecidos pela empresa MGGrafeno (Brasil), com 25 camadas de grafeno.

4.2 Métodos

A metodologia deste trabalho de conclusão de curso contemplou a produção de nanocompósitos de PHBV/GNP e caracterização microestrutural, térmica, mecânica e elétrica das amostras produzidas. Esta metodologia está ilustrada em etapas na Figura 6.

Figura 6 - Fluxograma do trabalho.



Fonte: Elaboração própria.

4.2.1 Preparação das amostras de nanocompósitos de PHBV/GNP

Foram preparadas amostras de nanocompósitos de PHBV com adição de 3 e 5% em massa de dois tipos de GNP (origem nacional e importada). A Tabela 5 apresenta as composições e nomenclaturas utilizadas neste trabalho.

Tabela 4 - Composições dos nanocompósitos a serem produzidos.

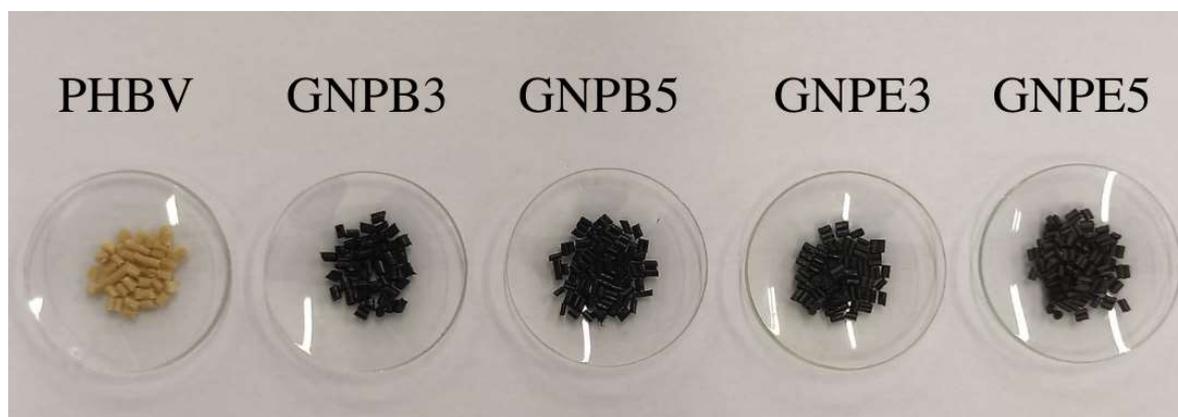
	PHBV (%)	GNP BR (%)	GNP EUA (%)	Nomenclatura
Composições	100	-	-	PHBV
	97	3	-	GNPB3
	95	5	-	GNPB5
	97	-	3	GNPE3
	95	-	5	GNPE5

Fonte: Elaboração própria.

A fim de evitar qualquer umidade que prejudicasse o processamento, o PHBV foi seco em estufa a vácuo à 70 °C por um período de 24 h antes do processamento. O processamento foi realizado em uma mini extrusora de rosca dupla, modelo AX16:40DR da empresa AX Plásticos, com $L/D = 40$ e $D = 16$ mm. A extrusora foi configurada com rotação das roscas de 50 rpm e rotação de alimentação de 30 rpm, para um perfil de temperaturas de 150/155/155/160/160 °C. Assim que saíam da extrusora, os polímeros eram granulados, de modo a serem obtidos os *pellets* dos nanocompósitos, como mostra a Figura 7.

Para a conformação do material, as amostras permaneceram por 24 h na estufa a 70 °C e foram preparados filmes, utilizados no ensaio de tração uniaxial, e placas, tendo em vista o ensaio de dureza Shore D, em uma prensa hidropneumática, modelo PR8HP da marca MH Equipamentos LTDA, como ilustra a Figura 8.

Figura 7 - Pellets das amostras processadas por extrusão.



Fonte: Elaboração própria.

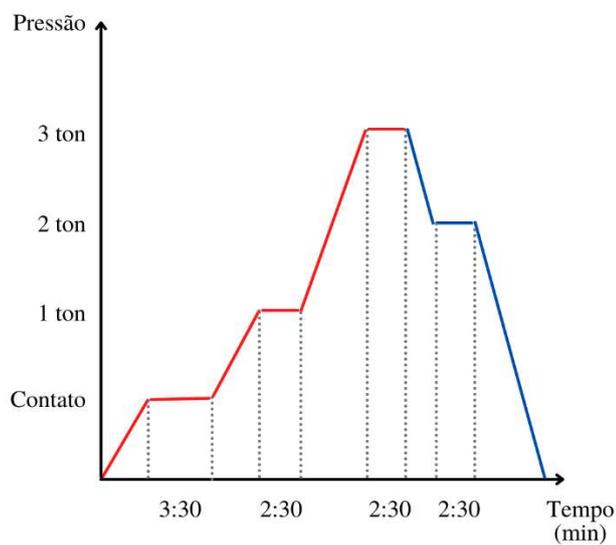
Figura 8 - Prensa hidropneumática.



Fonte: Elaboração própria.

Para a preparação dos filmes, foram utilizados 10g de cada polímero, à 210 °C e perfil de pressão com 3:30 min de contato entre as placas, 2:30 min com pressão em 1 ton; 2:30 min compressão à 3 ton e 2:30 min de resfriamento sob pressão de 2 ton, como exposto na Figura 9.

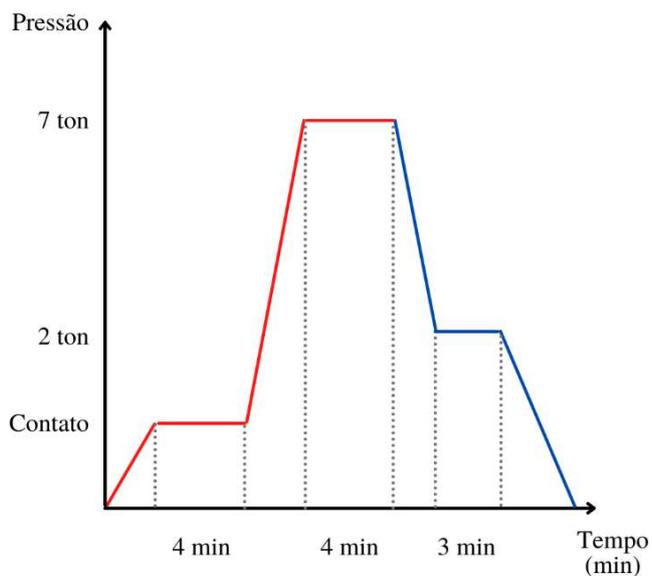
Figura 9 - Perfil de pressão utilizado na preparação dos filmes.



Fonte: Elaboração própria.

Por sua vez, para a preparação das placas, foram utilizados 10g de cada polímero, à 220 °C e perfil de pressão com 4 min de contato, 4 min com aplicação de 7 ton e 3 min de resfriamento sob pressão de 2 ton, como exposto na Figura 10.

Figura 10 - Perfil de pressão utilizado na preparação das placas.



Fonte: Elaboração própria.

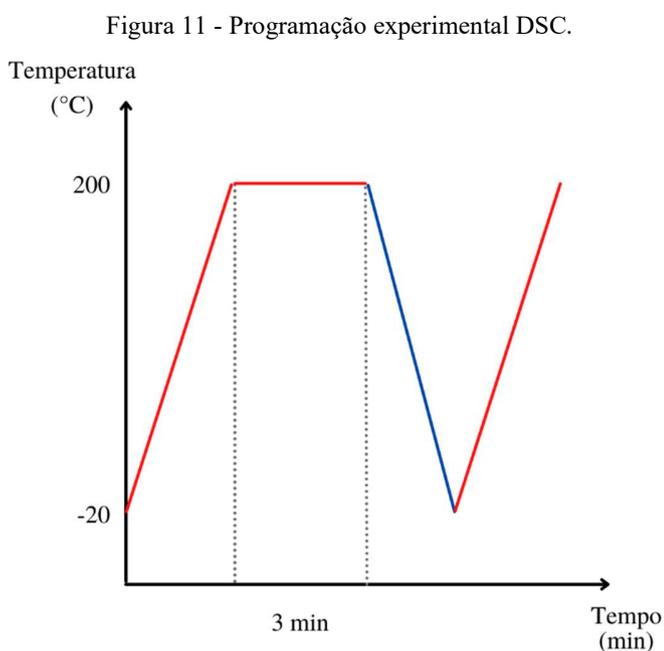
4.2.2 Caracterização microestrutural dos nanocompósitos PHBV/GNP

Para a caracterização microestrutural dos nanocompósitos de PHBV/GNP foi empregada a técnica de difração de raios-X (DRX), realizada em um difratômetro de raios-X da marca Rigaku, modelo Ultima IV. O ensaio foi executado a uma tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, fendas de 10 mm/8 mm, velocidade de 10°/min e ângulo (2θ) variando de 5 a 80°.

4.2.3 Caracterização térmica dos nanocompósitos PHBV/GNP

Para a caracterização térmica das amostras, foi empregado a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC), utilizando um equipamento da TA Instruments, modelo Q2000, com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo constante de 50 ml/min, com a seguinte programação experimental:

1. Aquecimento a 10 °C/min, de -20 °C até 200 °C;
2. Isotherma de 3 min, a 200 °C, para eliminação do histórico térmico das amostras;
3. Resfriamento a 10 °C/min, de 200 °C a -20 °C;
4. Aquecimento a 10 °C/min, de -20°C até 200°C, como ilustrado na Figura 13.



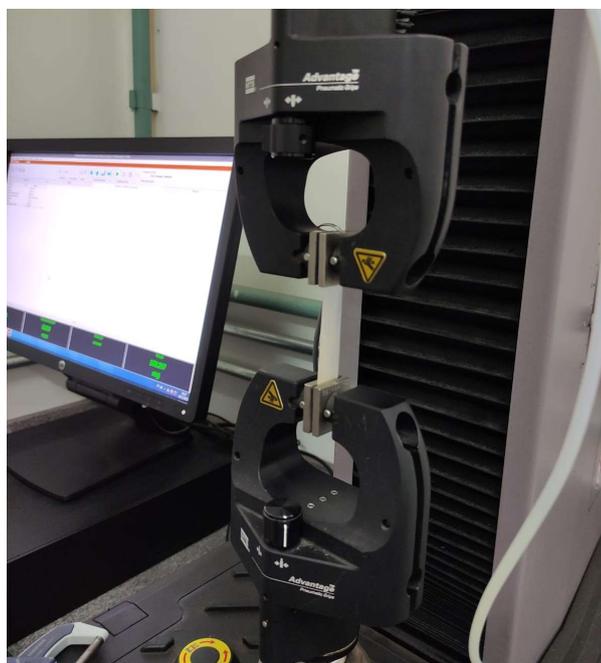
Fonte: Elaboração própria.

4.2.4 Caracterização mecânica dos nanocompósitos PHBV/GNP

Para as caracterizações mecânicas dos nanocompósitos foram empregados os ensaios de tração uniaxial e dureza Shore D.

Para o ensaio de tração uniaxial, os corpos de prova foram avaliados de acordo com a norma ASTM D882-18 [34], utilizando máquina universal de ensaios MTS Criterion, modelo 42, exposta na Figura 11, com célula de carga de 50 kN e velocidade de subida da travessa de 50 mm/min. Para cada composição preparada, foram ensaiados 5 corpos de prova.

Figura 12 - MTS Criterion Model 42.



Fonte: Elaboração própria.

Já para o ensaio de dureza Shore D, os corpos de prova foram ensaiados de acordo com a norma ASTM D2240-15 [35], utilizando o durômetro Shore D portátil digital, modelo DP-400 da marca Instrutherm, representado na Figura 12. Foram feitas 9 medidas de dureza para cada composição produzida, por intermédio da penetração do endentador no material via aplicação de uma força necessária para obter um contato firme entre o sensor compressor e a amostra.

Figura 13 - Durômetro Shore D portátil.



Fonte: Elaboração própria.

4.2.5 Caracterização elétrica dos nanocompósitos PHBV/GNP

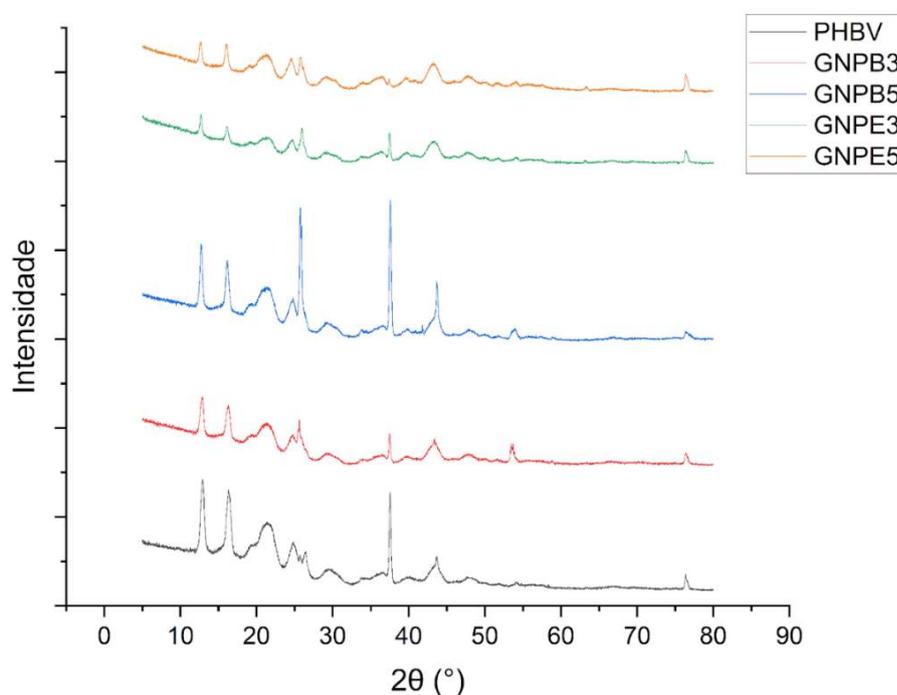
Para a caracterização elétrica, foi empregada a técnica de espectroscopia de impedância, na qual as amostras foram metalizadas em um metalizador, modelo MED020 da marca Bal-tec, e foram feitas medidas de impedância utilizando um analisador de impedância, modelo Solartron SI 1260 da marca AMETEK Scientific Instruments, configurado com frequência de 100 Hz e amplitude de voltagem de 0,2 V.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização microestrutural

A técnica DRX foi empregada para analisar a estrutura do PHBV e dos nanocompósitos de PHBV/GNP com diferentes tipos e teores de GNP, a fim de verificar se a nanocarga foi incorporada na matriz polimérica de maneira bem-sucedida. A Figura 14 apresenta os difratogramas do PHBV e dos nanocompósitos de PHBV e GNP.

Figura 14 – Difratogramas de DRX para as diferentes composições estudadas.



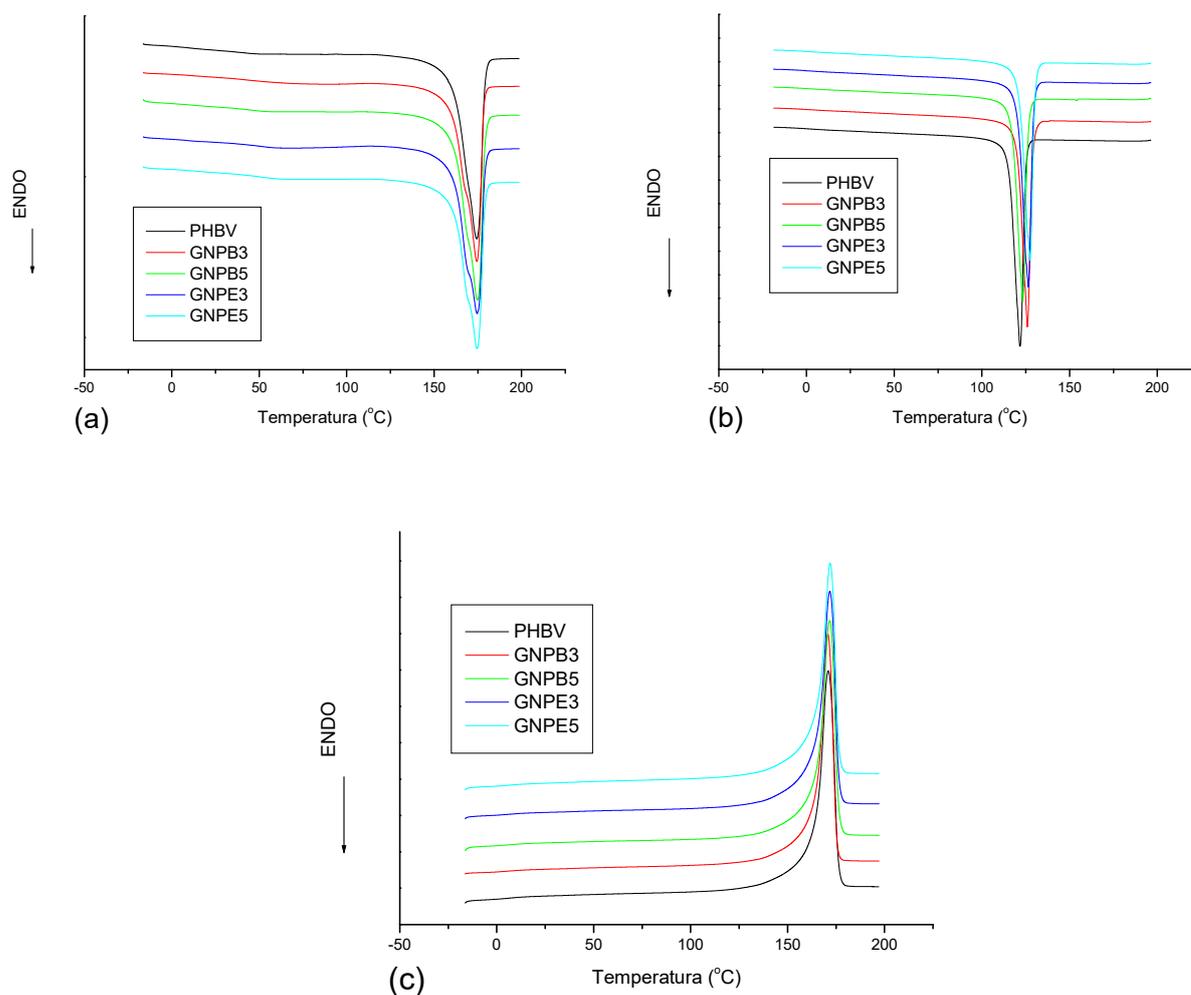
Fonte: Elaboração própria.

É possível observar, que o PHBV apresentou alguns picos característicos nos ângulos 13°, 16°, 22° e 37°, tendo sido os três primeiros corroborados pela literatura [37]. Por sua vez, em todos os nanocompósitos, além dos picos mencionados anteriormente referentes ao PHBV, foi verificado um pico característico no ângulo 26°, devido à presença das nanoplaquetas de grafeno, como também pode ser corroborado pela literatura [38]. Desse modo, por intermédio da análise microestrutural de DRX pôde ser verificado que a incorporação de GNP na matriz de PHBV foi realizada com sucesso.

5.2 Caracterização térmica

A Figura 15 apresenta as curvas de DSC das composições estudadas.

Figura 15 – Curvas de DSC para as diferentes composições estudadas: (a) primeiro aquecimento, (b) segundo aquecimento e (c) resfriamento.



Fonte: Elaboração própria.

A Tabela 8 apresenta os valores obtidos na análise DSC de temperaturas de transição vítrea (T_g), fusão cristalina (T_m) no primeiro e segundo aquecimento, temperatura de cristalização (T_c) no resfriamento e grau de cristalinidade (X_c).

Tabela 5: Valores de T_g , T_m , T_c e X_c obtidos por DSC para diferentes composições de amostra.

Amostra	1º Aquecimento				Resfriamento	2º Aquecimento			
	Tg1 (°C)	Tm1 (°C)	DHm1 (J/g)	Xc1 (%)	Tc (°C)	Tg2 (°C)	Tm2 (°C)	DHm2 (J/g)	Xc2 (%)
PHBV	2	174	83,78	57,4	122	2	171	95,96	65,7
GNPB3	2	174	72,28	51	126	2	171	90,16	63,7
GNPB5	2	175	78,47	56,6	123	2	172	93,02	67,1
GNPE3	2	175	78,02	55,1	126	2	172	92,53	65,3
GNPE5	2	175	75,2	54,2	127	2	172	91,25	65,8

Fonte: Elaboração própria.

Com relação ao comportamento térmico dos nanocompósitos PHBV/GNP, por intermédio da técnica DSC foi possível observar que a adição das GNP não alterou os valores de T_g e T_m em ambos os aquecimentos, apenas apresentou uma pequena influência em T_c no resfriamento.

Com relação aos graus de cristalinidade, no primeiro aquecimento, o PHBV puro apresentou maior grau de cristalinidade em relação a todos os nanocompósitos e os dois tipos de GNP apresentaram comportamentos diferentes. O GNP de origem brasileira ocasionou uma diminuição de X_c do PHBV com adição de 3% em massa, porém a adição de 5% em massa de GNPB não alterou muito o valor de X_c , já a GNP de origem americana pouco influenciou nessa propriedade. Por sua vez, no segundo aquecimento apenas a adição de 5% em massa de GNP nacional foi capaz de aumentar o grau de cristalinidade do PHBV, sendo um indicativo para composições maiores de que essa GNP possa atuar como agente nucleante.

5.3 Caracterizações mecânicas - Ensaios de dureza Shore D e tração uniaxial

Todas as medidas obtidas no ensaio de dureza Shore D foram tratadas, de modo que na Tabela 5 estão dispostos os valores médios e de desvio padrão para cada uma das amostras ensaiadas.

Tabela 6: Valores de dureza Shore D para diferentes composições de amostra.

Amostra	Dureza (Shore D)
PHBV	69,2 ± 7,1
GNPB3	70,9 ± 5,8
GNPB5	71,6 ± 4,1
GNPE3	74,8 ± 6,9
GNPE5	75,3 ± 5,6

Fonte: Elaboração própria.

É possível analisar que a adição das GNP, tanto de origem nacional como importada, proporcionou o aumento esperado na dureza dos nanocompósitos. Entretanto, o GNP de origem americana (GNPE) apresentou uma influência mais significativa, com um aumento de 8 e 8,8%, respectivamente para as adições de 3 e 5% em massa de GNPE. Como as nanoplacas de grafeno apresentam dureza superior ao da matriz polimérica, estas contribuem para o aumento do valor dessa propriedade quando adicionadas ao PHBV.

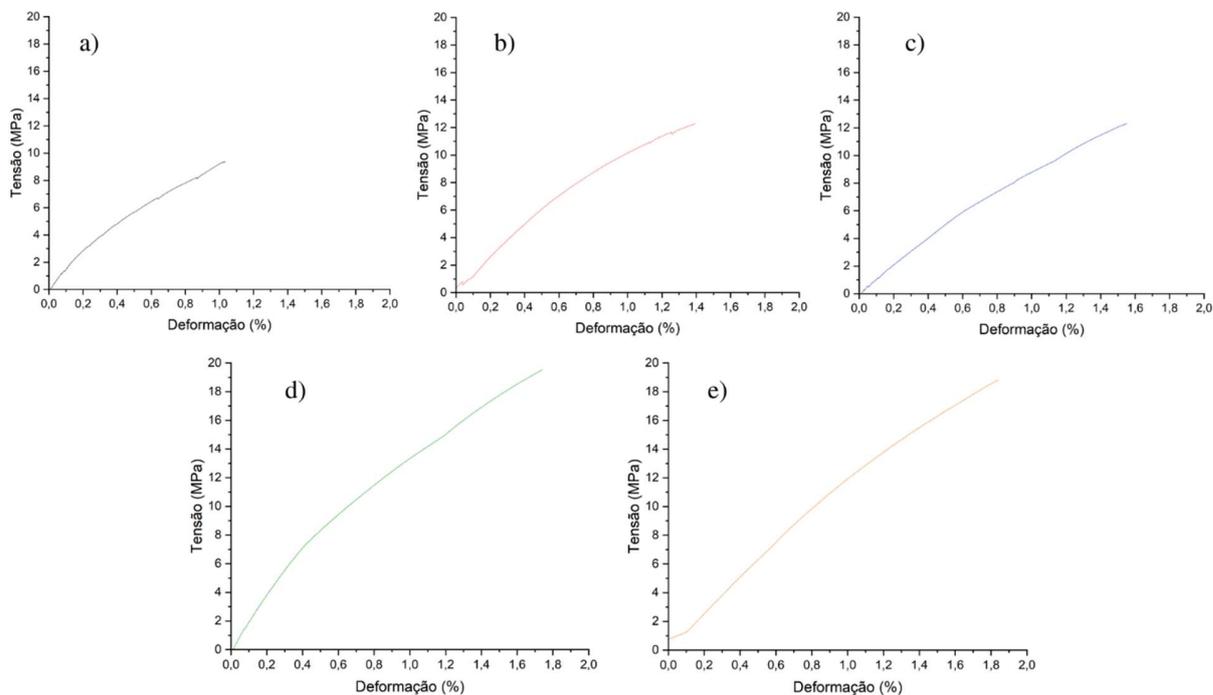
Na Tabela 6 estão apresentados os resultados obtidos no ensaio de tração uniaxial, como o módulo elástico, limite de resistência à tração e alongamento na ruptura, para as diferentes composições ensaiadas e na Figura 16 estão ilustradas as curvas de tensão *versus* deformação para cada composição ensaiada.

Tabela 7: Valores médios e de desvio padrão para módulo elástico (E), limite de resistência à tração (LTR) e alongamento na ruptura (ϵ_r) para diferentes composições de amostra.

Amostra	E (MPa)	LTR (MPa)	ϵ_r (%)
PHBV	1144,14 ± 228,21	8,81 ± 0,91	1,05 ± 0,18
GNPB3	1337,31 ± 125,09	13,32 ± 2,0	1,46 ± 0,26
GNPB5	1348,34 ± 255,57	14,47 ± 2,07	1,51 ± 0,17
GNPE3	1399,48 ± 162,24	18,78 ± 1,51	1,74 ± 0,24
GNPE5	1438,32 ± 233,82	13,71 ± 1,38	1,25 ± 0,01

Fonte: Elaboração própria.

Figura 16 – Curvas tensão x deformação para diferentes composições de amostra: a) PHBV b) GNPB3 c) GNPB5 d) GNPE3 e) GNPE5.



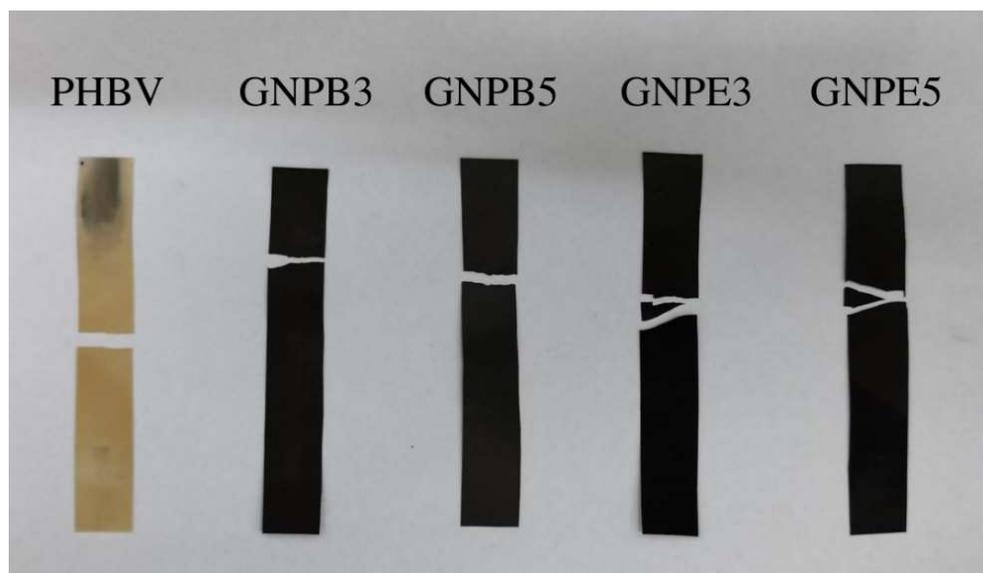
Fonte: Elaboração própria.

É possível observar um aumento expressivo nos valores de módulo elástico com a adição de GNP, as adições de 3% em massa do nanoreforço nacional resultaram em um aumento de 16,8%, ao passo que, as de 5% em massa resultaram em 17,8%. Novamente, o GNP de origem americana apresentou resultados mais significativos, com aumentos de 22,3% e 25,7%, para as composições de 3% e 5% em massa, respectivamente.

Também foram observados, ao contrário do que se esperava, aumentos notáveis no limite de resistência à tração (LTR) e alongamento em ruptura (ϵ_r). Nas amostras GNPB3 e GNPB5, foram obtidos aumentos no LTR de 51,2% e 64,2%, respectivamente. Enquanto que nas amostras GNPE3 e GNPE5, 113,2% e 55,6%. Por sua vez, os aumentos referentes ao alongamento em ruptura foram de 38,1% e 43,8% para GNP nacional, e 65,7% e 19% para o GNP importado. Para explicar esses valores, uma possível teoria é que o grafeno atua como agente lubrificante na matriz polimérica, de modo que, ainda que aumente a dureza por apresentar um módulo elástico maior, também facilita a movimentação das cadeias, adicionando mais ductilidade simultaneamente.

Também foi observado, durante a realização do ensaio, que os nanocompósitos, devido à presença das nanoplaquetas de grafeno, apresentaram rupturas mais frágeis, como é possível verificar na Figura 17.

Figura 17 – Amostras ensaiadas por tração uniaxial.



Fonte: Elaboração própria.

5.4 Caracterização elétrica - Espectroscopia de impedância

Os valores obtidos na análise de espectroscopia de impedância de resistividade elétrica e condutividade elétrica para as composições analisadas estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Valores de resistividade elétrica e condutividade elétrica para diferentes composições de amostra.

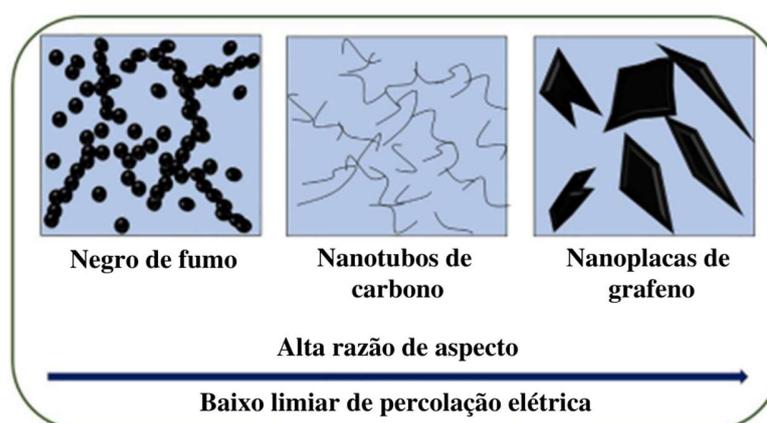
Amostra	Resistividade elétrica ($\Omega.m$)	Condutividade elétrica (S/m)
PHBV	$4,43 \times 10^{13}$	$2,25 \times 10^{-14}$
GNPB3	$3,40 \times 10^{13}$	$2,90 \times 10^{-14}$
GNPB5	$3,40 \times 10^{13}$	$2,94 \times 10^{-14}$
GNPE3	$3,08 \times 10^{13}$	$3,24 \times 10^{-14}$
GNPE5	$6,74 \times 10^4$	$1,48 \times 10^{-5}$

Fonte: Elaboração própria.

Como resultado, foi obtido que todas as amostras se mostraram isolantes, exceto a composição com adição de 5% em massa de GNP importado, tendo o GNP atuado para o alcance do limite de percolação elétrica, criando uma rede na qual os elétrons pudessem se movimentar ao longo do material. A percolação elétrica depende de fatores como a quantidade de carga adicionada, o fator de forma da partícula adicionada, a dispersão e a distribuição dessa carga na matriz.

As nanoplacas de grafeno são de difícil dispersão em matrizes poliméricas, para alcançar a percolação elétrica se faz necessário o uso de quantidades maiores comparados a nanotubos de carbono, por exemplo. A Figura 18 mostra uma comparação entre diferentes materiais carbonosos considerando a razão de aspecto e as propriedades elétricas.

Figura 18 – Relação entre razão de aspecto e percolação elétrica entre diferentes materiais carbonosos.



Fonte: Traduzido de [39].

As nanoplacas de grafeno (ou grafite) atingem a percolação elétrica quando adicionadas em maiores quantidades presentes nos nanocompósitos. Ainda que apenas a composição com 5% em de GNP importado tenha apresentado comportamento antiestático, o resultado atingido se mostra animador para futuras pesquisas relacionadas a produção de nanocompósitos poliméricos condutores e corrobora com o estudo de Mahamud *et al* [25], que também atingiu significativo aumento da condutividade elétrica a partir da composição de 5% em massa de GNP na matriz polimérica de PHBV.

Assim, para uso como embalagens antiestáticas utilizando a GNP de origem nacional, será necessária a adição de quantidades superiores a 5% em massa na composição.

6. CONCLUSÕES

Nanocompósitos poliméricos foram preparados por extrusão adicionando 3 e 5% em massa de nanoplaças de grafeno (GNP) de origens nacional (Brasil) e importada (EUA) em uma matriz polimérica biodegradável de PHBV. Por intermédio de análises microestruturais, térmicas, mecânicas, térmicas e elétricas foi possível estudar a influência do GNP como nanoreforço. O GNP foi adicionado com sucesso na matriz polimérica, o que foi comprovado pela técnica DRX, por intermédio da técnica DSC foi observado que a adição do nanoreforço não apresentou influência nas temperaturas de transição vítrea ou de fusão cristalina, apenas uma pequena influência na temperatura de cristalização. Já no tocante às propriedades mecânicas, o GNP atuou aumentando a dureza Shore D, o módulo elástico, o limite de tração à ruptura e o alongamento na ruptura, essas duas últimas alterações evidenciando um possível caráter lubrificante do grafeno, quando em uma matriz polimérica. Já com relação às propriedades elétricas, a adição de 5% em massa de GNP importado se mostrou bem-sucedida em atingir o limite de percolação elétrica, sendo possível a aplicação no setor de embalagens antiestáticas.

7. REFERÊNCIAS

- [1] MENEZES, F.; SILVA, T. F.; PASSADOR, F. R.; LEMES, A. P. Características Físicas e Térmicas de Blendas Poliméricas de PHBV com Elastômeros. **Meio Ambiente, Sustentabilidade e Agroecologia**, v. 4, cap. 22, p. 214 - 226. 2019 Disponível em: doi:10.22533/at.ed.3091916042122. Acesso em: 11 mai. 2021.
- [2] MACEDO, J. S.; COSTA, M. F.; THIRÉ, R. M. S. M. Compósitos Biodegradáveis: Matrizes poliméricas reforçadas com resíduos do processamento de fibras de casca de coco. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 9., 2007, Campina Grande. São Carlos: Associação Brasileira de Polímeros, 2007. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2007/PDF/560.pdf>> Acesso em: 5 jul. 2021.
- [3] HACK, R.; CARDOSO, S. C. A.; CORREIA, C. H. G.; BECKER, D.; PEZZIN, S. H. Estudo das Propriedades Térmicas em Nanocompósitos Poliméricos Reforçados com Grafeno. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 12., 2013. São Carlos: Associação Brasileira de Polímeros, 2013. Disponível em: <http://e-democracia.com.br/cbpol/anais/2013/pdf/6EQV.pdf>. Acesso em: 11 mai. 2021.
- [4] VIEIRA, L. S.; ANJOS, E. G. R.; VERGINIO, G. E. A.; OYAMA, I. C.; BRAGA, N. F.; SILVA, T. F.; MONTAGNA, L. S.; REZENDE, M. C.; PASSADOR, F. R. Carbon-based materials as antistatic agents for the production of antistatic packaging: a review. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, p. 3929-3947, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10854-020-05178-6>. Acesso em: 14 jul. 2021.
- [5] OYAMA, I. C.; SOUZA, G. P. M.; REZENDE, M. C.; MONTAGNA, L. S.; PASSADOR, F. R. A new eco-friendly green composite for antistatic packaging: Green low-density polyethylene/glassy carbon. **Polymer Composites**, v. 41, p. 2744-2752, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pc.25572>. Acesso em: 19 jul. 2021.
- [6] MONTAGNA, L. S.; MONTANHEIRO, T. L. A.; MACHADO, J. P. B.; PASSADOR, F. R.; LEMES, A. P.; REZENDE, M. C. Effect of Graphite Nanosheets on Properties of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). **International Journal of Polymer Science**, v. 2017, Article ID 9316761, 9 páginas. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2017/9316761>. Acesso em: 5 jul. 2021.
- [7] ALENCAR, E.; SANTANA, D. Processos de Obtenção do Grafenos, suas Aplicações e sua Importância para o Brasil. **Revista Acadêmica Oswaldo Cruz**, v. 16, 2016. Disponível em:

http://revista.oswaldocruz.br/Content/pdf/Edicao_16_ALENCAR_Eduardo.pdf. Acesso em: 11 mai. 2021.

[8] FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C, Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade de resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811-816, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000400031>. Acesso em: 5 jul. 2021.

[9] BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011. Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/viewFile/222/204>. Acesso em: 5 jul. 2021.

[10] RAZA, Z. A.; ABID, S.; BANAT, I. M. Polyhydroxyalkanoates: Characteristics, production, recent developments and applications. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 126, p. 45–56, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.10.001>. Acesso em: 5 jul. 2021.

[11] LEMES, A. P.; SOTO-OVIEDO, M. A.; WALDMAN, W. R.; INNOCENTINI-MEI, L. H.; DURÁN, N. Effect of Lignosulfonate on the Thermal and Morphological Behavior of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 18, p. 250-259, 2010. Disponível em: [10.1007/s10924-010-0170-7](https://doi.org/10.1007/s10924-010-0170-7). Acesso em: 5 jul. 2021.

[12] CALVÃO, Patrícia Schmid. **Obtenção e caracterização de misturas de polímero biodegradável P[3HB] e seu copolímero P[3HB-co-HV] com elastômeros**. 2009. Tese (Doutorado) - Engenharia de Materiais. Escola Politécnica USP, São Paulo, 2009. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-29092010-164518/publico/Tese_Patricia_Schmid_Calvao.pdf. Acesso em: 5 jul. 2021.

[13] REDDY, M. M.; VIVEKANANDHAN, S.; MISRA, M.; BHATIA, S.K.; MOHANTY, A. Biobased Plastics and Bionanocomposites: Current Status and Future Opportunities. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10-11, p. 1653-1689, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.006>. Acesso em: 5 jul. 2021.

[14] MOREIRA, Francys Kley Vieira. **Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose**. 2010. Dissertação (Mestrado) - Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010. Disponível

em: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/817/3298.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 5 jul. 2021.

[15] LEMES, A.P.; MONTANHEIRO, T. L. A.; SILVA, A.P.; DURÁN, N. PHBV/MWCNT Films: Hydrophobicity, Thermal and Mechanical Properties as a Function of MWCNT Concentration. **Journal of Composites Science**, v. 3, 12, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/jcs3010012>. Acesso em: 5 jul. 2021.

[16] VADAHANAMBI, S.; Lee, I.; CHUN, H. H.; PARK, H.. Graphene reinforced biodegradable poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) nano-composites. **Express Polymer Letters**, v. 7, n. 4, p. 320–328, 2013. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/250614350_Graphene_reinforced_biodegradable_poly_3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate_nano-composites. Acesso em: 5 jul. 2021.

[17] SEGUNDO, J. E. D. V.; VILAR, E. O. Grafeno: uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica Materiais e Processos**. v. 11, n. 2, p. 54–57, 2016. Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/viewFile/493/387>. Acesso em: 5 jul. 2021.

[18] JESUS, K. A.; FREIRE, E.; GUIMARÃES, M. J. O. C. Grafeno: Aplicações e Tendências Tecnológicas. **Revista de Química Industrial**, v. 737, p. 14-19, 2012. Disponível em: <https://www.abq.org.br/rqi/2012/737/RQI-737-pagina14-Grafeno-Applicacoes-e-Tendencias-Tecnologicas.pdf>. Acesso em: 5 jul. 2021.

[19] MOHAN, V. B.; LAU, K. T.; HUI, D.; BHATTACHARYYA, D. Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. **Composites Part B: Engineering**, v. 142, p. 200-220, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.01.013>. Acesso em: 5 jul. 2021.

[20] KUMAR, D.; SINGH, K.; VERMA, V.; BHATTI, H. S. Microwave assisted synthesis and characterization of graphene nanoplatelets. **Applied Nanoscience**, v. 6, p. 97-103, 2016. Disponível em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s13204-015-0415-9.pdf>. Acesso em: 5 jul. 2021.

[21] LI, B.; ZHONG, W. Review on polymer/graphite nanoplatelet nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v.46, p. 5595-5614, 2011. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/225868873_Review_on_polymergraphite_nanoplatelet_nanocomposites. Acesso em: 14 dez. 2021.

- [22] BOTTA, L.; SCAFFARO, R.; SUTERA, F.; MISTRETTA, M. C. Reprocessing of PLA/Graphene Nanoplatelets Nanocomposites. **Polymers**, 10(1), 18, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym10010018>. Acesso em: 14 dez. 2021.
- [23] GONÇALVES, C.; PINTO, A.; MACHADO, A. V.; MOREIRA, J.; GONÇALVES, I. C.; MAGALHÃES, F. Biocompatible Reinforcement of Poly(Lactic Acid) With Graphene Nanoplatelets. **Polymer Composites**, v.39, p. 308-320, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pc.24050>. Acesso em 14 dez 2021.
- [24] PINTO, A. M.; GONÇALVEZ, C.; GONÇALVEZ, I. C.; MAGALHÃES, F. D. Effect of biodegradation on thermo-mechanical properties and biocompatibility of poly(lactic acid)/graphene nanoplatelets composites. **European Polymer Journal**, v. 85, p. 431-444, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.10.046>. Acesso em 14 dez. 2021.
- [25] MAHAMUD, S. N. S.; GANESAN, O.; PISAL, M. H. M.; RABAT, N. E. Effect of graphene nanoplatelet addition on the electrical conductivity of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) biocomposites. **Journal of Physics: Conference Series**, 2021. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/2080/1/012010>. Acesso em 14 dez. 2021.
- [26] GAO, Y.; PICOT, O. T.; BILOTTI, E.; PEIJS, T. Influence of Filler Size on the Properties of Poly(lactic acid) (PLA)/Graphene Nanoplatelet (GNP) Nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 86, p. 117-131, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.10.045>. Acesso em 14 dez. 2021.
- [27] PAPADOPOULOU, E. L.; BASNETT, P.; PAUL, U. C.; MARRAS, S.; CESARACCIU, L.; ROY, I.; ATHANASSIOU, A. Green Composites of Poly(3-hydroxybutyrate) Containing Graphene Nanoplatelets with Desirable Electrical Conductivity and Oxygen Barrier Properties. **American Chemical Society Omega**, v. 4, p. 19746-19755, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02528>. Acesso em 14 dez. 2021.
- [28] GU, T.; SUN, D.; QI, X.; YANG, J.; ZHAO, C.; EI, Y.; WANG, Y. Synchronously enhanced thermal conductivity and heat resistance in poly (L-lactide)/graphene nanoplatelets composites via constructing stereocomplex crystallites at interface. **Composites Part B: Engineering**, v. 224, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109163>. Acesso em 14 dez. 2021.

- [29] PINTO, A. M.; CABRAL, J.; TANAKA, D. A. P.; MENDES, A. M.; MAGALHÃES, F. D. Effect of incorporation of graphene oxide and graphene nanoplatelets on mechanical and gas permeability properties of poly(lactic acid) films. **Polymer International**, v.62, p. 33-40, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pi.4290>. Acesso em 14 dez. 2021.
- [30] CHIENG, B. W.; IBRAHIM, N. A.; YUNUS, W. M. Z. W.; HUSSEIN, M. Z.; SILVERAJAH, V. S. G. Graphene Nanoplatelets as Novel Reinforcement Filler in Poly(lactic acid)/Epoxidized Palm Oil Green Nanocomposites: Mechanical Properties. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, 2021. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23109829/>. Acesso em 14 dez. 2021.
- [31] SCAFFARO, R.; BOTTA, L.; MAIO, A.; GALLO, G. PLA graphene nanoplatelets nanocomposites: Physical properties and release kinetics of an antimicrobial agent. **Composites Part B: Engineering**, v. 109, p. 138-146, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.10.058>. Acesso em 14 dez. 2021.
- [32] CHIENG, B. W.; IBRAHIM, N. A.; YUNUS, W. M. Z. W.; HUSSEIN, M. Z. Poly(lactic acid)/Poly(ethylene glycol) Polymer Nanocomposites: Effects of Graphene Nanoplatelets. **Polymers**, v. 6, p. 93-104, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym6010093>. Acesso em 14 dez. 2021.
- [33] SANTOS, João Paulo Ferreira. **Obtenção de estruturas de nanocompósitos poliméricos híbridos condutores**. 2013. Dissertação (Mestrado) - Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/923?show=full>. Acesso em: 5 jul. 2021.
- [34] COELHO, Paulo Henrique da Silva Leite. **Estudos do limiar de percolação elétrica de nanocompósitos poliméricos híbridos de PMMA com nanotubos de carbono e negro de fumo**. Tese (Doutorado) - Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014. Disponível em: http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/266054/1/Coelho_PauloHenriquedaSilvaLeite_D.pdf. Acesso em: 5 jul. 2021.
- [35] **ASTM - D882-18**: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting.
- [36] **ASTM – D2240**: Standard Test Method for Rubber Property - Durometer Hardness.
- [37] MONTANHEIRO, T. L. A.; MONTAGNA, L. S.; MACHADO, J. P. B.; LEMES, A. P. Covalent Functionalization of MWCNT with PHBV Chains: Evaluation of the Functionalization and Production of Nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 40, 2017. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/321077939_Coalent_functionalization_of_MWCNT_with_PHBV_chains_Evaluation_of_the_functionalization_and_production_of_nanocomposites.

Acesso em 11 jan. 2022.

[38] PROLONGO, S. G.; SUÁREZ-JIMÉNEZ, R.; UREÑA, A. Graphene nanoplatelets thickness and lateral size influence on the morphology and behavior of epoxy composites. **European Polymer Journal**, v. 53, p. 292-301, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.01.019>. Acesso em 11 jan. 2022.

[39] VIEIRA, L. S.; ANJOS, E. G. R.; VERGINIO, G. E. A.; OYAMA, I. S.; BRAGA, N. F.; SILVA, T. F.; MONTAGNA, L. S.; PASSADOR, F. R. A review concerning the main factors that interfere in the electrical percolation threshold content of polymeric antistatic packaging with carbon fillers as antistatic agente. **Nano Select**, p. 1-13, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/nano.202100073>. Acesso em 17 jan. 2022.