

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
CIÊNCIAS DE MATERIAIS**

Isabela Monteiro Cesar Oyama

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS DE BLENDA
DE PLA/PHBV COM CARBONO VÍTREO E NANOPLACAS DE
GRAFENO**

São José dos Campos - SP

2022

Isabela Monteiro Cesar Oyama

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS DE BLENDAS DE PLA/PHBV COM CARBONO VÍTREO E NANOPLACAS DE GRAFENO

Dissertação apresentada à Universidade Federal de São Paulo – Instituto de Ciência e Tecnologia, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais – PPG-ECM.

Área de Concentração: Materiais e Processos para Aplicações Industriais

Orientador: Prof. Dr. Fabio Roberto Passador

Bolsa: CAPES/Processo 88887.499887/2020-00

São José dos Campos - SP

2022

Oyama, Isabela Monteiro Cesar

Desenvolvimento de compósitos híbridos de blendas de PLA/PHBV com carbono vítreo e nanoplacas de grafeno / Isabela Monteiro Cesar Oyama – São José dos Campos, 2022.

162 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Ciência e Tecnologia, 2022.

Orientador: Prof. Dr. Fabio Roberto Passador

Development of hybrid composites of PLA/PHBV blends with glassy carbon and graphene nanoplatelets/Isabela Monteiro Cesar Oyama – São José dos Campos/2022.

Palavras-chave: compósitos híbridos, carbono vítreo, GNP, PLA, PHBV,

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
CIÊNCIAS DE MATERIAIS

Chefe do Departamento: Prof. Dr. Marcelo Cristino Gama

Coordenador do Curso de Pós-Graduação: Prof. Dr. Elias de Barros Santos

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
ISABELA MONTEIRO CESAR OYAMA
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
CIÊNCIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO, EM
20 DE DEZEMBRO DE 2022.

BANCA EXAMINADORA:

PRESIDENTE DA BANCA

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

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Eduardo Henrique Backes
Universidade Federal de São Carlos

Profa. Dra. Mirabel Cerqueira Rezende
Universidade Federal de São Paulo

Aprovada em 20/12/2022

Dedico esse trabalho à educação, à ciência e ao progresso
da pesquisa brasileira.

AGRADECIMENTO

Agradeço a Deus pela saúde minha e da minha família, por nos dar proteção divina e nos guiar todos os dias.

Agradeço aos meus pais, Eunice e Marcos, por todo o carinho, conselhos e orientações que me dão, pelos momentos de descontração, constante apoio e amor.

Agradeço à minha irmã, Estela, pelo amor, companheirismo e por ser um exemplo de dedicação para mim.

Agradeço ao meu marido, Gabriel, por toda ajuda, ideias, paciência e amor. Por ser meu companheiro e me dar forças nos momentos que mais preciso.

Agradeço ao meu filho, Arthur, pelo amor mais puro que eu conheci, por ser o motivo de eu querer ser uma pessoa melhor e por me dar momentos de alegrias.

Agradeço ao professor Fabio por toda orientação, ajuda e ensinamentos que me deu durante a graduação e o mestrado.

Agradeço a todos os professores que já passaram pela minha vida por toda dedicação e carinho ao passar seus conhecimentos para mim.

Agradeço aos colegas do laboratório TecPBio, em especial Nayara, Guilherme, Erick e Gabriel, por toda a ajuda durante a parte experimental e teórica e pelos momentos de descontração que foram essenciais nessa jornada.

Agradeço à Professora Mirabel Rezende pela doação da resina fenólica utilizada neste trabalho.

Agradeço à CAPES pelo financiamento do meu projeto.

RESUMO

Materiais poliméricos são muito utilizados para a produção de carcaças de equipamentos eletrônicos, devido à facilidade de processamento, baixa massa específica, propriedades térmicas e mecânicas que atendem a essa aplicação. Entretanto, os polímeros comerciais são isolantes elétricos, e para atuar como protetor de componente eletrônico, o material deve possuir baixa resistividade elétrica. Uma alternativa para diminuir a resistividade elétrica dos polímeros é por meio da adição de cargas condutoras, destacando-se as cargas carbonosas como as nanoplacas de grafeno (GNP) e o carbono vítreo (CV). Além disso, a sinergia por meio da mistura dessas cargas pode ser uma possibilidade para utilização de menores quantidades individuais desses materiais contribuindo para a diminuição da massa específica do material. Visando a sustentabilidade ambiental, biopolímeros biodegradáveis, como o poli(ácido láctico) (PLA) e o poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBV), podem ser alternativas ao uso de polímeros convencionais. Neste contexto, compósitos híbridos de blendas de PLA/PHBV com adição de diferentes teores de CV e GNP foram preparados por extrusão de dupla rosca seguido de conformação de corpos de prova. A blenda de PLA/PHBV e compósitos de blendas de PLA/PHBV com adição de diferentes teores das cargas individuais (0,1, 0,3 e 0,5 % em massa de CV e 1, 3 e 5% em massa de GNP) e mistura das cargas (híbridos) também foram estudados e processados visando compreender o efeito de cada material carbonoso nos compósitos. As amostras foram submetidas a ensaios de biodegradação em meio sólido. As amostras foram caracterizadas por ensaios térmicos, mecânicos, elétricos, eletromagnéticos e análises morfológicas. As amostras após os ensaios de biodegradação foram caracterizadas por análise visual e perda de massa. O compósito contendo 0,5% em massa de CV e o compósito híbrido contendo 0,5% em massa de CV e 5% em massa de GNP apresentaram redução na resistividade elétrica ($1,1 \times 10^5$ e $2,0 \times 10^5 \Omega \cdot m$, respectivamente) e obtenção de propriedades de EMI SE, com atenuação total igual a 4 e 4,5 dB, respectivamente.

Palavras-chave: Compósitos híbridos, carbono vítreo, GNP, PLA, PHBV.

ABSTRACT

Development of hybrid composites of PLA/PHBV blends with glassy carbon and graphene nanoplatelets

Polymeric materials are widely used for the production of electronic component housing due to their unique properties such as ease of processing, low density, and attractive thermal and mechanical properties. However, commercial polymers are insulators and to act as an electronic component protector, the material must have low electrical resistivity. An alternative to decrease the electrical resistivity is the addition of conductive fillers such as graphene nanoplatelets (GNP) and glassy carbon (GC). In addition, synergy through the mixing of these fillers may be a possibility for the use of smaller individual amounts of these materials, contributing to the reduction of the density of the material. Aiming at environmental sustainability, biodegradable biopolymers, such as poly(lactic acid) (PLA) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV), can be alternatives to the use of conventional polymers. In this context, hybrid composites of PLA/PHBV blends with the addition of different GC and GNP contents were prepared using twin screw extrusion followed by the conformation of standardized specimens. PLA/PHBV blend and PLA/PHBV blends-based composites with the addition of different contents of individual fillers (0.1, 0.3, and 0.5 wt% of GC and 1, 3, and 5 wt% of GNP) and the hybrids composites were also processed, and studied as to understand the effect of each carbonaceous material on the composites. The samples were submitted to biodegradation tests in a solid medium. The samples were characterized by thermal tests, mechanical, morphology evaluation, electrical, and electromagnetic. The samples after the biodegradation tests were characterized by visual analysis and mass loss. The composite with 0.5 wt% of GC and the hybrid composite containing 0.5 wt% of GC and 5 wt% of GNP presented reduction in electrical resistivity (1.1×10^5 and $2.0 \times 10^5 \Omega.m$, respectively) and obtaining EMI SE properties, with total attenuation equal to 4 and 4.5 dB, respectively.

Keywords: Hybrid composites, glassy carbon, GNP, PLA, PHBV.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	12
LISTA DE TABELAS	15
1. INTRODUÇÃO	24
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA BIBLIOGRÁFICA	30
2.1. Polímeros biodegradáveis	30
2.1.1. Poli(ácido láctico) - PLA.....	35
2.1.2. Poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato) - PHBV	37
2.2. Blendas Poliméricas	38
2.2.1. Blendas PLA/PHBV	41
2.3. Propriedades elétricas e eletromagnéticas de Polímeros	47
2.3.1. A descarga eletroestática	50
2.3.2. Blindagem da EMI	53
2.4. Compósitos condutores	60
2.4.1. Carbono vítreo (CV)	61
2.4.2. Nanoplacas de grafeno	63
2.4.3. Compósitos híbridos	66
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	69
3.1. Materiais	69
3.2. Métodos	69
3.2.1. Obtenção e Caracterização do CV	70
3.2.2. Caracterização dos GNP	73
3.2.3. Processamento da blenda, compósitos e compósitos híbridos	74
3.2.4. Caracterização da blenda, compósitos e compósitos híbridos	76

4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	83
4.1.	Caracterização das cargas – CV e GNP	83
4.2.	Caracterização térmica das composições estudadas: DSC e TGA ...	87
4.3.	Caracterização mecânica das composições estudadas: Ensaio de tração uniaxial, resistência ao impacto Izod e dureza Shore D	102
4.4.	Avaliação da difração de raios-X das composições estudadas	117
4.5.	Avaliação da morfologia	121
4.6	Avaliação das propriedades elétricas	126
4.7	Avaliação das propriedades eletromagnéticas	129
4.8	Avaliação da biodegradação em solo	135
4.9	Avaliação da atividade antimicrobiana	139
5.	CONCLUSÕES	142
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	144
7.	REFERÊNCIAS	145

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da estrutura química do PLA.....	36
Figura 2: Ilustração esquemática das mudanças poliméricas que ocorrem na erosão superficial e erosão bulk. Adaptado de Von Burkersroda <i>et al.</i> [51].	37
Figura 3: Representação da estrutura química do PHBV. Sendo x o mero HB e, y, mero HV [52].	37
Figura 4: Estrutura de aditivo químico. Adaptado de Rosner [73].	48
Figura 5: Representação esquemática de equipamentos que emitem EMI. Adaptado de Gupta <i>et al.</i> [79].	53
Figura 6: Descrição de caminhos de sinal em um VNA de duas portas usando parâmetros de dispersão. Adaptado de Jaroszewski <i>et al.</i> [82].	59
Figura 7: Estrutura turbostrática do carbono vítreo [98].	61
Figura 8: Grafeno e os materiais à base de grafeno. Adaptado de Kovtun <i>et al.</i> [104].	64
Figura 9: Estrutura do GNP. Adaptado de Cataldi <i>et al.</i> [107].	65
Figura 10: Fluxograma com as principais etapas do projeto.	70
Figura 11: Perfil de temperatura utilizado para a carbonização do carbono vítreo.	71
Figura 12: Fotos da resina fenólica utilizada, do carbono vítreo obtido após a carbonização e do carbono vítreo após a moagem.....	71
Figura 13: Ensaio de biodegradação em solo.	80
Figura 14: Ensaio de atividade antimicrobiana.....	82
Figura 15: Micrografias obtidas por MEV-FEG. (A) CV e (B) GNP.....	83
Figura 16: Distribuição de tamanho das partículas de CV.	84
Figura 17: Difractogramas obtidos por DRX do CV e GNP.	85
Figura 18: Espectro Raman das GNP.	87
Figura 19: Curvas de DSC no primeiro aquecimento (A) polímeros puros, (B) blenda e compósitos e (C) blenda e compósitos híbridos.	89
Figura 20: Curvas de DSC no ciclo de resfriamento dos (A) polímeros puros, (B) blenda e compósitos e (C) blenda e compósitos híbridos.	93

Figura 21: Curvas de DSC no segundo aquecimento dos (A) polímeros puros, (B) blenda e compósitos e (C) blenda e compósitos híbridos.	95
Figura 22: Curvas dos polímeros puros e blenda (A) TGA e (B) DTG.	100
Figura 23: Curvas dos compósitos e compósitos híbridos (A) TGA e (B) DTG. ...	101
Figura 24: Curvas de tensão-deformação da blenda, compósitos e compósitos híbridos.	103
Figura 25: Curvas de tensão máxima, deformação na ruptura e módulo elástico das composições estudadas.	111
Figura 26: Resistência ao impacto Izod das amostras.	114
Figura 27: Dureza (Shore D) das composições estudadas.	116
Figura 28: Difratogramas de raios X do PLA, PHBV e blenda PLA/PHBV.	118
Figura 29: Difratogramas de raios X dos compósitos contendo CV ou GNP.	119
Figura 30: Difratogramas de raios X dos compósitos híbridos.	121
Figura 31: Micrografias obtidas por MEV do (A) PLA, (B) PHBV e (C) Blenda. ...	122
Figura 32: Micrografias obtidas por MEV do compósito CV0,5.	123
Figura 33: Micrografias obtidas por MEV dos compósitos (A) GNP3 e (B) GNP5.	124
Figura 34: Micrografias obtidas por MEV do compósito híbrido CV0,5/GNP1. ...	125
Figura 35: Micrografias obtidas por MEV do compósito híbrido CV0,5/GNP5. ...	126
Figura 36: Resistividade elétrica em corrente alternada (ρ_{AC}) das amostras em filmes.	127
Figura 37: Atenuação total SE_T das amostras em função da frequência.	129
Figura 38: Curvas de blindagem eletromagnética por (A) reflexão e (B) absorção.	130
Figura 39: Aumentos percentuais do SE_T dos compósitos híbridos em relação aos compósitos contendo somente CV.	132
Figura 40: Curvas de (A) permeabilidade magnética real, (B) permissividade elétrica real e (C) tan delta (δ) das amostras.	134
Figura 41: Amostras da blenda, CV0,5, GNP5 e CV0,5/GNP5 antes e após o ensaio de biodegradação em solo de 45 dias.	135

Figura 42: Perda de massa das amostras após o período de 45 dias de biodegradação em solo.	136
Figura 43: Perda de massa das amostras após os períodos de 45 e 180 dias de biodegradação em solo.	138
Figura 44: Inibição para os microrganismos <i>Escherichia coli</i>	139
Figura 45: Inibição para os microrganismos <i>Staphylococcus aureus</i>	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Microrganismos que realizam a biodegradação de polímeros biodegradáveis. Adaptado de Shah <i>et al.</i> [31].	34
Tabela 2 – Propriedades mecânicas de termoplásticos convencionais e biopolímeros [38, 49, 61].	40
Tabela 3 – Série triboelétrica de diversos materiais. Adaptado de Sadiku e Akujuobi [77].	51
Tabela 4 – Classificação de materiais quanto à resistividade elétrica. Adaptado de Silva <i>et al.</i> [78].	52
Tabela 5 – Valores de blindagem eletromagnética para diferentes equipamentos eletrônicos. Adaptado de Markham [80].	54
Tabela 6 – Relação entre EMI SE e % da energia absorvida. Adaptado de Faez <i>et al.</i> [81].	54
Tabela 7 – Composições e nomenclaturas das amostras estudadas.	75
Tabela 8 – Caracterizações térmicas do DSC das amostras obtidas no primeiro aquecimento.	88
Tabela 9 – Caracterizações térmicas do DSC das amostras obtidas no resfriamento.	92
Tabela 10 – Caracterizações térmicas do DSC das amostras obtidas no segundo aquecimento.	94
Tabela 11 – Temperaturas de degradação das amostras, obtidas por TGA.	99
Tabela 12 – Tensão máxima, deformação na ruptura e módulo elásticos dos biopolímeros e blenda.	103
Tabela 13 – Tensão máxima, deformação na ruptura e módulo elástico da blenda e dos compósitos contendo diferentes teores de CV.	104
Tabela 14 – Tensão máxima, deformação na ruptura e módulo elásticos da blenda e dos compósitos contendo diferentes teores de GNP.	105
Tabela 15 – Tensão máxima, deformação na ruptura e módulo elásticos do compósito CV0,1 e dos compósitos híbridos contendo 0,1% em massa de CV e diferentes teores de GNP.	106

Tabela 16 – Tensão máxima, deformação na ruptura e módulo elásticos do compósito CV0,3 e dos compósitos híbridos contendo 0,3% em massa de CV e diferentes teores de GNP.	107
Tabela 17 – Tensão máxima, deformação na ruptura e módulo elástico do compósito CV0,5 e dos compósitos híbridos contendo 0,5% em massa de CV e diferentes teores de GNP.	109
Tabela 18 – Resistência ao impacto Izod do PLA, PHBV e blenda.	111
Tabela 19 – Resistência ao impacto Izod da blenda e compósitos com diferentes teores de CV, GNP e híbridos.	112
Tabela 20 – Dureza Shore D das composições estudadas.	115
Tabela 21 – Valores de resistividade e condutividade elétrica das amostras.	128

LISTA DE ABREVIações

ABS	Copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATP	Adenosina trifosfato
CB	Negro de fumo
CNT	Nanotubos de carbono
CV	Carbono vítreo
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
EMI	Interferência eletromagnética (em inglês, <i>Electromagnetic Interference</i>)
EMI SE	Eficiência de blindagem eletromagnética (em inglês, <i>Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness</i>)
ESD	Descarga eletroestática (em inglês, <i>electrostatic discharge</i>)
EVA	Poli (etileno-co-acetato de vinila)
GC	Carbono vítreo (em inglês, <i>glassy carbon</i>)
GNP	Nanoplasas de grafeno
GO	Óxido de grafeno
HB	Hidroxibutirato
HDPE	Polietileno de alta densidade
HV	Hidroxivalerato

IPCs	Polímeros intrinsecamente condutores (em inglês, <i>inherently conductive polymers</i>)
LA	Ácido láctico
LDPE	Polietileno de baixa densidade
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo
mG	Grafeno modificado
MLG	Grafeno multicamadas
NBR	Borracha nitrílica
NCC	Nanocristais de celulose
OECD	Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (em inglês, <i>Organisation for Economic Co-operation and Development</i>)
P(3HB, 4HB)	Poli(3-hidroxibutirato-co-4-hidroxibutirato)
PA6	Poliamida 6
PANI	Polianilina
PBAT	Poli(butileno adipato co-tereftalato)
PC	Policarbonato
PCI	Placas de circuito impresso
PCL	Policaprolactona
PE	Polietileno
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PHA	Polihidroxialcanoatos
PHB	Poli(3-hidroxibutirato)

PHBV	Poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)
PLA	Poli(ácido láctico)
PLLA	Poli(ácido l-láctico)
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PP	Polipropileno
PP- <i>g</i> -MA	Polipropileno graftizado com anidrido maleico
PS	Poliestireno
PVC	Poli(cloreto de vinila)
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
RA	Razão de aspecto
rGO	Óxido de grafeno reduzido
SAN	Copolímero de acrilonitrila-estireno
SR	Borracha de silicone
TGA	Análise termogravimétrica
VNA	Em inglês, <i>Vector Network Analyzer</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔG	Variação de energia livre de Gibbs
ΔH_m	Entalpia de fusão
μ	Permeabilidade magnética
μ_0	Permeabilidade magnética do espaço livre
μ_r	Permeabilidade magnética relativa
A	Absorção
A_{eff}	Absorção efetiva
E	Campo elétrico
ϵ'	Componente real da constante dielétrica do material
ϵ''	Componente imaginária da constante dielétrica do material
ϵ_0	Constante dielétrica do vácuo
ϵ_r	Permissividade elétrica relativa
F	Campo de onda plana
f	Frequência da onda
GRS	Germinação relativa das sementes
H	Campo magnético
ℓ	Espessura do material
M_f	Massas após exposição ao solo
M_i	Massa antes da exposição do solo
M_r	Perda de massa
n_s	Impedância intrínseca do material

P	Potência
R	Reflexão
s	Condutividade elétrica do material
S_{11}	Parâmetro de espalhamento de reflexão
S_{21}	Parâmetro de espalhamento de transmissão
SE	Blindagem eletromagnética
SE_A	Blindagem eletromagnética por absorção
SE_M	Blindagem eletromagnética por múltiplas reflexões internas
SE_R	Blindagem eletromagnética por reflexão
SE_T	Blindagem eletromagnética total
t	Espessura da blindagem
T	Transmissão
T_c	Temperatura de cristalização
T_{cc}	Temperatura de cristalização a frio
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão
δ	Camada peculiar (em inglês, skin depth)
Z	Impedância
θ	Ângulo de difração
λ	Comprimento de onda dos raios X

PUBLICAÇÕES

Trabalhos apresentados

1. Título: Electrical conductivity of poly (lactic acid)/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) blend-based graphene nanoplatelets

Autores: Isabela Monteiro Cesar Oyama e Fabio Roberto Passador

XV Simpósio Argentino de Polímeros (2021)

2. Título: Effect of addition of glassy carbon and graphene nanoplatelets on mechanical properties of poly (lactic acid)/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) blend

Autores: Isabela Monteiro Cesar Oyama, Gabriel Portilho Monteiro de Souza, Erick Gabriel Ribeiro dos Anjos, Guilherme Ferreira de Melo Morgado e Fabio Roberto Passador

16º Congresso Brasileiro de Polímeros (2021)

3. Título: Embalagens antiestáticas e antimicrobianas de nanocompósitos de blendas de PLA/PHBV com nanoplacas de grafeno e carbono vítreo

Autores: Isabela Monteiro Cesar Oyama, Eduardo Ferreira Martins e Fabio Roberto Passador

24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais

Publicações

1. Leonardo de Souza Vieira, Erick Gabriel Ribeiro dos Anjos, Gleice Ellen Almeida Verginio, **Isabela Cesar Oyama**, Natália Ferreira Braga, Thaís Ferreira da Silva, Larissa Stieven Montagna, Mirabel Cerqueira Rezende e Fabio Roberto Passador. **Carbon-based materials as antistatic agents for the production of antistatic packaging: a review.** *Journal of Materials*

Science: Materials in Electronics, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-05178-6>.

2. Leonardo de Souza Vieira, Erick Gabriel Ribeiro dos Anjos, Gleice Ellen Almeida Verginio, **Isabela Cesar Oyama**, Natália Ferreira Braga, Thaís Ferreira da Silva, Larissa Stieven Montagna e Fabio Roberto Passador. **A review concerning the main factors that interfere in the electrical percolation threshold content of polymeric antistatic packaging with carbon fillers as antistatic agent.** *Nano Select*, 2022. <https://doi.org/10.1002/nano.202100073>.
3. Leonardo de Souza Vieira, **Isabela Cesar Oyama**, Larissa Stieven Montagna, Mirabel Cerqueira Rezende e Fabio Roberto Passador. **Green Composites for Application in Antistatic Packaging** no livro *Green Composites*, páginas 429 – 453. *Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials*. Springer, Singapura, 2021. https://doi.org/10.1007/978-981-15-9643-8_17.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

O uso de polímeros para a produção de componentes eletrônicos se tornou essencial e indispensável, devido à sua facilidade de processamento e baixa massa específica, quando comparado a outras classes de materiais, como os materiais metálicos e cerâmicos. Apesar de apresentarem algumas desvantagens frente a esses materiais, em geral relacionadas às propriedades mecânicas e/ou elétricas, há a possibilidade de produção de compósitos e blendas poliméricas empregando diversos materiais, visando o aprimoramento dessas propriedades [1]. Em equipamentos eletrônicos, como celulares e monitores de computadores, os polímeros se encontram, principalmente, em suas carcaças e placas de circuito impresso (PCI). Os polímeros vastamente empregados para a produção desses componentes são policarbonato (PC), poliestireno (PS), poli(tereftalato de etileno) (PET), poliamida 6 (PA6), copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) e resina epóxi [2].

Dentre as diversas propriedades indispensáveis, esses componentes eletrônicos devem apresentar proteção contra a descarga eletroestática (em inglês, *electrostatic discharge* – ESD) e blindagem contra interferência eletromagnética (em inglês, *electromagnetic interference shielding* – EMI SE) [3].

A descarga eletroestática ocorre quando há o acúmulo de carga eletroestática em um material. Esse acúmulo pode ocorrer de três formas: por meio do triboarregamento, carga por indução ou carga por condução [4]. O triboarregamento é o atrito entre dois materiais, que como consequência, leva ao carregamento negativo de um material, e positivo do outro [5]. A indução ocorre quando há a aproximação de um material neutro em um material eletricamente carregado. A eletrificação por condução ocorre quando há o contato entre um corpo eletrizado e um corpo neutro. Esses fenômenos geram desequilíbrio atômico, e ao ocorrer a descarga eletroestática, há a transferência de cargas entre os materiais para que o equilíbrio seja estabelecido novamente. Para compensar tal

desequilíbrio, o material condutor é capaz de organizar seus elétrons rapidamente para balancear a carga eletrônica do material mantendo o equilíbrio atômico. Em materiais isolantes, como polímeros em geral, não ocorre o rearranjo das cargas eletrônicas para retornar ao estado de equilíbrio atômico, dessa forma, o material permanece carregado eletricamente [6]. Apesar da ESD ser necessária em impressoras e copiadoras a laser [7], não é desejada em outros componentes eletrônicos. O acúmulo de cargas elétricas no equipamento eletrônico pode levar a danos irreversíveis e até explosões, que danificam o aparelho e podem causar lesão em pessoas próximas ao mesmo [6].

A interferência eletromagnética (em inglês, *Electromagnetic Interference* – EMI), por sua vez, consiste basicamente em toda energia eletromagnética gerada dentro ou fora de um sistema e que pode causar problemas no equipamento e causar danos aos usuários do mesmo [3]. Sua origem externa se dá devido à interferência entre sistemas de fontes diferentes, por exemplo, quando uma descarga atmosférica ocorre e interfere eletromagneticamente em um computador. A origem interna ocorre quando há interferência entre sistemas de um mesmo equipamento. A fonte de EMI pode ser qualquer equipamento que distribua, processe, transmita ou utilize a energia elétrica [3]. Os materiais metálicos são vastamente utilizados em blindagem eletromagnética, uma vez que são condutores de eletricidade, e conseqüentemente capazes de reduzir/bloquear a penetração de ondas de interferência eletromagnética.

Visando a utilização de matrizes poliméricas em equipamentos eletrônicos, atendendo aos requisitos elétricos e eletromagnéticos demandados e considerando sua natureza isolante, os compósitos poliméricos condutores extrínsecos com incorporação de cargas carbonosas podem ser uma alternativa ao uso dos materiais metálicos.

A adição de materiais carbonosos para obtenção de propriedades elétricas e magnéticas é vastamente estudada. Entre as diversas opções de materiais carbonosos, pode-se citar as nanoplaquetas de grafeno (GNP) e o carbono vítreo (CV). A produção de compósitos extrínsecos condutores visa reduzir a resistividade elétrica e garantir propriedades eletromagnéticas, para que haja a blindagem

eletromagnética e dissipação da carga eletroestática [8]. Outra alternativa é o uso combinado dessas cargas, produzindo um compósito híbrido. Os compósitos híbridos surgem como uma variação aos compósitos com adição de diferentes cargas condutoras simultaneamente. Essa estratégia alternativa apresenta como objetivo combinar as propriedades das diferentes cargas e reduzir a quantidade mássica das mesmas, contribuindo para a diminuição da massa específica final do produto [9].

Entretanto, atrelado ao uso de materiais poliméricos em equipamentos eletrônicos, há a problemática ambiental em que a classe dos materiais poliméricos se encontra em decorrência ao seu longo tempo de degradação e disposição inadequada em oceanos e meio ambiente, quando são descartados. Geyer *et al.* [10] analisaram a produção e descarte de polímeros desde 1950 até 2015. Segundo a estimativa dos pesquisadores, da quantidade total dos polímeros produzidos nesse período, 29% ainda estavam em uso, cerca de 54% foram descartados em aterros sanitários ou no meio ambiente, 9% foram incinerados após seu uso, e apenas 7% tiveram seu destino prolongado devido à reciclagem [10].

Em média, 10 milhões de toneladas de resíduos poliméricos são descartados nos oceanos, sendo que 1% é acumulado na superfície devido às correntes rotacionais marítimas (*gyres*), e 99% são encontrados no fundo do mar [11]. Como pode-se notar, a proporção de polímeros descartados em aterros ou no meio ambiente é demasiadamente elevado, isso gera o infortúnio de contaminação por plásticos e microplásticos nesses ambientes, que podem ocasionar a ingestão desses microplásticos por espécies marinhas afetando seus predadores, desequilibrando a fauna e flora e causando poluição de afluentes e nascentes de rios [12].

Vale ressaltar que os polímeros citados anteriormente e que são aplicados na produção de carcaças de equipamentos eletrônicos possuem origem petroquímica e alguns podem ser reciclados. Seu descarte em aterros sanitários, a céu aberto e em oceanos contaminam esses meios ambientes em um período extremamente longo, visto que não se biodegradam. Dessa forma, a classe de biopolímeros biodegradáveis surge como uma solução para tal impasse e vem

ganhando espaço no mercado ao longo dos anos, devido à sua biodegradabilidade [13].

Os biopolímeros são classificados como polímeros que possuem origem biológica, como plantas, ou de resultados de processos naturais de microrganismos. Muitos apresentam como uma das suas principais propriedades a biodegradabilidade [13]. Exemplos de biopolímeros são a classe dos polihidroxialcanoatos (PHA) incluindo o polihidroxibutirato (PHB) e o poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV), que são polímeros de origem renovável e que são biodegradáveis. Também se destacam o poli(ácido láctico) (PLA), poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e polissacarídeos (celulose, amido, quitosana) [14, 15]. Os biopolímeros ganharam destaque em aplicações médicas, tal como em liberação controlada de fármacos e *scaffolds* (arcabouços). Entretanto, seu uso se estende para embalagens em geral e para bens duráveis, como peças em automóveis e componentes eletrônicos [16]. Os biopolímeros tornam-se atraentemente notáveis devido à sustentabilidade em sua produção ou descarte final.

O processo de biodegradação dos polímeros biodegradáveis pode ser estudado a partir de diversos ensaios de biodegradação. Cada polímero biodegradável possui um meio (solo, meio líquido, entre outros) em que o mecanismo de degradação ocorre com maior facilidade e, portanto, é imprescindível estabelecer os melhores meios para tal avaliação. Por exemplo, a degradação do PLA pode ocorrer por hidrólise das ligações éter presentes na cadeia polimérica em meio líquido, ou por cisão da cadeia principal por transferência de hidrogênio, gerando hidroxilas e ácidos carboxílicos [14]. O PHBV sofre hidrólise durante sua biodegradação pela ação de fungos e bactérias [17]. A biodegradação pode ser estudada em outros meios aeróbicos e anaeróbicos. Em ambientes aeróbicos, como em solos onde a concentração de oxigênio é maior que 6%, os microrganismos utilizam o polímero como fonte de energia e produzem água e dióxido de carbono como principais produtos da degradação. Em ambientes anaeróbicos, isto é, sem a presença de oxigênio, como em lodos, o polímero é

convertido em metano, dióxido de carbono, água, sulfeto de hidrogênio, amônia e hidrogênio pela ação de microrganismos anaeróbios [13].

Visando o estudo da viabilidade do uso de polímeros biodegradáveis de carcaças de componentes eletrônicos que, após sua vida útil, sejam biodegradados, neste trabalho foi escolhida como matriz polimérica o PLA. O PLA é um biopolímero apropriado para diversos tipos processamentos como extrusão e injeção, apresenta propriedades mecânicas próximas às do polipropileno e baixa resistência a permeabilidade de oxigênio quando comparado aos biopolímeros da família PHA [16, 18]. O PLA exibe significativa resistência ao fluxo quando sujeito ao cisalhamento e possui baixa taxa de cristalização (podendo alcançar até 60% de cristalinidade em condições ideais de cristalização), fatores que podem dificultar seu processamento por extrusão [18, 19]. Um caminho para melhorar as propriedades mecânicas e de processabilidade desse material pode ser por meio da adição de uma segunda fase, obtendo-se uma blenda polimérica. Com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e manter as características de biodegradação, o PHBV pode ser utilizado como segunda fase da blenda. O PHBV possui menor módulo elástico, maior resistência ao impacto e promove maior permeabilidade a gases e vapores comparado ao PLA [18, 19]. Muitos estudos verificam a viabilidade de se produzir blendas e compósitos desses biopolímeros, visando aprimorar suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas e biodegradabilidade [20, 21, 22, 23, 24, 25, 26].

Sendo assim, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de compósitos híbridos da blenda PLA/PHBV com adição de CV e GNP como cargas condutoras (além de compósitos com as cargas individuais), visando a sua viabilidade de uso em aplicações onde propriedades elétricas são demandadas, como em carcaças de equipamentos eletrônicos ou na produção de circuitos internos. Caracterizações térmicas, mecânicas, físicas, morfológicas, elétricas, eletromagnéticas, de biodegradação e de atividade antimicrobiana foram realizadas em todas as composições desenvolvidas.

1.2 Objetivos

O principal objetivo deste trabalho consiste no desenvolvimento de compósitos híbridos de blendas PLA/PHBV com a adição de nanoplaquetas de grafeno e carbono vítreo, visando biodegradabilidade, baixa resistividade elétrica e atividade antimicrobiana.

Os objetivos específicos são:

- avaliação de diferentes teores de GNP (1, 3 e 5% em massa) e CV (0,1, 0,3 e 0,5% em massa) na blenda PLA/PHBV (80/20) nas propriedades mecânicas, térmicas, morfológica, elétrica e eletromagnética;
- avaliação da adição de diferentes tipos e teores de cargas condutoras na biodegradabilidade da blenda PLA/PHBV por meio de ensaios de biodegradação em meio sólido.
- avaliação da atividade antimicrobiana da blenda, compósitos e compósitos híbridos.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Polímeros Biodegradáveis

O uso de materiais poliméricos no dia-a-dia se tornou indispensável ao longo do tempo devido à sua versatilidade de aplicação e baixa massa específica comparados às outras classes de materiais, como os metálicos, somado à facilidade de processamento. É amplamente conhecido que os polímeros mais comercializados e utilizados são sintéticos e de origem petroquímica e demoram longos anos (ou décadas) para se degradarem se dispostos na natureza, ou seja, não são biodegradáveis. Isso faz com que as vantagens do uso dos polímeros fiquem contrabalanceadas com tal desvantagem. Além do extenso tempo de degradação, outro fator que contribui negativamente no uso de polímeros é o descarte inadequado dos resíduos poliméricos, como o descarte em oceanos, que ocorre ao redor do mundo, impactando negativamente o meio ambiente [27].

Em consonância com esse cenário, algumas alternativas são vastamente estudadas visando a redução do impacto ambiental negativo que tais fatos podem ocasionar. Dentre as estudadas, destacam-se a reciclagem dos termoplásticos e termorrígidos utilizados e o uso de polímeros biodegradáveis [28].

Os polímeros biodegradáveis, basicamente, são aqueles que são degradados na natureza, de forma natural, devido à ação de microrganismos, quando descartados no meio ambiente [29], isto é, sofrem o processo de biodegradação. A biodegradação pode ser definida como a capacidade de uma ou mais culturas de microrganismos utilizarem o polímero como fonte de carbono e substrato [30, 31]. Outra definição existente é da ASTM D-5488-94d, a qual define a biodegradação de polímeros como sendo: “Processo capaz de decompor materiais em dióxido de carbono, metano, água, compostos inorgânicos ou biomassa em que o mecanismo predominante é a ação enzimática de microrganismos, que pode ser medido por testes padrão, em um determinado período de tempo, refletindo as condições de disposição disponíveis” [32].

Pode-se citar três classificações de polímeros biodegradáveis: polímeros oxibiodegradáveis, polímeros não biodegradáveis modificados com componentes biodegradáveis e polímeros intrinsecamente biodegradáveis.

Os polímeros oxibiodegradáveis são aqueles que sofrem foto-oxidação e termo-oxidação, quando expostos à radiação ultravioleta ou calor e são, posteriormente, biodegradados por microrganismos.

A foto-oxidação e termo-oxidação levam à formação de grupos oxigenados como carbonila, hidroxila e carboxila, os quais são metabolizados mais facilmente pelos microrganismos [30]. Em sua produção, são adicionados aditivos que aceleram a decomposição polimérica, conhecidos como aditivos pró-degradantes ou pró-oxidativos e que são responsáveis pela oxidação polimérica, a qual ocorre em etapa anterior ao ataque de microrganismos [33]. Os polímeros oxibiodegradáveis são degradados em duas etapas: a primeira etapa consiste na redução da massa molar polimérica e visa facilitar o ataque biótico, conhecido como segunda etapa da degradação de oxibiodegradáveis [33, 34]. É importante mencionar que os aditivos nem sempre garantem total decomposição, além de demandarem condições de uso específicas, que não são encontradas naturalmente no meio ambiente, como exemplo, pode-se citar a temperatura em composteiras comerciais que é entre 60 e 70 °C mais elevada do que a temperatura em aterros sanitários e contribuem para a oxibiodegradação [35]. Outro fator a ser considerado é o fato de que esses aditivos apresentam elevado teor de metais pesados, como o manganês, poluente para o meio ambiente [33]. Poliolefinas oxibiodegradáveis como polietileno e polipropileno são vastamente comercializadas.

A modificação da matriz polimérica de poliolefinas pela incorporação de polímeros naturais pode contribuir e acelerar a biodegradação dos polímeros não biodegradáveis. O mecanismo de degradação desse sistema é complexo e envolve ação biótica e abiótica, a qual proporciona a oxidação da cadeia polimérica e contribui para o ataque de microrganismos. Blendas de poliolefinas com amido, quitosana, proteínas ou fibras naturais proporcionam o início da biodegradação da poliolefina, devido à fase do biopolímero natural na blenda [36].

Os polímeros intrinsecamente biodegradáveis, ou apenas polímeros biodegradáveis, são aqueles que biodegradam sem a presença de aditivos ou fases que contribuem para a biodegradação, suas estruturas químicas permitem a ação direta de microrganismos e suas enzimas [30].

A biodegradação pode ocorrer em duas etapas: primeiramente, há a degradação abiótica, onde ocorre a redução da cadeia polimérica e de sua massa molar e o aumento da área superficial, a qual facilita a colonização microbiana, seguido da metabolização dessas cadeias por enzimas e células de microrganismos, caracterizada como degradação biótica. É importante mencionar que a degradação pode ocorrer por qualquer um dos mecanismos citados anteriormente ou pela combinação deles [32].

A degradação abiótica pode se dar pela hidrólise em cadeias hidrolisáveis, foto-oxidação, termo-oxidação ou desintegração física. Durante essa etapa, há alterações em sua resistência mecânica, desenvolvimento de fissuras superficiais, mudança na massa molar, captação de oxigênio para geração de produtos de oxidação estáveis e formação de radicais livres [32, 37]. O objetivo dessa etapa é reduzir os tamanhos das cadeias poliméricas para que sejam absorvidas e digeridas pelas células microbianas.

A degradação biótica ocorre pela ação de enzimas ou subprodutos secretados por microrganismos. Ocorre em duas etapas: despolimerização e mineralização [38]. A despolimerização ocorre fora do microrganismo, pela ação de enzimas extracelulares, e tem como objetivo a redução ainda maior das cadeias poliméricas em oligômeros, trímeros e dímeros para que a mineralização ocorra. Então, a mineralização ocorre ao nível celular [39]. Os fragmentos menores são utilizados pelos microrganismos como substrato, e como produto desse processo, dióxido de carbono, metano, nitrogênio molecular, hidrogênio molecular, água, adenosina trifosfato (ATP), sais, minerais e biomassa são produzidos [38]. Nessa etapa, enzimas intracelulares também são utilizadas.

A degradação biótica pode ser aeróbica, quando há a presença de oxigênio molecular, ou anaeróbica, na ausência de oxigênio molecular. Exemplos de meios

aeróbicos são meios de compostagem e lixões. Aterros sanitários e sedimentos do fundo do mar são exemplos de meios anaeróbicos [38].

Um elemento que desenvolve um papel muito importante na biodegradação dos polímeros é a enzima. As enzimas são proteínas e conhecidas como catalisadores biológicos, são responsáveis por elevar a taxa de reações que ocorrem em ambientes favoráveis ou não favoráveis para essas reações químicas. A atividade enzimática ocorre no sítio ativo que é formado na superfície do substrato em que a enzima se aloca. Ao se alocar nesse sítio ativo, reações químicas ocorrem gerando produtos. É importante mencionar que algumas enzimas contêm regiões que reconhecem somente substratos bem específicos, enquanto outras, um conjunto amplo de substratos [38]. No caso da ação na biodegradação de polímeros, a especificidade também é encontrada, existem microrganismos específicos, que produzem as enzimas necessárias para a biodegradação de polímeros específicos [31]. Esse é um dos motivos pelo qual termoplásticos convencionais são difíceis de serem biodegradados no meio ambiente, já que demandam enzimas e microrganismos específicos para que ocorra a biodegradação, e muito desses microrganismos são encontrados em condições muito específicas de cultivo.

A Tabela 1 apresenta alguns microrganismos que realizam a biodegradação de alguns polímeros.

A biodegradação depende de fatores poliméricos, ambientais e tipo de microrganismos.

Os fatores poliméricos que influenciam na biodegradação são composição química, estrutura química, cristalinidade, massa molar, hidrofobicidade, tipo de grupos funcionais presentes na estrutura polimérica e presença de aditivos adicionados durante sua polimerização ou processamento [31, 40]. Os polímeros apresentam, em geral, dificuldade de serem biodegradados, devido à sua própria composição química. A longa cadeia carbônica (ligações C-C) torna os polímeros não suscetíveis ao ataque de microrganismos [32]. A linearidade da cadeia aumenta a resistência à degradação oxidativa, que é um dos precursores possíveis para a biodegradação. A presença de insaturações facilita a degradação oxidativa e térmica, portanto, pode ser um aliado para a biodegradação. Polímeros com maior

grau de cristalinidade apresenta maior resistência à biodegradação, uma vez que as regiões amorfas são mais suscetíveis à oxidação, devido à elevada permeabilidade ao oxigênio e a hidrólise enzimática. Além disso, a estrutura altamente organizada pode dificultar o acesso dos biocatalisadores nessa região [41].

Tabela 1 – Microrganismos que realizam a biodegradação de polímeros biodegradáveis.

Adaptado de Shah *et al.* [31].

Biopolímero	Microrganismos
PHBV	<i>Clostridium botulinum</i> <i>Clostridium acetobutylicum</i>
PLA	<i>Fusarium moniliforme</i> <i>Penicillium roquefort</i> <i>Amycolatopsis</i> sp. <i>Bacillus brevis</i> <i>Rhizopus delemer</i>
PCL	<i>Clostridium botulinum</i> <i>Clostridium acetobutylicum</i> <i>Fusarium solani</i>

Polímeros com elevada massa molar apresentam redução na solubilidade e, consequentemente, são desfavoráveis ao ataque microbiano. A hidrofobicidade eleva a resistência a biodegradação, já que dificulta a hidrólise enzimática. A presença de grupos funcionais, como hidroxila e carbonil, pode reduzir a hidrofobicidade do polímero e aumentar o caráter hidrofílico, facilitando a biodegradação. A uso de aditivos, como pró-degradantes ou pró-oxidativos, facilitam a degradação oxidativa do polímero, tornando a biodegradação mais acessível [30].

Condições ambientais como umidade, temperatura e pH do meio de biodegradação podem afetar a biodegradação. Ambientes com elevada umidade podem contribuir para elevar a degradação abiótica, através da estimulação da hidrólise, e consequentemente a biodegradação [30, 40]. Maiores temperaturas aumentam a degradação hidrolítica dos polímeros. A manutenção adequada do pH de acordo com o tipo de enzima envolvida no processo é importante, uma vez que alterações no pH podem levar à desnaturação da enzima [41].

Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados quanto à sua origem: natural ou sintética. Polímeros biodegradáveis naturais, ou biopolímeros biodegradáveis, são oriundos de fontes naturais, como plantas ou produtos da síntese de processos metabólicos de microrganismos [42]. Os biopolímeros apresentam inúmeras vantagens frente ao uso de polímeros convencionais de fonte sintética, como produção a partir de fontes renováveis. E a maioria apresenta como propriedade a biodegradabilidade e emitem poucos gases durante sua produção, contribuindo para a redução do efeito estufa [43]. Exemplos de biopolímeros são os polihidroxialcanoato (PHA), poli(ácido láctico) (PLA) e biopolímeros à base de celulose, amido e lipídios.

2.1.1. Poli(ácido láctico) - PLA

O PLA, cuja estrutura química é apresentada na Figura 1, é um poliéster alifático biodegradável produzido por meio da fermentação de polissacarídeos ou açúcar de milho, cana-de-açúcar, beterraba-sacarina, trigo, batata doce e arroz [16]. O uso desse biopolímero, inicialmente, se voltava, principalmente, a aplicações médicas, devido à sua biocompatibilidade. Devido ao seu elevado custo, baixa acessibilidade e massa molar limitada, sua utilização em embalagens poliméricas e aplicações de bens duráveis de consumo era restrito. Contudo, com o passar dos anos, graças a progressos científicos e tecnológicos, a produção do PLA aumentou consideravelmente de 200 kt/ano para 800 kt/ano desde 2011 até 2020 [16]. E com esse avanço, o PLA ganhou espaço no mercado de embalagens e produtos duráveis (peças de automóveis e eletrônicos) juntamente com os polímeros convencionais como as poliolefinas (polietileno - PE e polipropileno - PP) e

poliestireno (PS). O PLA é um biopolímero que apresenta biodegradabilidade e boas propriedades mecânicas, quando comparado a termoplásticos comerciais. Dessa forma, o desenvolvimento e estudo de compósitos e blendas com PLA vem sendo conduzidos por pesquisadores e indústrias para a obtenção de produtos com desempenho aprimorado em busca de ampliar as aplicações desse polímero [44, 45, 46, 47, 48].

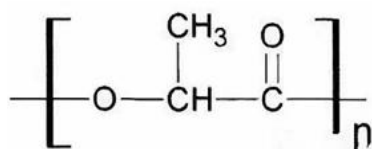


Figura 1: Representação da estrutura química do PLA.

O PLA é obtido industrialmente por polimerização por condensação direta do ácido láctico (LA) ou por abertura de anel do lactídeo (dímero cíclico do LA). Dois enantiômeros são encontrados para o LA, D-ácido láctico e L-ácido láctico. O ácido láctico pode ser obtido por síntese química ou fermentação utilizando fontes renováveis, gerando mistura racêmica dos enantiômeros ou produção preferencial de um enantiômero (L-ácido láctico), respectivamente. A polimerização por abertura de anel produz PLA com elevada massa molar, enquanto a polimerização direta produz PLA com baixa a média massa molar. Sendo assim, o PLA com maior concentração de L-ácido láctico, poli(L-lático) (PLLA), é semicristalino e apresentam maiores propriedades mecânicas, térmicas e maior tempo de degradação que o PLA com maiores proporções de D-ácido láctico, os quais são amorfos. Em aplicações de engenharia, o ideal é a utilização de PLA com maiores teores de L-ácido láctico [16]. As possíveis fases cristalinas do PLA são ortorrômbica (α), hexagonal (α'), trigonal (β), monoclinica (γ) [49].

A degradação do PLA pode ocorrer através da erosão superficial ou erosão volumétrica (*bulk*). Esses mecanismos dependem da difusão das moléculas de água no PLA e a taxa de hidrólise. A erosão superficial ocorre quando a taxa de degradação superficial é maior que a difusão das moléculas de água. A erosão *bulk*

acontece quando a difusão das moléculas de água é maior do que a taxa de hidrólise [50]. A erosão superficial ocorre somente na superfície, sem alterar a parte central do material, diferentemente da erosão bulk, onde a erosão sucede-se em todo o material, conforme Figura 2 [51].

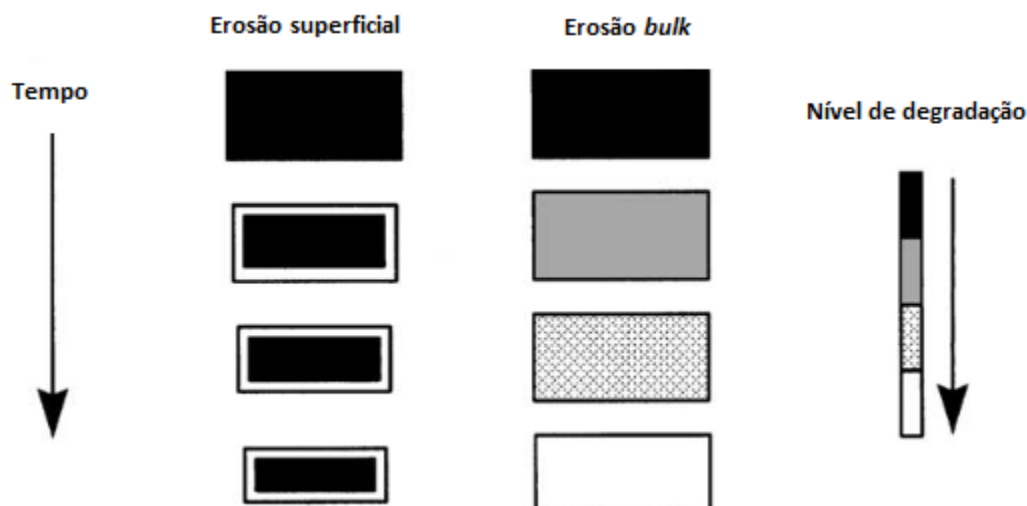


Figura 2: Ilustração esquemática das mudanças poliméricas que ocorrem na erosão superficial e erosão bulk. Adaptado de Von Burkersroda *et al.* [51].

2.1.2. Poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) - PHBV

O PHBV é um biopolímero de grande interesse comercial, devido à sua biodegradabilidade e performance quando utilizado em aplicações médicas. A estrutura química do PHBV é mostrada na Figura 3. A degradação do PHBV ocorre principalmente por meio da erosão superficial.

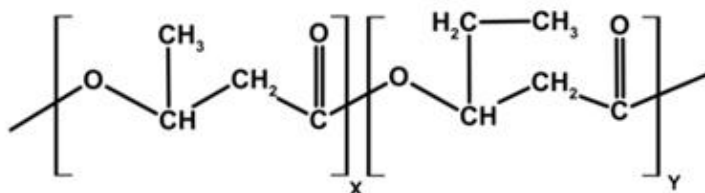


Figura 3: Representação da estrutura química do PHBV. Sendo x o mero HB e, y, mero HV [52].

O PHBV é um copolímero de mero hidroxibutirato (HB) com segmentos aleatórios de mero hidroxivalerato (HV) [53]. O PHBV faz parte da família dos polihidroxialcanoatos (PHA) que são biossintetizados e armazenados como lipídios, utilizados como fonte de energia e carbono por bactérias [54]. Dentre as várias técnicas de extração do polímero do interior dos microrganismos existentes, a extração utilizando solvente é a mais empregada. Essa técnica consiste basicamente em romper as células para tornar os grãos do polímero acessíveis, solubilizar esses grãos em um solvente adequado e precipitá-los em um não solvente [55].

Considerando que o processamento em extrusão se inicia a 50 °C acima da temperatura de fusão cristalina (T_m) de um material e o aquecimento viscoso, o qual é caracterizado pelo aquecimento gerado pelo atrito entre a rosca da extrusora e o material em processo de fusão, o processamento do PHBV pode ser dificultado, uma vez que sua temperatura de início de degradação (próximo a 268 °C) é próxima da sua temperatura de processamento, considerando a condição citada (T_m do PHBV é próxima a 140 °C) [18]. Além disso, é um polímero frágil e possui baixo alongamento na ruptura. É importante ressaltar que a fração de segmentos do grupo HV está relacionada com mudanças nas propriedades do biopolímero, frações em torno de 10% molar de HV levam a aumento do módulo elástico e alongamento na ruptura, reduzem o grau de cristalinidade do polímero e sua T_m , facilitando sua processabilidade [56].

2.2. Blendas Poliméricas

Blendas poliméricas são definidas como a mistura física de pelo menos dois polímeros e/ou copolímeros, sem que haja um elevado grau de reações química entre eles, sendo a concentração mínima de 2% em massa de cada componente [57]. Apresentam muitas vantagens frente à utilização individual dos polímeros, como redução de custo do material, otimização da processabilidade, desenvolvimento ou aprimoração de propriedades para aplicações específicas e

solução das exigências de indústrias, excluindo a etapa de polimerização para a produção de copolímeros, por exemplo. Copolímeros são formados durante a polimerização de diferentes monômeros, gerando diferentes meros na estrutura polimérica. O tipo de ligação predominante entre os átomos do copolímero são as covalentes. As blendas poliméricas são processadas utilizando os polímeros já polimerizados, apresentam interações intermoleculares como as ligações de van der Waals [58].

Quando se menciona blendas poliméricas, os termos compatibilidade, miscibilidade e imiscibilidade são muito importantes.

O termo compatibilidade é utilizado quando há a sinergia entre as propriedades dos polímeros individuais na blenda polimérica, acarretando às propriedades superiores às dos polímeros individuais [59]. Quando não ocorre a combinação de propriedades, se diz que a blenda apresenta um comportamento incompatível [60].

Miscibilidade e imiscibilidade estão relacionados ao estado de mistura da blenda. Sistemas miscíveis apresentam compatibilidade de propriedades e propriedades intermediárias aos polímeros individuais, aspecto morfológico homogêneo, uma única temperatura de transição vítrea (T_g) e variação da energia livre de Gibbs (ΔG) < 0 . Sistemas imiscíveis apresentam aspecto morfológico heterogêneo de fases, indicando baixa interação entre os polímeros, duas T_g e $\Delta G > 0$, podem ser compatíveis ou incompatíveis [58].

Em relação à produção de compósitos em blendas poliméricas, é importante estar atento às duas consequências que a carga introduzida pode levar: mudanças nas propriedades da blenda e alteração da compatibilidade e imiscibilidade da blenda. Ambas as consequências são afetadas por fatores como localização da carga na blenda, interação da carga com os componentes da blenda e nível de dispersão/distribuição. Além disso, o protocolo de mistura utilizado também influencia na localização da carga na blenda e em suas propriedades finais. Três maneiras diferentes de produção de blendas poliméricas são possíveis [58]:

- 1) Misturar e processar todos os materiais juntos. Se as temperaturas de fusão (T_m) dos polímeros forem diferentes entre si, a carga pode se alocar na fase que sofre a fusão primeiramente, não necessariamente na fase de maior afinidade ou interface polimérica;
- 2) Misturar e processar somente os polímeros utilizados na blenda, e posteriormente adicionar a carga utilizada;
- 3) Misturar e processar a carga em um polímero, seguido do processamento desse compósito com o outro polímero. É importante ressaltar que a carga ainda poderá migrar da fase inicial para a fase de maior afinidade.

Como foi mencionado anteriormente, os biopolímeros possuem algumas limitações que podem prejudicar sua aplicabilidade. Dessa forma, a produção de blends poliméricas pode ser uma alternativa para alcançar as propriedades desejadas para o material.

Na Tabela 2, é possível verificar que as propriedades mecânicas do PLA e PHBV são similares à de termoplásticos convencionais, tornando-os interessantes às aplicações de bens de consumo duráveis.

Tabela 2 – Propriedades mecânicas de termoplásticos convencionais e biopolímeros [38, 49, 61].

	Resistência à tração (MPa)	Módulo elástico (GPa)	Alongamento na ruptura (%)	Resistência ao impacto Izod (J/m)
PET	24 – 41,4	2,3	100 – 250	640
PP	26 – 32	1,7	10 – 140	18 – 69
HDPE	13 – 51	0,5 – 1,1	250 – 1200	20 – 220
PA 6	74 – 106	0,78 – 3,86	10 – 160	1700 – 2000
PLA	52 – 72	2,7 – 16	4 – 6	13 – 24,6
PHBV	25	1,2	20	28,6

2.2.1. Blendas PLA/PHBV

A adição de PHBV em PLA contribui para o aumento das propriedades de resistência ao impacto e processabilidade da blenda polimérica. A verificação da proporção ótima entre PLA e PHBV garante bom desempenho mecânico mesmo que esses biopolímeros sendo imiscíveis.

Kanda *et al.* [62] estudaram o sistema PLA/PHBV variando as razões de blendas (0/100 até 100/0 de 10 em 10%). As blendas foram produzidas por mistura mecânica do fundido em um misturador Brabender a 180°C, por 10 min a e rotação dos rotores de 50 rpm. Corpos de prova foram preparados por moldagem por compressão a 180°C com pressão de 1 bar. As morfologias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a análise das T_g indicaram a imiscibilidade para todas as razões de blenda. Morfologia co-continua foi observada para as composições 60/40 e 50/50. Para as demais composições, a morfologia de ilhas foi observada. A fase PHBV foi arrancada durante a fratura criogênica, indicando fraca adesão interfacial entre os biopolímeros. A blenda PLA/PHBV (90/10) apresentou valores superiores de resistência à tração e módulo elástico. As demais composições apresentaram menores propriedades mecânicas, em decorrência da fraca adesão interfacial formada entre os biopolímeros. Apesar do PLA puro se apresentar totalmente amorfo, a cristalinidade da blenda 90/10 foi maior que a do PLA puro, sugerindo que o PLA cristalizou na presença de PHBV. Com o aumento de PHBV, o grau de cristalinidade foi reduzido para próximo do valor do grau de cristalinidade do PHBV puro.

Zembouai *et al.* [18] também estudaram o sistema PLA/PHBV, com adição de 25, 50 e 75% em massa de PHBV. As blendas e os polímeros puros foram produzidas por mistura mecânica do fundido em um misturador Brabender a 180°C, durante 8 min e rotação de 50 rpm. As amostras foram moldadas por compressão em uma prensa hidráulica (180 °C e 8 bar) para obtenção de filmes de 200 µm. A blenda PLA/PHBV (75/25) apresentou maior resistência à tração e alongamento na ruptura, mas menor módulo elástico comparado ao PHBV puro. A blenda se

apresentou imiscível para todas as razões de blenda estudadas. Duas T_g foram observadas, uma próxima a 2,8 °C referente à T_g do PHBV, e outra, próxima a 59,8 °C, referente ao PLA. As micrografias indicam que maiores teores de PHBV aumentam a rugosidade da blenda. Segundo os autores, a presença de rugosidade pode ser devido à separação das fases de PHBV e PLA.

Ferreira *et al.* [63] conduziram a pesquisa do sistema poli(ácido l-láctico) (PLLA)/PHBV com as seguintes razões de blenda 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80 e 0/100. As blendas foram produzidas por solução utilizando o cloreto de metileno como solvente comum entre PHBV e PLLA. Após a evaporação do solvente, membranas com 0,14 mm de espessura foram obtidas. As blendas com maior concentração de PLLA apresentaram maior estabilidade térmica. A observação da formação da estrutura cristalina foi acompanhada por MEV, onde observou-se que o PLLA apresentou cristais menores e em maior quantidade comparado ao PHBV, o qual apresentou cristais maiores e em menores quantidades, devido à sua alta taxa de crescimento de cristais. O crescimento dos cristais do PLLA foi afetado pela presença do PHBV, os autores observaram que ocorreu a diminuição do tamanho do cristal com a presença de PHBV. Duas T_g foram observadas. As propriedades mecânicas, como módulo elástico e tensão na carga máxima, tiveram valores intermediários aos dos polímeros puros.

A incorporação de cargas de reforço no sistema PLA/PHBV pode ser uma alternativa para aprimoração das propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, permeabilidade a gases e vapores.

González-Ausejo *et al.* [64] verificaram a eficiência em se adicionar sepiolita na blenda PLA/PHBV com o objetivo de melhorar propriedades mecânicas e de barreira a gases da blenda. Foram preparadas blendas PLA/PHBV (25/75) com incorporação de 1, 2, 3 e 4 phr de sepiolita em uma extrusora de dupla rosca (perfil de temperatura igual a 165/170/175/180°C e rotação de 40 rpm). Corpos de prova padronizados para ensaios mecânicos foram obtidos por moldagem por injeção a 180 °C e filmes foram obtidos por moldagem a compressão a 180°C e 3 bar. A imiscibilidade da blenda foi confirmada por análises de MEV e as sepiolitas apresentaram-se dispersas preferencialmente na matriz de PHBV. A adição de

sepiolita influenciou levemente no retardamento da degradação dos biopolímeros na blenda. A blenda PLA/PHBV apresentou maiores módulo elástico e resistência à tração que PHBV puro, ambos apresentaram alongamentos na ruptura muito próximos entre si. A adição de sepiolita aumentou moderadamente as propriedades mecânicas e consideravelmente o alongamento a ruptura da blenda, e propiciou maior desempenho de barreira a oxigênio.

Dasan *et al.* [65] avaliaram o uso de diferentes teores (0,25, 0,5, 0,75, 1, 1,5 e 2% em massa) de nanocristais de celulose (NCC) para potencial aplicação em embalagens. A blenda PLA/PHBV 70/30 foi produzida por solução utilizando o clorofórmio como solvente. Após a obtenção da blenda, os NCC foram adicionados também via solução. O teor de 0,25% em massa de NCC proporcionou melhor adesão interfacial entre os biopolímeros, o que melhorou as propriedades mecânicas em relação à blenda pura. Maiores teores levaram à aglomeração da carga, prejudicando as propriedades mecânicas. Os autores não indicaram a localização do NCC na blenda.

Silva *et al.* [28] estudaram o efeito da adição de nanotubo de carbono (CNT) (0,5 e 1% em massa) na blenda PLA/PHBV 80/20 nas propriedades elétricas e eletromagnéticas. A blenda e os nanocompósitos foram preparados através da mistura do fundido em um misturador de alta velocidade com rotação igual a 3000 rpm por 1 min. Os autores verificaram a imiscibilidade da blenda através da morfologia da blenda, onde domínios de PHBV foram possíveis de serem identificados. A adição de 1% em massa de CNT elevou a rugosidade da blenda, tornando a identificação da fase de PHBV difícil. O CNT se encontrou preferencialmente nos domínios de PHBV, indicando que a tensão interfacial entre CNT e PHBV é menor do que a tensão interfacial entre CNT e PLA. A imiscibilidade foi confirmada pela presença de duas T_m distintas referentes ao PLA e PHBV. A resistência ao impacto foi impactada com a presença de CNT na fase do PHBV, uma vez que tornou a fase mais rígida, prejudicando seu potencial em ser tenacificador. A adição de 0,5% em massa de CNT aumentou em 6 ordens de magnitude a condutividade elétrica, e a adição de 1% em massa, o aumento foi igual a 12 ordens de magnitude. O nanocompósito contendo 0,5% em massa de CNT

atenuou 50% a EMI (3dB), e o compósito contendo 1% em massa de CNT, 97% (16 dB).

A biodegradação da blenda PLA/PHBV também é alvo de estudo em diversos trabalhos na literatura. Muitos estudos são conduzidos para verificar a biodegradabilidade dos polímeros nos meios aeróbicos. A biodegradação do PLA em meios sólidos ocorre em uma baixa taxa de degradação, e o mecanismo envolvido é complexo, entretanto, em condições de compostagem, isto é, em condições em que a degradação é favorecida, essas dificuldades podem se reduzir [66].

Weng *et al.* [66] avaliaram a biodegradação de filmes da blenda PLA/PBAT (60:40), PLA puro e PBAT puro em meio sólido, sob condições reais, na região da lagoa no oeste de Pequim, China. As amostras foram enterradas com uma profundidade de 40 cm da superfície do solo durante um período de 40 dias. O solo foi regado e arado visando mantê-lo úmido. As análises visuais mostraram que após o período final, somente uma pequena quantidade das amostras dos polímeros puros estava sobrando, e fragmentos relativamente grandes das blendas ainda estavam presentes. A taxa de degradação foi maior para os polímeros puros do que para as blendas. Para confirmar a degradação das amostras, os autores realizaram um teste elementar, no qual concentrações de carbono, oxigênio e hidrogênio foram obtidos antes e após o período de degradação. Os resultados mostraram que o teor de carbono reduziu, devido à biodegradação, e a concentração de oxigênio aumentou, o que indicou a formação de grupos carboxílicos na estrutura, confirmando que de fato ocorreu a degradação do PLA e PBAT.

Silva *et al.* [67] estudaram a biodegradação do nanocompósito de PHBV e CNT (1 e 2% em massa) em meio aquoso, com e sem suspensão microbiana em uma solução mineral preparada pelos autores. Filmes dos nanocompósitos e PHBV puro foram colocados nos dois meios de biodegradação durante 10 dias. Após o período do ensaio, foi possível observar que os filmes ficaram frágeis, com espessura reduzida, com rasgos e orifícios presentes. O meio aquoso sem suspensão microbiana não se mostrou eficaz para biodegradação das amostras, visto que a redução de massa comparada com a massa inicial foi mínimo. A ação

microbiana foi essencial para a biodegradação dos nanocompósitos e do polímero puro. Após 10 dias, o PHBV puro se degradou totalmente, e de forma geral, a presença de NTC retardou o processo de biodegradação, uma vez que no final do ensaio os nanocompósitos não foram degradados totalmente.

Bonartsev *et al.* [68] prepararam filmes de poli(3-hidroxibutirato) (PHB), PHBV, PLA com diferentes massas molares e blenda PLA/PHB (razão 1:1), visando o estudo da cinética de hidrólise de biodegradação dos biopolímeros. Os filmes das blendas e dos biopolímeros puros foram preparados por solução com a utilização de clorofórmio como solvente comum. O ensaio de biodegradação ocorreu em meio aquoso de tampão fosfato 25 mM e pH igual a 7,4, onde as amostras dos filmes foram imersas e incubadas durante 91 dias a 37 °C e 70 °C. A cada três dias, as amostras foram retiradas da solução e pesadas, e a troca da solução de fosfato era realizada. A perda de massa dos filmes foi a medida utilizada para avaliação da biodegradação dos mesmos. Os autores verificaram que os polímeros com maiores massas molares apresentaram menores taxas de biodegradação, além disso, o PLA se mostrou mais suscetível à hidrólise do que o PHB e PHBV. A introdução de segmentos aleatórios de mero hidroxivalerato (HV) aumentou a estabilidade hidrolítica do biopolímero. A hidrólise da blenda PLA/PHB foi intermediária à hidrólise do PLA e PHB. O aumento da temperatura contribuiu para a hidrólise de todas as amostras. Os biopolímeros podem apresentar a recristalização durante sua biodegradação, isso ocorre devido ao mecanismo de transporte segmentar da fase amorfa para os cristalitos. Além disso, a hidrólise pode ocorrer de maneira facilitada nos domínios amorfos dos biopolímeros semicristalinos, sendo constatado que o domínio cristalino é significativamente indisponível às moléculas de água, o que dificulta a degradação desses.

Muniasamy *et al.* [69] estudaram a biodegradabilidade do PLA, PHBV e blenda PLA/PHBV no solo e em meio semelhante a compostagem. Para verificação da eficiência da biodegradação, os autores averiguaram a mineralização através da quantidade de dióxido de carbono (CO₂) liberado pelas amostras ensaiadas. Blendas de PLA/PHBV na proporção 70/30 foram preparadas por mistura do fundido em uma extrusora de dupla rosca. Os filmes para ensaio de biodegradação foram

preparados por solução utilizando clorofórmio como solvente comum entre os dois polímeros. Os ensaios de biodegradação foram realizados da seguinte forma: as amostras de polímero foram colocadas em frascos biométricos contendo perlita, meio de compostagem ou solo, amostra, meio de compostagem e Becker de solução de KOH 0,5M. A solução de KOH captou o CO₂ liberado durante a biodegradação. Os frascos de amostra foram incubados em estufa com ventilação de ar a temperatura de $58 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Em intervalos de 1–3 dias, foram realizadas titulações com HCl e BaCl₂ para verificar o CO₂ absorvido na solução de KOH. Após as titulações, cada Becker foi lavado e preenchido com solução padrão fresca de 0,5 M de KOH. O CO₂ total emitido pelo produto da metabolização orgânica da amostra por meio da ação de microrganismos foi calculado. O tempo total do ensaio foi de 200 dias. Os resultados mostraram que a degradação do PHBV e PLA puros não se iniciou até 32 dias de ensaio em meio de compostagem. O PHBV utilizado no estudo citado possuía 12% de unidade HV, os autores acreditam que essa porcentagem contribuiu para a estabilidade hidrolítica. Após o período de 32 dias, ambos os biopolímeros apresentaram aumento em sua degradação atingindo valores próximos a 90% de biodegradação no final do estudo. Em contrapartida, a blenda apresentou biodegradação desde o primeiro dia de ensaio, acredita-se então que o processo de mistura contribuiu para a redução de domínios cristalinos do PLA. Em solo, o comportamento de biodegradação foi diferente do meio de compostagem. As amostras apresentaram, no final do ensaio, biodegradação em torno de 30%, valor muito menor que o obtido no meio de compostagem.

O ensaio de biodegradação também pode ser realizado em solo sob condições reais, sem manipulação de temperatura, pH e umidade. Weng *et al.* [70] verificaram que a biodegradação de blendas de PLA e poli(3-hidroxibutirato-co-4-hidroxibutirato), P(3HB, 4HB), biodegradam em condições reais de solo. As blendas PLA/P(3HB, 4HB) nas proporções 0/100, 25/75, 50/50, 75/25 e 100/0 foram preparadas em uma extrusora de dupla rosca, filmes das blendas foram produzidos por uma extrusora de rosca simples. A biodegradação ocorreu em tanques experimentais onde solo de campo do oeste de Pequim (China) foi colocado. As amostras foram enterradas em profundidades iguais a 20 e 40 cm. Além disso,

sementes de festuca-alta foram plantadas e regadas regularmente para simulação de condições naturais do solo. O período de ensaio foi de 5 meses. As amostras do P(3HB, 4HB) e da blenda 25/75 enterradas a 20 cm de profundidade se degradaram totalmente após 2 meses de ensaio, e a partir de 3 meses a blenda 75/25 e PLA puro começaram a se fragmentar e degradar. No final do ensaio, somente fragmentos da amostra de PLA puro foram encontrados, indicando que o P(3HB, 4HB) possuiu maior taxa de biodegradação que PLA.

Blendas de PLA/PHBV podem ter sua biodegradabilidade aprimorada em comparação com os polímeros puros. Dessa forma, o desenvolvimento de blendas PLA/PHBV para carcaças dos componentes eletrônicos pode ser uma alternativa sustentável e que tenha vantagens com a diminuição do tempo de biodegradação.

2.3. Propriedades Elétricas e Eletromagnéticas de Polímeros

Um dos desafios da utilização de materiais poliméricos convencionais no setor eletrônico é sua característica isolante nada atrativa para o uso em equipamentos eletrônicos, que demandam propriedades como proteção contra descarga eletroestática e blindagem eletromagnética, as quais garantem a preservação do equipamento e saúde do consumidor desses bens de consumo. Sistemas poliméricos não oferecem caminho de baixa resistência para fluxo de cargas e são vulneráveis aos efeitos de descargas atmosféricas e precipitação estática [71]. O fenômeno eletroestático é uma característica superficial que depende das propriedades da superfície do material e é influenciado pelo ambiente que se encontra, condições de preparação e história prévia.

Para apresentar a proteção contra a descarga eletroestática e blindagem eletromagnética, o material deve ser condutor ou dissipativo elétrico. Algumas alternativas são possíveis para tornar esses polímeros condutores como incorporação de aditivos químicos que aumentam a condutividade elétrica do polímero, o uso de polímeros intrinsecamente dissipativos/condutores ou através da produção de compósitos extrinsecamente condutores [72, 73].

A adição de aditivos antiestáticos químicos pode ser realizada de maneira tópica, isto é, na superfície do material, ou de maneira interna, com a dissolução durante o processamento do polímero. Os aditivos adicionados na superfície apresentam a vantagem de serem facilmente espalhados na superfície do polímero, através de dispositivos simples, e serem removidos sem muita dificuldade se o material for limpo ou esfregado. Os antiestáticos internos apresentam uma cauda solúvel no polímero, geralmente apolar, e outra parte não solúvel (cabeça) e polar. O lado solúvel fica entre as cadeias poliméricas, enquanto a parte não solúvel, fica na superfície do material. A polaridade do aditivo antiestático faz com que partículas de água e sais sejam atraídas e a criação de uma rede condutora na superfície do material é gerada, garantindo que as cargas se dissipem. Mas também podem ser retirados ao lavar ou esfregar. Apesar de serem mais acessíveis, apresentam como desvantagem a variação da condutividade elétrica, dependendo da umidade do meio em que o material é colocado. A Figura 4 apresenta um esquema da estrutura de um aditivo químico [73].

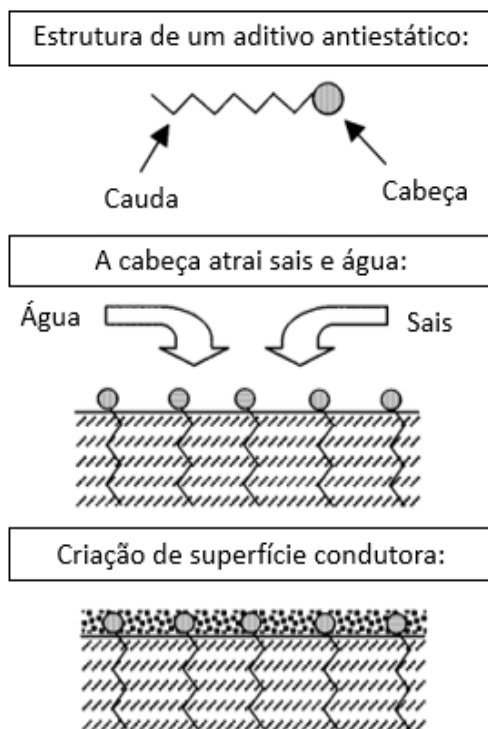


Figura 4: Estrutura de aditivo químico. Adaptado de Rosner [73].

Os polímeros intrinsicamente dissipativos, como o poli(óxido de etileno), apresentam resistividade elétrica entre $10^4 - 10^{11} \Omega.m$, necessária para dissipar a carga elétrica. Apresentam em suas cadeias principais átomos de oxigênio, permitindo a movimentação de íons entre esses átomos. São utilizados em blends poliméricas, mas são instáveis termicamente dificultando sua processabilidade [73]. Os polímeros intrinsicamente condutores (em inglês, *inherently conductive polymers* – IPCs) são conhecidos como metais sintéticos, graças à sua estrutura química, que permite que os elétrons se movimentem ao longo da cadeia do polímero. Os IPCs apresentam em suas estruturas químicas a conjugação, caracterizada pela presença de ligações duplas e simples alternadas, que permitem que os elétrons extras das ligações duplas circulem através do polímero. A polianilina, polipirrol e politiofeno são exemplos de IPCs [73].

Os compósitos extrinsecamente condutores são produzidos a partir da incorporação de cargas condutoras em polímeros isolantes durante o processamento polimérico [72, 73]. Esses compósitos são de grande interesse comercial, pois apresentam baixa massa específica, condutividade elétrica e performance mecânica adequada para vários tipos de aplicações. A condutividade da carga, quantidade da carga utilizada e formato da partícula influenciam na condutividade do compósito. A resistividade elétrica do compósito está diretamente relacionada à condutividade da carga utilizada. Cargas esféricas apresentam maiores dificuldades em criar uma rede percolativa, uma vez que apresentam menor probabilidade de contato com outras cargas. Cargas que apresentam formato mais irregular não apresentam essa dificuldade. A quantidade de carga deve atingir o limite de percolação para que ocorra o aumento da condutividade elétrica [73].

O limite de percolação é definido como a quantidade de carga a partir da qual há o aumento significativo da condutividade elétrica. Nessa quantidade, as partículas condutoras entram em contato entre si formando uma rede capaz de ocorrer a movimentação dos elétrons, ou através do tunelamento entre as partículas próximas [74].

Fatores como compatibilidade entre carga e matriz, condutividade elétrica da carga, razão de aspecto (RA) da partícula, tamanho da partícula, grau de cristalinidade da matriz, tipo de processamento e morfologia da blenda podem influenciar o limite de percolação [74]. A boa compatibilidade entre a carga e a matriz permite que a carga fique dispersa ao longo da matriz criando uma rede condutora eficiente. A condutividade elétrica do compósito é diretamente relacionada com a condutividade elétrica intrínseca da carga, se a carga apresentar comportamento isolante, o compósito irá seguir o mesmo padrão da carga. A RA, que é razão entre a maior dimensão e a menor dimensão da partícula, é utilizada quantitativamente para classificar a forma da carga. Partículas com formato esférico possuem valores de RA próximos a um, e cargas com formato platiforme ou fibrosa apresentam valores elevados de RA. Maiores RA proporcionam menores valores de limite de percolação. Partículas com escala nanométrica atingem o limite de percolação em menores valores do que as partículas com escalas maiores. Matrizes com elevado grau de cristalinidade favorecem o contato entre as cargas e a formação de uma rede condutora. Em blendas poliméricas imiscíveis com morfologia co-contínua é importante a localização da carga. A presença da carga na interface entre os polímeros ou na fase contínua da blenda favorece a formação da rede condutora, reduzindo o limite de percolação [74].

2.3.1. A Descarga Eletroestática

A descarga eletroestática é uma das maiores causas de falhas em equipamentos e sistemas eletrônicos. Como exemplo, em aviões o acúmulo de cargas elétricas pode levar a falhas de componentes da aeronave levando a explosão severa e falha de comunicação via rádio. Esse acúmulo pode ser devido às interações entre a superfície externa e ambiente externo (partículas de ar, gelo, granizo, poeira, cinzas vulcânicas) [75]. A ESD ocorre devido ao acúmulo de cargas estáticas em um equipamento.

O acúmulo de carga em um corpo pode ocorrer devido a três mecanismos de eletrização: por atrito (tribocarregamento), indução ou contato [4]. O

tribocarregamento ocorre quando há o atrito entre dois corpos neutros diferentes, o resultado disso é a eletrização de ambos os corpos com cargas de sinais opostos e módulos iguais [4]. É importante mencionar que ambos os corpos devem ser diferentes entre si na série triboelétrica, para que um corpo seja eletrizado negativamente (o material inferior da série), e o outro, positivamente (material superior da série). É possível verificar a série triboelétrica na Tabela 3 [76]. Um exemplo é atritar o algodão com a embalagem plástica, o resultado será a eletrização de cargas iguais nos dois materiais, mas de sinal positivo no algodão, e negativo na embalagem plástica.

Tabela 3 – Série triboelétrica de diversos materiais. Adaptado de Sadiku e Akujobi [77].

Material	Polaridade da carga
Ar	
Mãos humanas	
Vidro	
Mica	
Cabelo humano	
Seda	
Alumínio	
Papel	
Algodão	
Aço	
Madeira	
Âmbar	
Cera	
Borracha rígida	
Níquel, cobre	
Ouro	
Poliéster	
Polietileno	
PVC	
Silício	
Teflon	

A eletrização por indução ocorre quando há aproximação de um corpo carregado eletricamente (indutor) em um corpo neutro condutor (induzido). As cargas do indutor fazem com que as cargas do induzido se movimentem levando à

polarização (separação de cargas), mas o corpo ainda está neutro. Para ocorrer a eletrização do corpo neutro, é necessário que o corpo induzido seja aterrado através de um fio condutor, para que dessa maneira, os elétrons do corpo aterrado se desloquem até o corpo neutro, visando a neutralização das cargas geradas pela polarização. Por fim, o corpo indutor é afastado, e as cargas remanescentes do corpo induzido permanecem na superfície externa do corpo induzido [4].

A eletrização por contato ocorre quando há o contato entre um corpo neutro e um corpo carregado ou entre dois corpos carregados. Os elétrons do corpo carregado migram para o outro corpo, resultando em dois corpos carregados com a mesma carga em módulo e sinal [4].

Os corpos em desequilíbrio atômico tendem a voltar ao seu equilíbrio eletroestático, e é dessa maneira que ocorre a ESD. A ESD acontece subitamente quando um corpo carregado, positivamente ou negativamente, encontra um condutor aterrado ou não. Ao suceder esse encontro, um fluxo de carga entre os dois corpos ocorre para equilibrar o desequilíbrio de carga do corpo [4]. Ao ocorrer a redistribuição de cargas, correntes e tensões são induzidas no equipamento que dependendo do mesmo, pode não as suportar, e falhas podem suceder [77]. Três tipos de falhas podem ocorrer devido à ESD: destruição do dispositivo (falha grave), alteração temporária no desempenho do equipamento (falha leve) e falha latente, a qual não é possível notar após a ESD [77]. A Tabela 4 mostra a classificação elétrica dos materiais em relação às suas resistividades elétricas.

Tabela 4 – Classificação de materiais quanto à resistividade elétrica. Adaptado de Silva *et al.* [78].

	Resistividade elétrica ($\Omega.m$)
Material isolante	$\geq 10^{11}$
Material dissipativo/semicondutor	$\geq 10^4$ e $< 10^{11}$
Material condutor	$< 10^4$

2.3.2. Blindagem da EMI

A interferência eletromagnética (EMI) é um dos problemas existentes em relação ao uso de dispositivos eletrônicos, uma vez que pode influenciar diretamente no funcionamento do mesmo e interferir negativamente na saúde humana, já que apresentam elevado potencial cancerígeno [79]. Todos os equipamentos que utilizam eletricidade emitem energia magnética e elétrica, que influenciam outros dispositivos ao seu redor gerando a EMI. A Figura 5 ilustra uma situação habitual onde duas pessoas estão rodeadas de equipamentos eletrônicos que emitem energia eletromagnética.

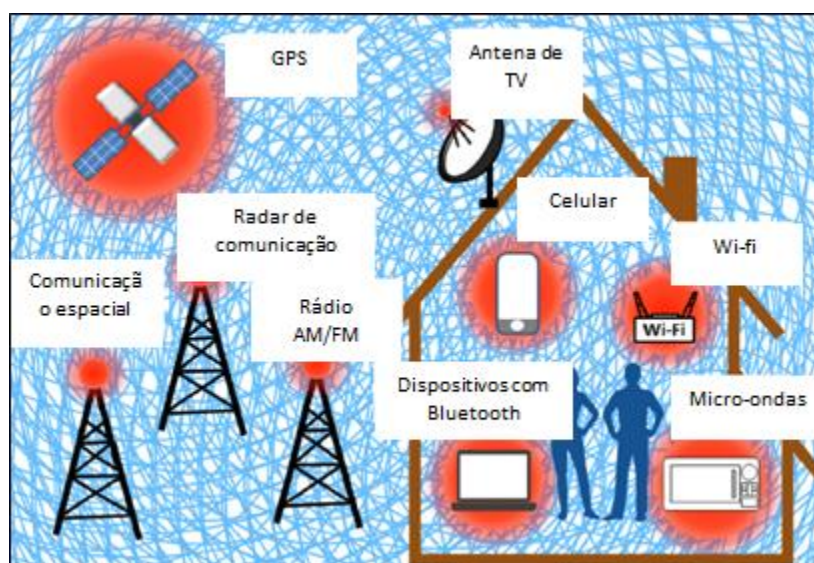


Figura 5: Representação esquemática de equipamentos que emitem EMI. Adaptado de Gupta *et al.* [79].

A blindagem da interferência eletromagnética (EMI SE) impede que as ondas eletromagnéticas tenham interferência em outros dispositivos e seres vivos. Os materiais utilizados em EMI SE devem apresentar condutividade elétrica e propriedades magnéticas [79]. A Tabela 5 indica os valores necessários de EMI SE para diferentes equipamentos eletrônicos [80].

Tabela 5 – Valores de blindagem eletromagnética para diferentes equipamentos eletrônicos. Adaptado de Markham [80].

Equipamento	EMI SE
Notebook	15 – 20 dB
Computador de mesa	15 – 20 dB
Celular	70 – 90 dB
Divisor de cabos	70 – 90 dB
Servidor de estação de trabalho	30 – 40 dB

Na Tabela 6 é possível verificar a relação entre a porcentagem de energia absorvida em relação à atenuação da onda eletromagnética (EMI SE) [81].

Tabela 6 – Relação entre EMI SE e % da energia absorvida. Adaptado de Faez *et al.* [81].

EMI SE (dB)	% da energia absorvida
0	0
3	50
10	90
15	96,9
20	99
30	99,9
40	99,99

A EMI SE de um material pode ser definida como a atenuação da propagação de ondas eletromagnéticas produzidas pelos materiais de blindagem. A SE é medida em decibéis (dB) e pode ser expressa de várias maneiras. Pode ser medida em função do logaritmo da razão entre as intensidades dos campos incidentes (E_0 , H_0 e F_0) elétrico (E), magnético (H) ou onda plana (F) incidente e transmitido (E_1 , H_1 e F_1), conforme as Equações 1, 2 e 3, respectivamente [82].

$$SE = 20 \times \log \frac{E_0}{E_1} \quad \text{Equação 1}$$

$$SE = 20 \times \log H_0/H_1 \quad \text{Equação 2}$$

$$SE = 20 \times \log F_0/F_1 \quad \text{Equação 3}$$

Pode ser medida através da razão do logaritmo da potência incidente (P_i) e potência transmitida (P_t), conforme a Equação 4.

$$SE = 10 \times \log P_i/P_t \quad \text{Equação 4}$$

A EMI SE ocorre por meio de três mecanismos de blindagem eletromagnética: reflexão (SE_R), absorção (SE_A) e múltiplas reflexões internas (SE_M). A blindagem eletromagnética de EMI total (SE_T) é a soma dos três mecanismos, conforme ilustra a Equação 5. A reflexão ocorre na parte frontal da blindagem, a absorção ocorre à medida que a onda atravessa o material de blindagem, e as reflexões múltiplas ocorrem em várias interfaces do material. Entretanto, quando a SE_A é maior que 10 dB, a SE_M pode ser desconsiderada, conforme mostra a Equação 6 [82].

$$SE_T = SE_R + SE_A + SE_M \quad \text{Equação 5}$$

$$SE_T = SE_R + SE_A \quad \text{Equação 6}$$

Maiores valores de SE indicam maior eficiência de blindagem do material, ou seja, ocorre maior atenuação das ondas incidentes através dos mecanismos associados e mencionados anteriormente, e menores valores de energia eletromagnética ultrapassam o material [82].

A reflexão ocorre em materiais condutores e depende da diferença entre a impedância intrínseca do material e a impedância do espaço livre, vácuo ou ar. É independente da espessura da blindagem, mas varia de acordo com a fonte da onda

eletromagnética. A impedância intrínseca (n_s) do material é calculada através da Equação 7, onde f é a frequência da onda em Hz, μ é a permeabilidade magnética do espaço livre, e σ é a condutividade elétrica do material. Como é dependente da fonte da onda eletromagnética, a atenuação por reflexão pode ser calculada através das equações 8, 9 ou 10, que são designadas aos campos elétrico (R_E), magnético (R_H) e plano (R_P), respectivamente. A SE_R pode ser calculada em termos de condutividade elétrica, permeabilidade magnética, permissividade elétrica e constante dielétrica (ϵ) [82].

$$n_s = \frac{\sqrt{2\pi f \mu}}{\sqrt{\sigma}} \quad \text{Equação 7}$$

$$R_E = 353,6 + 10 \log \frac{G}{f^3 + \mu + r_1^2} \quad \text{Equação 8}$$

$$R_H = 20 \log \left(\frac{0,462\sqrt{\mu}}{r_1\sqrt{Gf}} + 0,136r_1\sqrt{\frac{fG}{\mu}} + 0,354 \right) \quad \text{Equação 9}$$

$$R_P = 108,2 + 10 \log \frac{G10^6}{\mu f} \quad \text{Equação 10}$$

A absorção ocorre em materiais que apresentam dipolo magnético e/ou elétrico juntamente com condutividade elétrica finita. Para ocorrer a atenuação por absorção, a constante dielétrica do material deve ser próxima da constante dielétrica do ar. A atenuação por absorção ocorre porque a corrente induzida no meio produz perdas ôhmicas e calor no material. O mecanismo de absorção depende da camada peculiar (em inglês, *skin depth* – δ) e não depende do tipo de fonte da onda eletromagnética, logo é a mesma para os três tipos de ondas existentes (elétrica, magnética e plana). O δ é a distância a partir da qual a intensidade da onda eletromagnética diminuiu para 1/e da intensidade original e pode ser calculado através da Equação 11. A SE_A pode ser calculada pela Equação 12. Onde t é a espessura da blindagem, e G é a condutividade relativa do cobre [82].

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu \sigma}} \quad \text{Equação 11}$$

$$SE_A = 3,338 \times 10^{-3} \times t \times \sqrt{\mu f G} = 20 \times \log e^{-\left(\frac{t}{\delta}\right)} = 8,7 \times \left(\frac{t}{\delta}\right) \quad \text{Equação 12}$$

As múltiplas reflexões dependem da espessura da blindagem e ocorrem usualmente em materiais com estrutura porosa e área superficial grande, múltiplas camadas ou estruturas particuladas. Em materiais multicamadas, cujas camadas apresentam espessuras que apresentam espessuras menores que δ , a primeira camada da blindagem reflete novamente a onda refletida da segunda camada e a direciona para a segunda camada, para ser refletida novamente, de modo que múltiplos reflexões acontecem. Mas se a espessura da blindagem for maior que δ , esse modo de atenuação pode ser desconsiderado. A SE_M pode ser calculada através da Equação 13 [82].

$$SE_M = 20 \times \log |1 - e^{-2t/\delta}| \quad \text{Equação 13}$$

As SE_A e SE_R também podem ser calculadas em função da condutividade elétrica (σ), permeabilidade magnética (μ_r) e constante dielétrica do vácuo (ϵ_0) conforme as Equações 14 e 15. Sendo d a espessura da amostra, e ω a frequência angular, que é calculada pela Equação 16 [82].

$$SE_A = 20d \frac{\sqrt{\mu_r \omega \sigma}}{\sqrt{2}} \log e \quad \text{Equação 14}$$

$$SE_R = 10 \log \left(\frac{\sigma}{16 \mu_r \omega \epsilon_0} \right) \quad \text{Equação 15}$$

$$\omega = 2\pi f \quad \text{Equação 16}$$

Neste trabalho, a EMI SE foi calculada utilizando o método de transmissão de linhas. É um método adequado para medições de EMI SE em materiais

compósitos na forma plana e finos. Esse método utiliza o equipamento VNA (em inglês –*Vector Network Analyzer*) e é baseado na norma ASTM D 4935. Os resultados desse ensaio dão como resposta os parâmetros S (parâmetros de espalhamento), por meio dos quais é possível calcular SE_R e SE_A , conforme explicações posteriores [82].

O método consiste em posicionar a amostra entre dois flanges de um guia de onda. Os flanges são responsáveis por conjugar os guias de onda do analisador. O analisador emite um sinal incidente na amostra, os parâmetros S são medidos pelo VNA. São 4 parâmetros S existentes: S_{11} e S_{22} , que são referentes aos coeficientes de reflexão, e S_{12} e S_{21} , referentes aos coeficientes de transmissão. As ondas incidente, transmitida e refletida para uma direção direta de propagação da onda são denotadas como a_1 , b_2 e b_1 , respectivamente. Na direção oposta da propagação da onda, a onda incidente é denotada como a_2 , a onda, como b_1 , e a onda refletida, b_2 . Os parâmetros S são calculados conforme as Equações 18, 19, 20 e 21 [82].

$$S_{11} = (b_1/a_1)_{a_2=0} \quad \text{Equação 18}$$

$$S_{21} = (b_2/a_1)_{a_2=0} \quad \text{Equação 19}$$

$$S_{12} = (b_1/a_2)_{a_1=0} \quad \text{Equação 20}$$

$$S_{22} = (b_2/a_2)_{a_1=0} \quad \text{Equação 21}$$

A Figura 6 ilustra o funcionamento de um VNA.

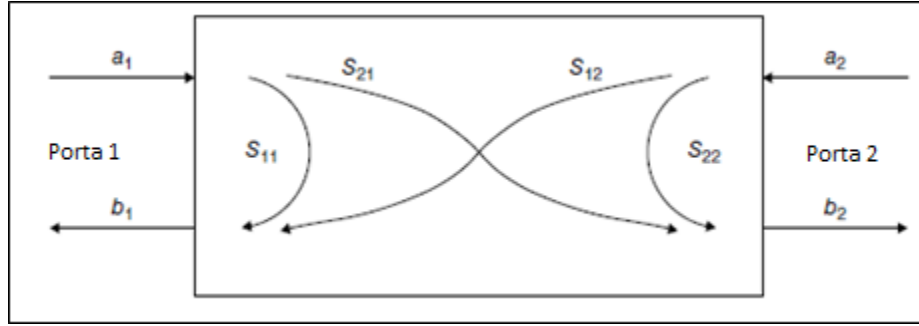


Figura 6: Descrição de caminhos de sinal em um VNA de duas portas usando parâmetros de dispersão. Adaptado de Jaroszewski *et al.* [82].

A partir dos parâmetros S , é possível calcular a transmissão (T), reflexão (R) e absorção (A) como mostram as Equações 21, 22 e 23 [82].

$$T = S_{12}^2 = S_{21}^2 \quad \text{Equação 21}$$

$$R = S_{11}^2 = S_{22}^2 \quad \text{Equação 22}$$

$$A = 1 - R - T \quad \text{Equação 23}$$

Se as múltiplas reflexões forem desprezíveis, a absorção efetiva (A_{eff}) em relação à potência da onda EM efetivamente incidente dentro do material de blindagem pode ser definida pela Equação 24.

$$A_{eff} = \frac{1-R-T}{1-R} \quad \text{Equação 24}$$

A blindagem por reflexão (SE_R) e a blindagem por absorção (SE_A) são calculados através das Equações 25 e 26 [82].

$$SE_R = -10 \log(1 - R) \quad \text{Equação 25}$$

$$SE_A = -10 \log(1 - A_{eff}) \quad \text{Equação 26}$$

2.4. Compósitos Condutores

A produção de compósitos extrinsecamente condutores é uma opção viável para obtenção de materiais poliméricos com propriedades elétricas capazes de proteger dispositivos de ESD e EMI.

As cargas, que são capazes de formar uma rede condutora dentro da matriz polimérica, são candidatas para a produção desses compósitos, dentre as opções existentes, destacam-se as partículas metálicas e cargas carbonosas como negro de fumo, nanotubos de carbono, grafeno e seus derivados, carbono vítreo e grafite [83, 84, 85, 86, 87]. As cargas carbonosas além de fornecerem propriedades elétricas às matrizes poliméricas isolantes, podem em muitos casos aprimorar propriedades mecânicas dos compósitos, sendo um grande atrativo.

Um dos materiais mais utilizados em compósitos antiestáticos é o negro de fumo, que possui elevada condutividade elétrica ($10^2 - 10^3$ S/m), custo acessível e boas propriedades de processamento com materiais poliméricos [88]. Muitos estudos avaliam a adição de negro de fumo em matrizes termoplásticas visando o aumento da condutividade elétrica dos compósitos [78, 88, 89, 83]. Apesar da excelente performance condutora elétrica do negro de fumo em matrizes poliméricas, a quantidade de negro de fumo necessária para se atingir níveis de resistividade elétrica de materiais dissipativos é grande ($> 15\%$ em massa [78, 88, 89, 83]), podendo afetar a processabilidade e a massa específica do componente. Sendo assim, outros materiais carbonosos que apresentam boas propriedades elétricas, como nanotubo de carbono, carbono vítreo e nanoplacas de grafeno são estudados para produção de compósitos poliméricos dissipativos [87, 90, 91, 92, 93, 94, 95].

Neste trabalho, utilizou-se o carbono vítreo (CV) e nanoplacas de grafeno (GNP) para a preparação dos compósitos híbridos de blenda PLA/PHBV.

2.4.1. Carbono Vítreo (CV)

Muito utilizado em eletrodos [96, 97], o CV é um material sustentável condutor e promissor que vem sendo estudado para aplicações em embalagens antiestáticas [85].

O CV é um material carbonoso que pode ser produzido a partir da carbonização de resinas termorrígidas, ricas em carbono fixo, por exemplo, a resina furfurílica e resina fenólica. A resina furfurílica pode ser obtida da reação de polimerização ácida do álcool furfurílico, obtida por hidrogenação do furfural, que pode ter origem de óleos quanto de vegetais, como espiga de milho, casca de arroz, cana de açúcar e farelo de trigo [87]. O CV é um material carbonoso que se difere dos demais devido à sua estrutura turbostrática (Figura 7), que é formada por planos de átomos de carbono dispostos em padrão hexagonal, formando fitas, que se arranjam ao acaso no espaço.

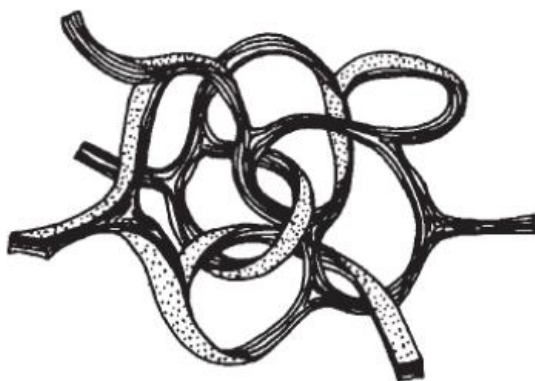


Figura 7: Estrutura turbostrática do carbono vítreo [98].

Portanto, apresentam a desorganização em suas camadas gráficas diferentemente da estrutura do grafite, com pequenos valores característicos de altura de cristalito (L_c) e largura de cristalito (L_a), e maior espaçamento entre camadas (d_{002}). É classificado como carbono não grafitizável, devido à elevada desordem no empilhamento de suas camadas gráficas, que impede a estrutura turboestrática do CV de ser totalmente grafitizada mesmo quando submetida a tratamentos térmicos em altas temperaturas (1700 – 3000 °C). É um material que

se assemelha ao vidro, devido à sua fratura frágil e aspecto brilhante, possui boas propriedades condutoras (10^4 S/m), elevado módulo elástico (21 GPa), elevada dureza e possui estabilidade térmica até 3000 C, sob atmosfera inerte [87].

Em nosso grupo de pesquisa na UNIFESP diversos trabalhos foram desenvolvidos utilizando o CV como um possível agente antiestático. Oyama *et al.* [87] adicionaram CV na matriz de polietileno de baixa densidade verde (LDPE verde) com baixas concentrações de CV (0,1, 0,3 e 0,5 % em massa) e verificaram que a adição de apenas 0,1% em massa de CV reduziu a resistividade do compósito em 6 ordens de magnitude ($1,7 \times 10^8 \Omega.m$) em relação ao LDPE verde puro [87].

Dos Santos *et al.* [86] verificaram também que a adição de CV na matriz de LDPE de origem petroquímica com as concentrações de 0,5, 1, 5, 10, 15 e 20% em massa reduziu a resistividade elétrica dos compósitos em duas ordens de grandeza, atingindo valores próximos a $10^5 \Omega.m$ [86].

Vieira *et al.* [93] produziram compósitos de PHBV reforçado com diferentes teores de CV (0, 0,5, 1,0, 2,5 e 5,0% em massa) e diferentes tamanhos de partículas de CV ($< 45 \mu m$ e $> 75 \mu m$) através do processamento por extrusão. Através das caracterizações térmicas, verificaram que a adição de CV diminuiu o grau de cristalinidade (X_c) do PHBV. Os resultados da espectroscopia de impedância mostraram que a utilização de teores de CV superiores a 2,5% em massa (CV $> 75 \mu m$) possibilitam a obtenção de um material com resistividade elétrica suficiente para ser utilizado em embalagens antiestáticas, atingindo $10^8 \Omega.m$. [93].

Dos Anjos *et al.* [99] estudaram compósitos da blenda de polipropileno (PP)/poli (etileno-co-acetato de vinila) (EVA) (60/40) com a adição de diferentes teores de CV (0,1, 0,5, 1, 3 e 5% em massa). Os compósitos apresentaram morfologia de fase dispersa com a localização preferencial do CV nas regiões interfaciais e na fase EVA. As propriedades mecânicas não foram influenciadas pela adição de CV. Os resultados obtidos das análises térmicas revelaram que o CV contribuiu para o aumento do grau de cristalinidade e estabilidade térmica dos compósitos. A adição de CV aumenta uma ordem de grandeza na condutividade elétrica das blendas PP/EVA em todos os teores de CV.

Dessa forma, o CV foi escolhido como uma das cargas carbonosas para o estudo em blendas PLA/PHBV.

2.4.2. Nanoplacas de Grafeno

Outro material a ser considerado em compósitos antiestáticos é o grafeno e seus derivados. Grafeno é um material carbonoso e bidimensional que possui estrutura na forma de folhas com átomos de carbono. Esse material possui em sua estrutura átomos de carbono formando hexágonos através de orbitais híbridos sp^2 . Nessa hibridização há a presença de um elétron livre por átomo de carbono no orbital p, que permite propriedades únicas a esse material. Suas excelentes propriedades elétricas, térmicas e mecânicas atraem atenção para usos em aplicações eletrônicas como transístor, circuitos elétricos, sensores, fotodetectores e materiais compósitos poliméricos. Possui resistência mecânica maior que a do aço, maior condutividade térmica que a do cobre, excelente condutividade elétrica, baixa massa específica, é inerte e apresenta grande área superficial [100]. A esfoliação mecânica do grafite, sublimação de carbetos, deposição química na fase vapor, redução química do óxido de grafite e esfoliação em fase líquida do grafite são exemplos de métodos de obtenção do grafeno [101, 102].

Materiais à base de grafeno (GN ou GNS) como óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reduzido (rGO), nanoplacas de grafeno (GNP) e grafeno modificado (mG) podem ser obtidos a partir do grafeno utilizando metodologias específicas [103]. A Figura 8 ilustra os diversos materiais à base de grafeno.

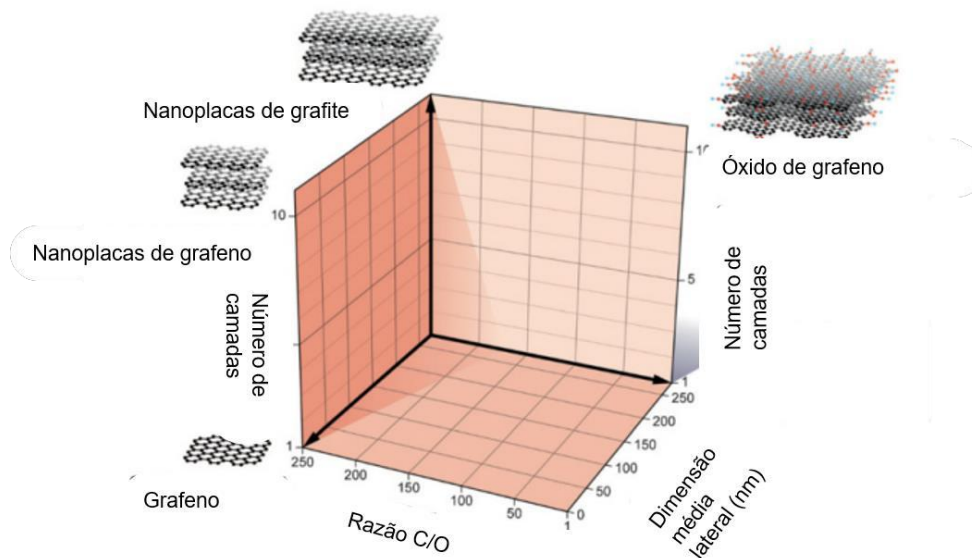


Figura 8: Grafeno e os materiais à base de grafeno. Adaptado de Kovtun *et al.* [104].

As nanoplaquetas de grafeno (GNP), conhecidas também como grafeno de poucas camadas (FLG, em inglês, *few-layer graphene*) ou grafeno multicamadas (MLG, em inglês, *multilayer graphene*) são constituídas de camadas (2 a 10) de grafeno de única camada empilhadas entre si [105], conforme é ilustrado na Figura 9. São materiais que apresentam uma dimensão externa nanométrica (espessura entre 1 nm a 3 nm) e outras duas dimensões em escalas maiores (podendo variar entre 100 nm a 100 μm) [106]. Apresentam como propriedades condutividade elétrica, tenacidade mecânica, atividade antimicrobiana e é mais acessível economicamente do que nanotubo de carbono e nanofibras de carbono [107].

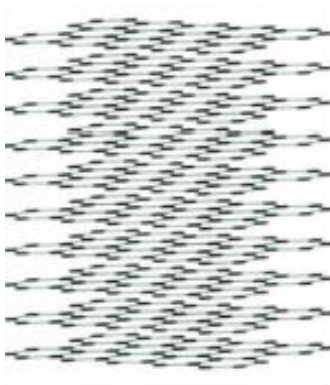


Figura 9: Estrutura do GNP. Adaptado de Cataldi *et al.* [107].

Jassem e Ali [108] avaliaram o uso de grafeno na matriz de PLA com plastificante Thymol. A proporção de grafeno utilizada foi de 0,5, 1, 3, 5 e 10% em massa. Por meio das caracterizações elétricas, os autores verificaram que o plastificante não alterou a resistividade elétrica do PLA, e assim como Wang *et al.* [109], o limite de percolação foi atingido com a adição de 3% em massa de grafeno, onde a resistividade reduziu 4 ordens de magnitude em relação ao PLA plastificado. Com a adição de 10% em massa de grafeno, a redução de resistividade elétrica foi de 8 ordens de magnitude.

Papadopoulos *et al.* [110] prepararam nanocompósitos de PHB e GNP (0, 5, 10, 15 e 30% em massa) por solução seguidos de prensagem a quente. Resistividade elétrica igual a $6 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ foi atingida com concentração de 30% em massa de GNP [110]. Jun *et al.* [111] estudaram nanocompósitos PHBV/GNP com GNP (1,6, 3,2, 3,8, 4,4, 5,5, e 9,3 % em volume) preparados por extrusão, seguido de moldagem por injeção. Através do DSC, verificaram que o GNP atuou como agente nucleante do PHBV. O limiar de percolação foi obtido com 2,99 % em volume, indicando que os GNP estão dispersos tridimensionalmente dentro da matriz polimérica.

Os excelentes resultados obtidos para os diferentes sistemas estudados foi um dos motivos pela escolha dessa nanocarga como modificador para as blends PLA/PHBV.

2.4.3. Compósitos Híbridos

Atualmente, não há estudos disponíveis na literatura de compósitos híbridos de CV e GNP em matrizes de biopolímeros. Portanto, nessa seção, serão explorados compósitos híbridos de cargas carbonosas juntamente com GNP em diferentes matrizes poliméricas para elucidação dos efeitos da adição simultânea das cargas.

Wang *et al.* [112] produziram compósitos híbridos de polietileno de alta densidade (HDPE) com GNP e CNT. O uso dessas duas cargas se deu visando evitar a formação de aglomerados. Diferentes concentrações de CNT e GNP foram utilizadas (0,5, 1 e 3% em massa de GNP e 0,5% em massa de CNT). Por meio de caracterizações elétricas, os autores observaram que somente a adição de GNP não ocasionou a redução da resistividade elétrica. Porém o limite de percolação foi atingido com a adição de 1 e 0,5% de GNP e CNT, respectivamente, com a redução de 4 ordens de grandeza com 3 e 0,5% em massa de GNP e CNT, respectivamente. Esses resultados mostram a efetividade em se combinar duas cargas diferentes para obtenção de melhores propriedades elétricas, visto que atuaram sinergicamente [112].

Mondal *et al.* [113] estudaram o efeito da adição de GNP com negro de fumo (CB) e GNP com CNT na matriz de borracha nitrílica (NBR) com diferentes teores de GNP, negro de fumo e NTC. Com a adição de 20 phr GNP na matriz NBR, observaram uma melhora significativa na resistência à tração (528%) e alongamento na ruptura (60%) em relação ao NBR puro. Compósitos híbridos de NBR com GNP-CB e GNP-CNT apresentam melhora adicional nas propriedades mencionadas em comparação com aquelas exibidas por compósitos contendo cargas individuais. Concluíram que houve um forte efeito sinérgico nas propriedades das cargas híbridas. Verificaram que o melhor efeito sinérgico ocorreu no compósito híbrido de NBR/GNP/CB em comparação com NBR/GNP/CNT nas propriedades mecânicas e elétricas, assim como na estabilidade térmica e isso pode ser atribuído à melhor dispersão da carga e maior interação polímero-carga para o sistema híbrido NBR/GNP/CB, comparado ao sistema NBR/GNP/CNT.

Yue *et al.* [114] produziram compósitos híbridos de resina epóxi/CNT/GNP. Os nanocompósitos foram produzidos através de agitação mecânica e sonificação em água simultaneamente. Diferentes razões de CNT e GNP foram utilizadas. O limite de percolação no compósito resina epóxi/CNT foi atingido com 0,84% em massa de CNT. E o limite de percolação do compósito resina epóxi/GNP foi igual a 0,88% em massa de GNP. Verificaram que o limite de percolação foi atingido com 0,62% em massa para o compósito híbrido com razão igual a 0,8/0,2 de CNT/GNP, respectivamente, no compósito híbrido. No sistema híbrido CNT/GNP, a rede condutora foi formada em uma concentração menor das cargas carbonosas do que para os compósitos com as cargas de CNT e GNP adicionadas individualmente. Isso pode ser explicado pela formação de redes condutoras mais eficientemente ao combinar CNT e GNP.

Dependendo do protocolo de mistura das cargas na matriz polimérica, diferentes propriedades podem ser obtidas. Xiao *et al.* [115] avaliaram a adição simultânea de NTC e GNP na matriz de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) com diferentes concentrações das cargas carbonosas. Os compósitos foram preparados através de uma estratégia de processamento em duas etapas: composição em solução e posterior processamento em uma microextrusora. Primeiramente, preparam compósitos de PVDF/CV e PDVF/GNP, e posteriormente, ocorreu a adição de GNP e CV nos compósitos, respectivamente. A adição de CNT nos compósitos PVDF/GNP promoveu a formação da estrutura de rede condutora de cargas e redução do limite de percolação (de 20% em massa para 2% em massa de CNT). Entretanto, o comportamento foi diferente do cenário que adicionava GNP nos compósitos de PVDF/CNT, onde a adição de GNP não influenciou no limite de percolação dos compósitos. Isso pode ser explicado pela capacidade dos CNT em dispersar as GNP. Os autores esclareceram, então, que o protocolo de mistura influenciou significativamente os resultados finais.

Jeddi *et al.* [84] estudaram a adição de negro de fumo (NF) e GNP na borracha de silicone (SR) com diferentes razões entre GNP:NF (4:1, 1:1, 1:4). A avaliação elétrica permitiu verificar que o limite de percolação dos compósitos individuais de SR/NF e SR/GNP foram iguais a 1 e 2% em massa, respectivamente.

Os autores verificaram que as partículas de NF estavam mais dispersas ao longo de SR abrangendo toda a matriz, o que favoreceu menor limite de percolação. Já as GNP, se encontravam empilhadas umas com as outras, devido às fortes ligações π - π entre as camadas dos GNP, dificultando suas dispersões. Os limites de percolação dos compósitos híbridos foram iguais a 2, 1,75 e 1,25% em massa para as razões 4:1, 1:1 e 1:4, respectivamente. O compósito SR/NF apresentou SET maior que o compósito SR/GNP. Os compósitos híbridos apresentaram SET intermediários aos compósitos individuais, mas com maiores valores à medida que o teor de NF aumentava.

Vovchenko *et al.* [116] estudaram compósitos híbridos de PE/GNP/CNT e compósitos de PE/GNP e PE/CNT com até 10% volume de carga com razões iguais a 1:0, 0:1 e 2:1 de GNP/CNT. O menor valor de limite de percolação (0,09% em volume) foi observado nos compósitos PE/CNT, enquanto nos compósitos PE/GNP, o limite de percolação é muito maior e igual a 0,99% em volume. No compósito híbrido, o limite de percolação foi igual a 0,23% em volume. A redução do limite de percolação no compósito híbrido deve-se à estrutura unidimensional do CNT que forma facilmente a rede condutora com menor teor de carga.

Os resultados positivos e sinérgicos obtidos para diferentes sistemas poliméricos contribuíram para a escolha por estudo de sistemas híbridos com adição simultânea de CV e GNP em matrizes de PLA/PHBV. Esse sistema ainda não foi estudado e não há relatos na literatura, contribuindo para o ineditismo da pesquisa.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Para o desenvolvimento deste projeto foram utilizados os seguintes materiais:

- PLA com especificação PLI 005 e fornecido pela empresa Nature Plast (França). Possui índice de fluidez entre 10 e 30 g/10 min (190 °C/2,16 kg), massa específica entre 1,2 e 1,3 g/cm³ e resistência à tração máxima de 47 MPa.
- PHBV com especificação PHI 002 e fornecido pela empresa Nature Plast (França). Possui um teor de monômeros HV correspondente a 2%, massa específica de 1,23 g/cm³, índice de fluidez de 5 a 10 g/10 min (190 °C; 2,16 kg) e massa molar ponderal média ($\bar{M}_w$) na faixa de 400.000- 500.000 g/mol.
- Carbono vítreo (CV) na sua forma moída obtido em escala laboratorial, neste trabalho.
- Nanoplaquetas de grafeno (GNP) fornecidas pela empresa Cheaptube (EUA), com pureza superior a 97%, tamanho médio de partícula maior 2 µm e espessura entre 8-15 nm.

3.2. Métodos

A metodologia deste trabalho consistiu, resumidamente, em caracterizações do CV e GNP, produção das blendas PLA/PHBV, compósitos e compósitos híbridos da blenda PLA/PHBV, seguido de caracterizações dos mesmos, ensaios de biodegradação e caracterização pós ensaios de biodegradação. A Figura 10 apresenta o fluxograma que resume as etapas experimentais realizadas no projeto.

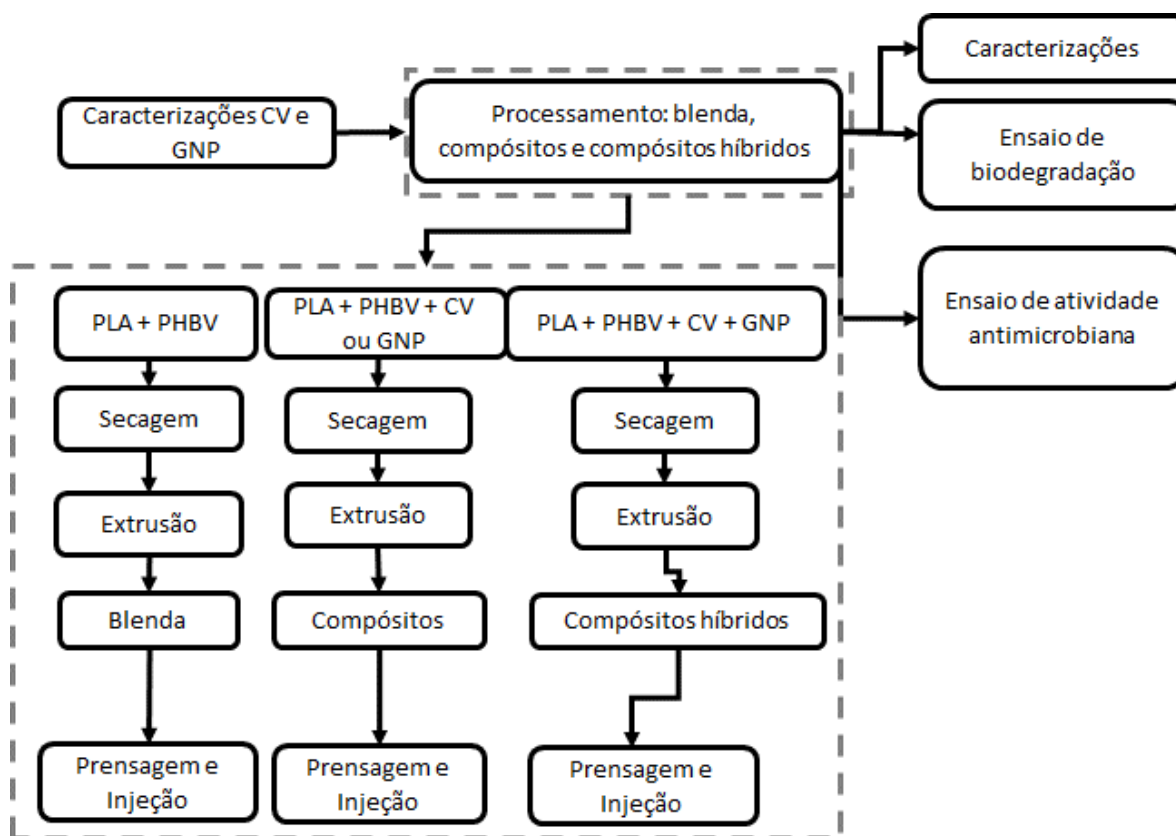


Figura 10: Fluxograma com as principais etapas do projeto.

3.2.1. Obtenção e Caracterização do CV

O CV foi obtido pela carbonização da resina fenólica. Para isso, 10 g de resina curada, , foi adicionado em um forno horizontal da EDG, modelo CPU-10P-LCD. A carbonização foi realizada seguindo as seguintes etapas: aquecimento da temperatura ambiente até 1000 °C com taxa de aquecimento igual a 3 °C/min, permanência em 1000 °C durante 2 horas e resfriamento até temperatura ambiente com taxa igual a 30 °C/min. Todo o procedimento foi realizado sob atmosfera de nitrogênio. A Figura 11 mostra o gráfico de carbonização realizado.

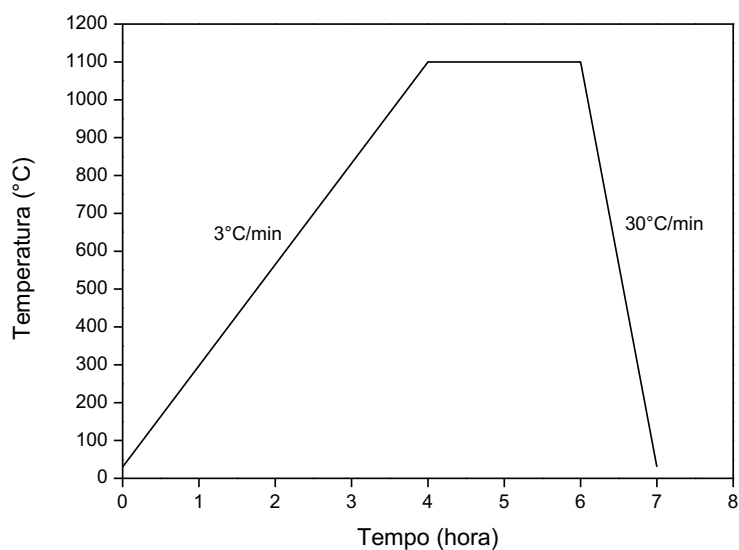


Figura 11: Perfil de temperatura utilizado para a carbonização do carbono vítreo.

Após, o CV obtido foi moído utilizando um mini moinho IKA, modelo A11 por 5 minutos. A Figura 12 mostra a resina fenólica utilizada, o carbono vítreo obtido após a carbonização e o carbono vítreo moído.



Figura 12: Fotos da resina fenólica utilizada, do carbono vítreo obtido após a carbonização e do carbono vítreo após a moagem.

Após a moagem, o CV foi caracterizado pelas seguintes técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV), distribuição do tamanho de partículas e difração de raios X (DRX).

A morfologia foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG, em inglês *field emission gun*). Foi utilizado o equipamento MIRA3 TESCAN, com voltagem de 5 keV. As amostras em pó foram previamente colocadas em *stubs* metálicos e recobertas com ouro. Esse ensaio foi realizado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE, São José dos Campos – SP).

A análise da distribuição do tamanho de partículas do CV foi realizada em um analisador de partículas (CILAS, 1190 L). As amostras foram preparadas por meio da adição de 45 mg de CV em 80 mL de água destilada com cinco gotas de defloculante (Darvan) para iniciar a análise. Essa mistura foi sonicada durante um período de 10 minutos em um ultrassom de ponta (Heielscher, UP 200 S) com intensidade de 80%. Esse ensaio foi realizado no NAPCEM/UNIFESP.

A estrutura cristalográfica do CV foi analisada em um difratômetro de raios X (Rigaku, Ultima IV), com voltagem igual a 40 kV e 30 mA com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) a uma taxa de varredura de $5^\circ/\text{min}$, com 2θ variando de 5° a 80° . Esse ensaio foi realizado no NAPCEM/UNIFESP. O espaçamento interplanar (a distância entre os planos gráfiticos) do CV e GNP (d_{002}) foi calculado utilizando-se a Lei de Bragg (Equação 27):

$$d_{002} = \lambda / (2 \cdot \sin \theta) \quad \text{Equação 27}$$

Em que, θ é o ângulo de difração do pico referente ao plano (002), e λ é o comprimento de onda dos raios X. A altura (L_c) e largura (L_a) do cristalito do CV foram determinados pelas Equações 28 e 29, respectivamente.

$$L_c = (0,89 \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta) \quad \text{Equação 28}$$

$$L_a = (1,84 \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta) \quad \text{Equação 29}$$

Onde, θ é o ângulo de Bragg relacionado ao plano (plano (002) para a altura, e plano (10) para a largura) e λ é o comprimento de onda dos raios X. Os valores de β foram obtidos a partir da Equação 30. Sendo que, β_{obs} e β_p são a largura a meia altura do pico de difração da amostra e de um padrão (geralmente mica), ambos obtidos nas mesmas condições de operação do equipamento.

$$\beta = (\beta_{obs})^2 - (\beta_p)^2 \text{ Equação 30}$$

O tamanho médio da espessura dos cristais formados pelo empilhamento dos planos das GNP foi calculado pela Equação de Scherrer, Equação 31.

$$D_{002} = \frac{K \cdot \lambda}{B_{002} \cdot \cos \theta} \text{ Equação 31}$$

Onde D_{002} representa a dimensão da nanopartícula no sentido da difração, K é um fator adimensional igual a 0,9 [117] e B_{002} é a largura à meia altura do pico de difração em radianos.

A quantidade de camadas de grafeno das GNP foi calculada pela Equação 32.

$$\text{Quantidade de camadas} = \frac{D_{002}}{d_{002}} \text{ Equação 32}$$

3.2.2. Caracterização das GNP

As GNP foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e espectroscopia Raman.

A morfologia foi analisada em um microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo. Foi utilizado o equipamento MIRA3 TESCAN, com voltagem de 5 KeV. As amostras dos pós foram previamente colocadas em *stubs* metálicos e recobertas com ouro. Esse ensaio foi realizado no INPE (São José dos Campos – SP).

As estruturas das GNP foram analisadas em um difratômetro de raios X (Rigaku, Ultima IV), com voltagem igual a 40 kV e 30 mA com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) a uma taxa de varredura de $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, com 2θ variando de 5° a 80° .

Essas análises foram realizadas no NAPCEM/UNIFESP.

A espectroscopia Raman foi realizada em um equipamento HORIBA Scientific, modelo LabRAM HR Evolution utilizando um laser de He-Ne, com comprimento de onda de 532 nm operando em 10% da capacidade de potência, e varredura de 1000 a 2000 cm^{-1} . Essa análise foi realizada no ITA (São José dos Campos – SP). Com base nos dados obtidos, é possível obter-se a razão R, que corresponde ao grau de desordem das GNP, e a distância inter-defeitos (L_a) [118]. A razão R foi calculada através da Equação 33.

$$R = I_D/I_G \text{ Equação 33}$$

Onde ID e IG correspondem às intensidades da banda D e banda G, respectivamente. A distância inter-defeitos é calculada pela Equação 34.

$$L_a = (2.4 \times 10^{-10}) \times \lambda^4 \times R^{-1} \text{ Equação 34}$$

3.2.3. Processamento da Blenda, Compósitos e Compósitos Híbridos

A Tabela 7 apresenta as composições preparadas das blendas de PLA/PHBV com razão de blenda 80/20, compósitos de blendas PLA/PHBV com adição de 0,1, 0,3 e 0,5% em massa de CV, compósitos de blendas de PLA/PHBV com adição de 1, 3 e 5% em massa de GNP e compósitos híbridos da blenda PLA/PHBV com CV e GNP com variação dos teores descritos anteriormente. O teor 80/20 da blenda de PLA/PHBV foi baseado nos trabalhos de Dasan *et al.*, Kanda *et al.*, Zembouai *et al.*, Ferreira *et al.* e Silva *et al.* [62, 18, 63, 65, 28].

Para a preparação das composições, foi utilizada uma mini extrusora de rosca dupla, da AX Plásticos (Brasil), modelo AX16:40DR ($L/D = 40$, $D = 16 \text{ mm}$). Os materiais foram previamente secos em estufa a vácuo a 80°C por 24 horas. O

perfil de temperatura utilizado na extrusora foi 155/165/165/170/175 °C, com rotação das roscas de 80 rpm e alimentação entre 20 – 30 rpm. O processamento foi realizado no Laboratório de Tecnologia de Polímeros e Biopolímeros (TecPBio) da UNIFESP.

Tabela 7 – Composições e nomenclaturas das amostras estudadas.

	PLA (% em massa)	PHBV (% em massa)	CV (% em massa)	GNP (% em massa)	Nomenclatura da amostra	Número da amostra
Polímeros puros	100	0	0	0	PLA	1
	0	100	0	0	PHBV	2
Blenda	80	20	-	-	Blenda	3
Compósitos	79,9	20	0,1	-	CV 0,1	4
	79,7	20	0,3	-	CV 0,3	5
	79,5	20	0,5	-	CV 0,5	6
	79	20	-	1	GNP 1	7
	77	20	-	3	GNP 3	8
	75	20	-	5	GNP 5	9
Compósitos híbridos	78,9	20	0,1	1	CV 0,1/GNP 1	10
	76,9	20	0,1	3	CV 0,1/GNP 3	11
	74,9	20	0,1	5	CV 0,1/GNP 5	12
	78,7	20	0,3	1	CV 0,3/GNP 1	13
	76,7	20	0,3	3	CV 0,3/GNP 3	14
	74,7	20	0,3	5	CV 0,3/GNP 5	15
	78,5	20	0,5	1	CV 0,5/GNP 1	16
	76,5	20	0,5	3	CV 0,5/GNP 3	17
	74,5	20	0,5	5	CV 0,5/GNP 5	18

Os grânulos provenientes na extrusão foram destinados à moldagem por injeção de corpos de prova padronizados de tração e impacto utilizando uma injetora da marca Battenfeld com capacidade de 35 t e com média de temperatura de 250 °C, temperatura do molde de 50 °C e tempo de resfriamento de 30 segundos. O processo de moldagem por injeção foi realizado em parceria com a empresa AFINKO: Soluções em polímeros (São Carlos/SP).

Filmes com espessura de 0,5 mm das blendas, compósitos e compósitos híbridos foram preparados utilizando os grânulos extrudados em uma prensa hidropneumática da marca MH Equipamentos (Brasil), modelo PR8H. A massa utilizada de cada composição para a produção dos filmes foi, aproximadamente, 8 g. A temperatura utilizada foi de 190 °C, com tempo de prensagem de 3 minutos e pressão de 2 bar. Esse procedimento foi realizado no TecPBio/UNIFESP.

3.2.4. Caracterização da Blenda, Compósitos e Compósitos Híbridos

A blenda PLA/PHBV, os compósitos com diferentes teores de cargas individuais e os compósitos híbridos foram caracterizados por meio de DRX, ensaios mecânicos (tração uniaxial e resistência ao impacto Izod), térmicos (calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA)), morfológico (MEV), elétricos (ensaio de impedância) e eletromagnético, por ensaio antimicrobiano e de biodegradação em meio sólido.

3.2.4.1. DSC

As amostras utilizadas nesse ensaio foram as provenientes da extrusão no formato de pellets. Amostras das composições foram analisadas em um equipamento da Netzsch modelo 204 F1 Phoenix®, sob atmosfera de nitrogênio e fluxo de 50 mL/min. Inicialmente, as amostras foram aquecidas sob a taxa de aquecimento igual a 10 °C/min até 200 °C e mantidas a essa temperatura por 2 minutos para apagar qualquer histórico térmico anterior, então foram resfriadas até -20 °C para determinar a temperatura de cristalização (T_c). Na sequência, ocorreu o segundo aquecimento até 200 °C com taxa de 10 °C/min, no qual foram obtidas as temperaturas características das amostras. O primeiro aquecimento tem como

objetivo verificar a influência do processamento utilizado nas propriedades térmicas do material. O segundo aquecimento tem como objetivo verificar as propriedades intrínsecas do material e a influência das cargas no mesmo, já que é feito com taxas de aquecimento e resfriamento determinados. Esse ensaio foi realizado no NAPCEM/UNIFESP.

3.2.4.2. TGA

As amostras utilizadas nesse ensaio foram as provenientes da extrusão no formato de pellets. A estabilidade térmica foi verificada utilizando um equipamento Netzsch modelo TG209F1 Iris®, da temperatura ambiente até 800 °C com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min sob atmosfera de N₂. Esse ensaio foi realizado no NAPCEM/UNIFESP.

3.2.4.3. Ensaio de Tração Uniaxial

Os corpos de prova injetados foram ensaiados de acordo com a norma ASTM D638, utilizando uma máquina universal de ensaios MTS modelo Criterion 45, com célula de carga de 50 kN e velocidade de subida da travessa de 50 mm/min. Essa análise foi realizada no NAPCEM/UNIFESP.

3.2.4.4. Resistência ao Impacto Izod

O ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D256, utilizando um impactor da CEAST/Instron, modelo 950, com martelo de 2,75 J. Os corpos de prova injetados foram entalhados utilizando um entalhador da marca CEAST/Instron, com profundidade de $2,54 \pm 0,1$ mm. Esse ensaio foi realizado no TecPBio/UNIFESP.

3.2.4.5. Ensaio de dureza Shore D

A dureza das composições foi medida em nonoplicata utilizando durômetros Shore D nos corpos de prova prensados de acordo com a norma ASTM D2240-15. Para esse ensaio foram utilizados durômetros da INSTRUTERM, modelo e DP-400 (Shore D). Esse ensaio foi realizado no TecPBio/UNIFESP.

3.2.4.6. *Análise de variância (ANOVA)*

Foi realizada análise estatística dos dados dos resultados dos ensaios mecânicos pelo programa GraphPad Prism versão 6.0 utilizando a ANOVA. O teste de diferença significativa de Tukey foi utilizado com nível de confiança de 95% para testes de comparações múltiplas.

3.2.4.7. *DRX*

As amostras utilizadas nesse ensaio foram as provenientes do processamento por extrusão no formato de pellets. As estruturas cristalográficas dos compósitos foram analisadas em um difratômetro de raios X (Rigaku, Ultima IV), com voltagem igual a 40 kV e 30 mA com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) a uma taxa de varredura de $5^\circ/\text{min}$, com 2θ variando de 5° a 80° . Essa análise foi realizada no NAPCEM/UNIFESP.

3.2.4.8. *MEV*

As amostras na forma de filmes prensados foram criofraturadas com nitrogênio líquido e foi feita uma análise morfológica na superfície de fratura por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo. Para isto, foi utilizado o equipamento MIRA3 TESCAN, com voltagem de 5 KeV. Esse ensaio foi realizado no INPE (São José dos Campos – SP).

3.2.4.9. *Espectroscopia de impedância*

As amostras utilizadas nesse ensaio foram os filmes prensados. As blendas, compósitos e compósitos híbridos foram metalizadas no metalizador MED020 Baltec. As medidas de impedância foram feitas pelo analisador de impedância modelo Solartron SI 1260, Impedance/Gain-phase Analyzer em temperatura ambiente com amplitude de voltagem de 0,2V. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Cerâmicas avançadas (LAC)/UNIFESP. Através do ensaio de impedância foi possível obter as medidas de impedância que foram empregadas no cálculo para obter a condutividade elétrica (σ) utilizando a Equação 35, onde ρ é a resistividade

elétrica, e é calculado pela Equação 36, em que Z é impedância, ℓ é a espessura do material e A é área de contato.

$$\sigma = 1/\rho \text{ Equação 35}$$

$$\rho = (Z.A)/\ell \text{ Equação 36}$$

3.2.4.10. Eficiência de blindagem eletromagnética

As amostras utilizadas nesse ensaio foram os corpos de prova as provenientes do processamento por injeção. A metodologia para esse ensaio foi realizada conforme Pinto *et al.* (2019) [119]. O equipamento utilizado foi o Agilent Technologies modelo PNA-L N5230C, onde frequências entre 8,2 e 12,4 GHz (Banda -X) foram produzidas, e as portas foram utilizadas de duas em duas. Para as medições, um guia de onda retangular de alta precisão Agilent Technologies modelo 00281-60016 opção 006 foi acoplado. O ensaio de blindagem eletromagnética fornece resultados para determinar o parâmetro de espalhamento (S) para os compósitos e compósitos híbridos produzidos. Posteriormente, os dados foram tratados pelo uso do software 85071E da Agilent, baseado no modelo de Nicolson-Ross para a determinação da permissividade elétrica (ϵ_r) e magnética (μ_r) dos compósitos, os quais auxiliarão no entendimento do comportamento de interferência eletromagnética (EMI) destes materiais. Esse ensaio foi realizado no INPE (São José dos Campos – SP).

3.2.4.11. Ensaio de biodegradação em solo

O ensaio de biodegradação em meio sólido foi realizado de acordo com a norma ASTM G160. As amostras de filmes prensados de todas as composições (2 cm x 2 cm) foram identificadas e enterradas em uma caixa contendo solo de jardim a temperatura ambiente e com umidade controlada (20-30%). Na Figura 13 é possível verificar como as amostras foram dispostas nas caixas.



Figura 13: Ensaio de biodegradação em solo.

O ensaio teve duração total de 180 dias, e as amostras foram retiradas a cada 45 dias para pesagem, lavadas e secas em estufa (30 °C por 6h) para determinação da perda de massa (M_r), que foi calculada utilizando a Equação 37, em que M_i e M_f são as massas antes e depois da exposição ao solo, respectivamente. O ensaio foi realizado em triplicata. Esse ensaio foi realizado no TecPBio/UNIFESP.

$$M_r (\%) = [(M_i - M_f) / M_i] \cdot 100 \quad \text{Equação 37}$$

3.2.4.12. Ensaio de atividade antimicrobiana

As amostras utilizadas nesse ensaio foram as provenientes do processamento por extrusão no formato de pellets. O ensaio de atividade antimicrobiana realizado neste trabalho foi o de Concentração Mínima Inibitória (MIC), a partir do qual é possível obter a porcentagem de inibição de crescimento dos microrganismos. O ensaio de atividade antimicrobiana foi realizado através da exposição de uma suspensão bacteriana às amostras em estado sólido dos materiais testados, de forma adaptada ao proposto pela ANVISA [120].

A metodologia original trata da testagem de substâncias solúveis no meio de cultura. Sua adaptação baseia-se na capacidade do desprendimento das cargas

inseridas na matriz polimérica (CV e GNP), seja por lixiviação, seja pela degradação da blenda polimérica (causada pelo baixo pH das culturas, por exemplo).

Para a quantificação destas propriedades antimicrobianas, seguiu-se o seguinte equacionamento (Equação 38):

$$Inibição (\%) = 100 - \frac{DO_f (amostra)}{DO_f (controle\ negativo)} \quad \text{Equação 38}$$

Onde, $DO_f (amostra)$ é a densidade óptica final dos cultivos contendo as amostras testadas e $DO_f (controle\ negativo)$ é a densidade óptica final dos controles negativos, considerados como 100% do crescimento microbiológico.

O ensaio utilizou os microrganismos *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 e *Escherichia coli* ATCC 25922, com o inóculo inicial padronizado em 5×10^5 unidades formadoras de colônias por mililitro (UFC/mL). Os microrganismos foram cultivados em meio caldo Mueller-Hinton e incubados sob agitação (180 rpm) a 37 °C e durante 24 h.

Os dados de densidade óptica (DO) foram obtidos em leitor de microplacas e utilizando comprimento de onda de 625 nm.

Para a visualização dos resultados relativos ao crescimento microbiológico utilizou-se, também, uma solução 0,1% de sal de resazurina. A resazurina é um sal de coloração azul que, em contato com microrganismos viáveis, sofre redução para resorufina, adquirindo coloração avermelhada/rosada. As variações de tonalidades estão amplamente associadas ao crescimento e à concentração microbiológica, indicando uma quantidade menor de microrganismos conforme a cor se aproxima do azul.

Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Microbiologia Aplicada/UNIFESP. A Figura 14 ilustra como o ensaio foi realizado.

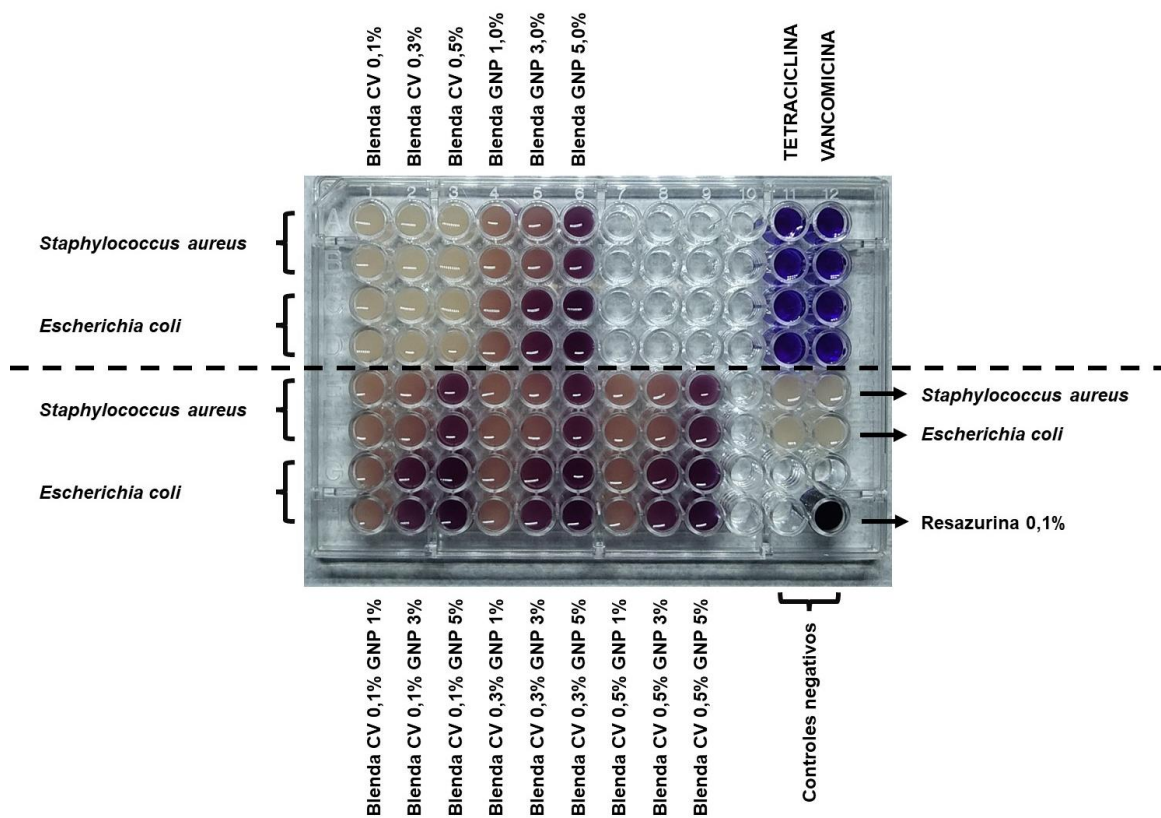


Figura 14: Ensaio de atividade antimicrobiana.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para fins de simplificação das análises e discussões dos resultados, as amostras estudadas neste trabalho são ser identificadas por seus números ou por suas nomenclaturas, conforme é possível verificar na Tabela 7.

4.1. Caracterização das Cargas – CV e GNP

A Figura 15 contém as micrografias do CV e GNP. O CV apresenta partículas no formato de placas em diferentes dimensões com a ausência de poros. Szeluga *et al.* verificaram os mesmos aspectos em seu trabalho [85]. É possível observar a fratura frágil que as cargas sofreram durante o processamento, uma vez que não apresentam linhas de cisalhamento em suas extremidades. Pela morfologia das GNP, nota-se um aspecto “fofo” também notado por Tang *et al.* Tal aspecto é relacionado à aglomeração das GNP [121].

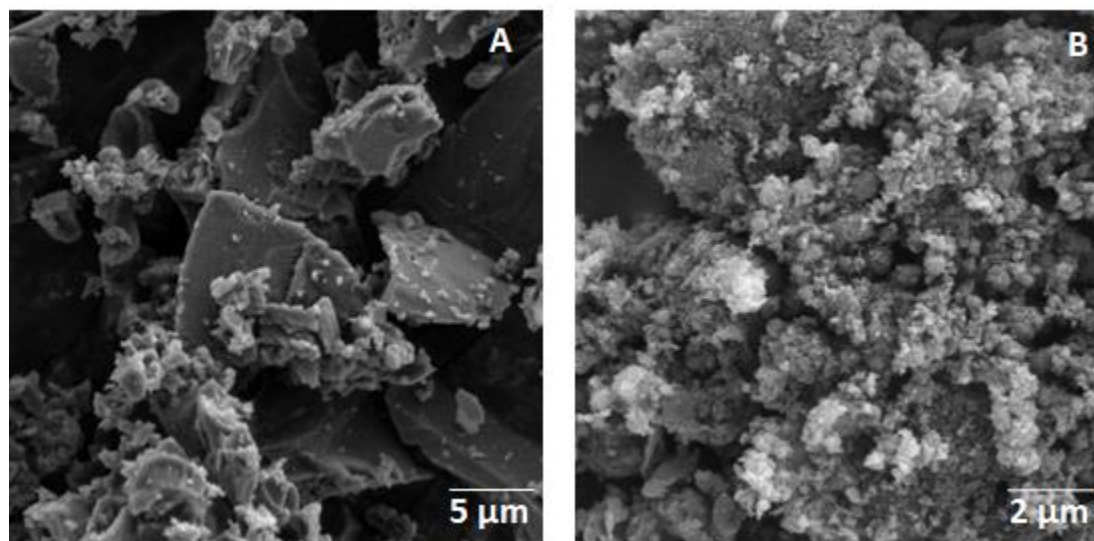


Figura 15: Micrografias obtidas por MEV-FEG. (A) CV e (B) GNP.

Após a moagem, o CV foi caracterizado quanto à distribuição do tamanho de partículas, sendo o resultado mostrado na Figura 16. A partir da análise de distribuição de partículas de CV, obtém-se que 10%, 50% e 90% do CV apresentam

diâmetros menores que 88,0 μm , 188,3 μm e 348,8 μm , respectivamente. O diâmetro médio das partículas de CV é igual a 199,5 μm ($\sim 200 \mu\text{m}$). Nota-se, a partir do gráfico da Figura 16, que a distribuição é homogênea, sem a presença de partículas com tamanhos discrepantes aos obtidos.

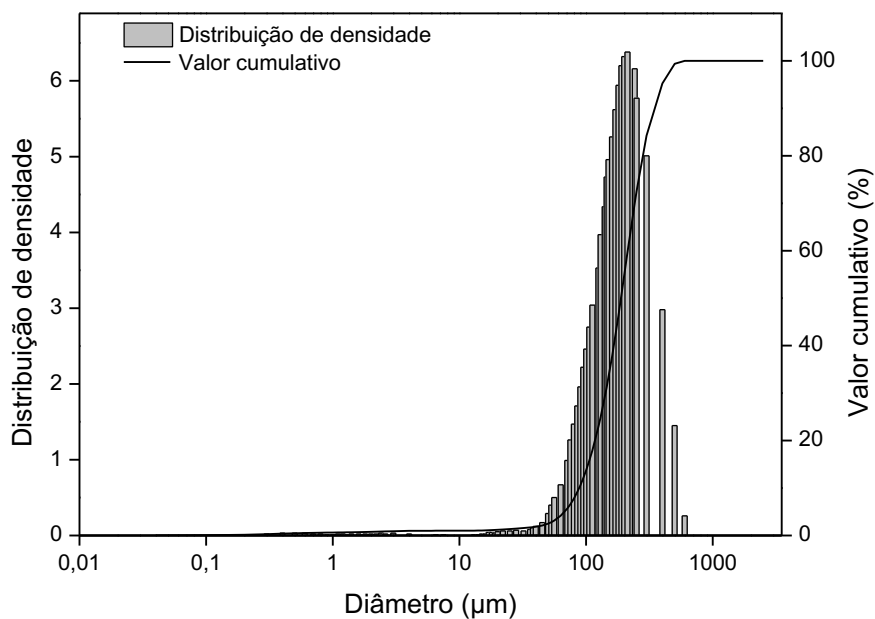


Figura 16: Distribuição de tamanho das partículas de CV.

Os difratogramas obtidos por DRX das cargas CV e GNP são apresentados na Figura 17.

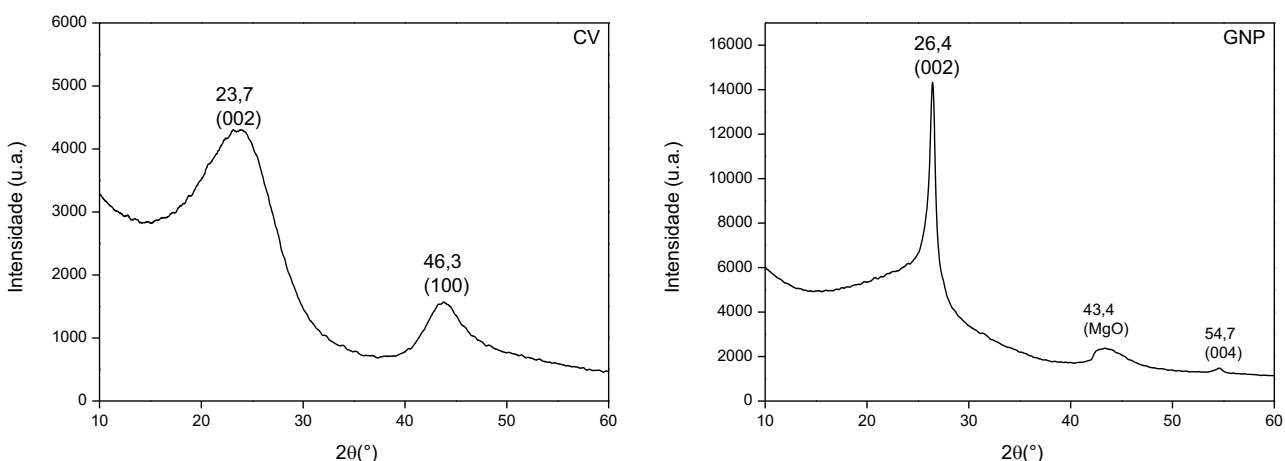


Figura 17: Difractogramas obtidos por DRX do CV e GNP.

O CV oriundo da resina fenólica apresenta dois picos característicos de DRX em $2\theta = 24$ e 43° , que são picos característicos de CV tratados termicamente em temperaturas acima de 1500°C , similares aos de CV obtido a partir de resina furfurílica [122, 123]. Esses resultados corroboram com a literatura [122]. O primeiro pico é relacionado ao plano (0 0 2) e à distância interplanar. O segundo pico é relacionado ao plano (1 0 0) e à estrutura do plano. O espaçamento interplanar do CV é igual a 0,383 nm e foi calculado conforme a Equação 27. Os valores de L_c e L_a são iguais a 4,49 e 0,94 nm, respectivamente.

O GNP apresentou um pico agudo e intenso em $2\theta = 26,4^\circ$. Isso indica que o GNP é cristalino, e esse pico corresponde ao plano (0 0 2) e à forma α dos cristais [124]. Dois picos menores também foram encontrados em $43,4$ e $54,7^\circ$ correspondentes à reflexão do plano (2 0 0) do MgO [125], o qual pode ter sido utilizado na síntese da GNP, e reflexão do plano (0 0 4) [126].

Foi realizada a verificação da quantidade de camadas das GNP utilizadas nesse projeto. A Lei de Bragg e Equação de Scherrer foram utilizadas a fim de obter o número de camadas das nanopartículas. A partir da Lei de Bragg, foi verificado que a distância interplanar entre os planos de grafeno nas GNP é igual a 0,336 nm. O tamanho médio da espessura da GNP é dada pela Equação de Scherrer e é igual a 8,4 nm. A quantidade de camadas é dada pela razão entre tamanho médio da

espessura e distância interplanar obtida. Sendo assim, as GNP utilizadas nesse trabalho possuem 25 camadas. Analisando a espessura média, nota-se valor maior do que o especificado pela norma ISO/TS 80004-13:2017, podendo ser classificado como nanoplacas de grafite [127]. Além disso, o número de camadas é maior do que o número de camadas esperado (2 a 10 camadas) [127, 105]. Apesar da divergência, a nomenclatura neste trabalho se manterá conforme a especificada pelo fabricante.

O espectro Raman das GNP é apresentado na Figura 18. A espectroscopia Raman é utilizada para caracterização de três picos (bandas D, G e 2D) de materiais carbonosos. A banda D foi localizada na frequência 1337 cm^{-1} e refere-se aos defeitos estruturais e desordem na rede de carbono presentes nas GNP. A banda G é localizada na frequência 1561 cm^{-1} e corresponde à interação um fônon E_{2g} no estiramento de ligações sp^2 . [112].

A razão R e L_a foram iguais a 0,36 e 53,4 nm, respectivamente, ambos os valores indicam baixo nível de desordem das GNP [118]. Esses parâmetros estão entre os obtidos por Um *et al.* [118] em seu trabalho. Os autores verificaram que a razão R das GNP estudadas estava entre 0,23 e 1,24, indicando que maiores valores de R indicam maiores níveis de desordem [118].

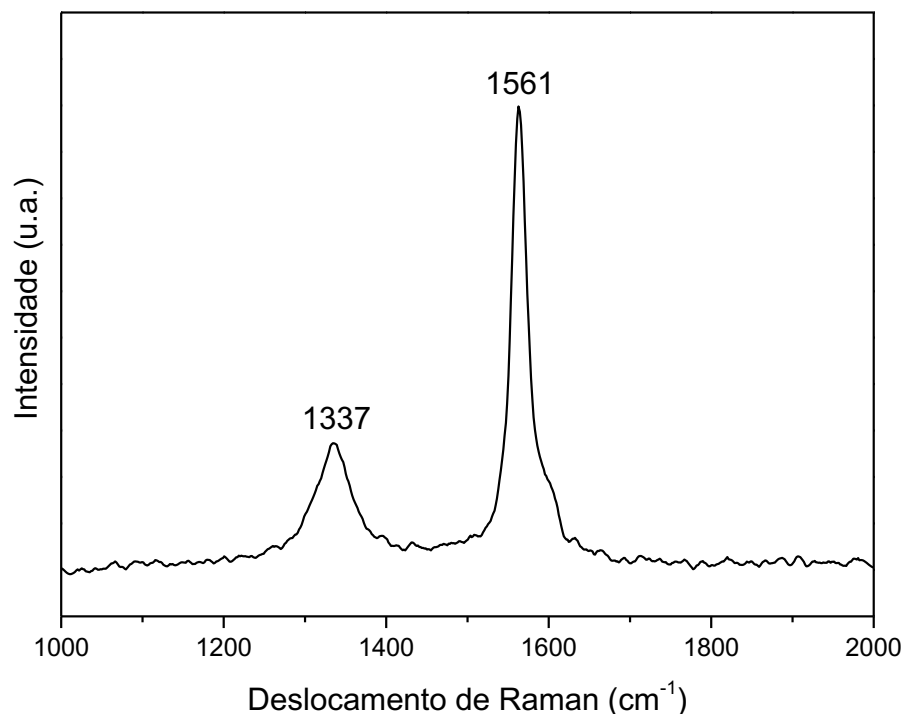


Figura 18: Espectro Raman das GNP.

4.2. Caracterização Térmica das Composições: DSC e TGA

O comportamento térmico das composições foi avaliado por DSC e TGA. As curvas de DSC do primeiro aquecimento dos polímeros puros, blenda, compósitos e compósitos híbridos se encontram na Figura 19. A T_g , temperatura de cristalização à frio (T_{cc}) e temperatura de fusão cristalina (T_m), além da entalpia de fusão (ΔH_m) obtidas no primeiro aquecimento estão mostradas na Tabela 8.

É importante mencionar que a análise térmica do primeiro aquecimento avalia as propriedades térmicas após o processamento com os efeitos da história térmica do material. Pela Tabela 8, nota-se que o PLA e PHBV apresentam o mesmo range de valores de T_m no primeiro aquecimento, ou seja, ocorre uma sobreposição das curvas de fusão dos dois componentes. Além da T_m , durante o

primeiro aquecimento, a T_{cc} foi observada no PLA, na blenda, em todos os compósitos e compósitos híbridos. Esse mesmo comportamento foi observado em outros trabalhos da literatura [28, 124]. A cristalização a frio ocorre em uma temperatura superior à T_g e inferior à T_m . Nessa temperatura, as cadeias poliméricas em seu estado amorfo conseguem ganhar mobilidade e se arranjam em uma estrutura ordenada [128]. Esse evento ocorre quando a cristalização durante o resfriamento foi incompleta.

Tabela 8 – Caracterizações térmicas do DSC das amostras obtidas no primeiro aquecimento.

Amostra	Primeiro aquecimento					
	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_{cc} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_m (J/g)
PLA	-	64	92	179	-	63
PHBV	5	-		179	-	76
Blenda	4	60	82	177	-	62
CV0,1	4	56	81	175	-	64
CV0,3	4	55	80	174	-	69
CV0,5	4	53	78	175	-	81
GNP1	4	56	85	176	-	58
GNP3	4	54	84	177	-	57
GNP5	4	53	85	178	-	57
CV0,1/GNP1	4	56	84	177	-	66
CV0,1/GNP3	4	57	85	178	-	67
CV0,1/GNP3	4	58	86	178	-	67
CV0,3/GNP1	4	55	84	177	-	69
CV0,3/GNP3	4	54	83	176	-	73
CV0,3/GNP5	4	60	71	178	-	71
CV0,5/GNP1	4	58	86	177	-	60
CV0,5/GNP3	4	54	87	178	-	59
CV0,5/GNP5	4	54	79	176	-	69

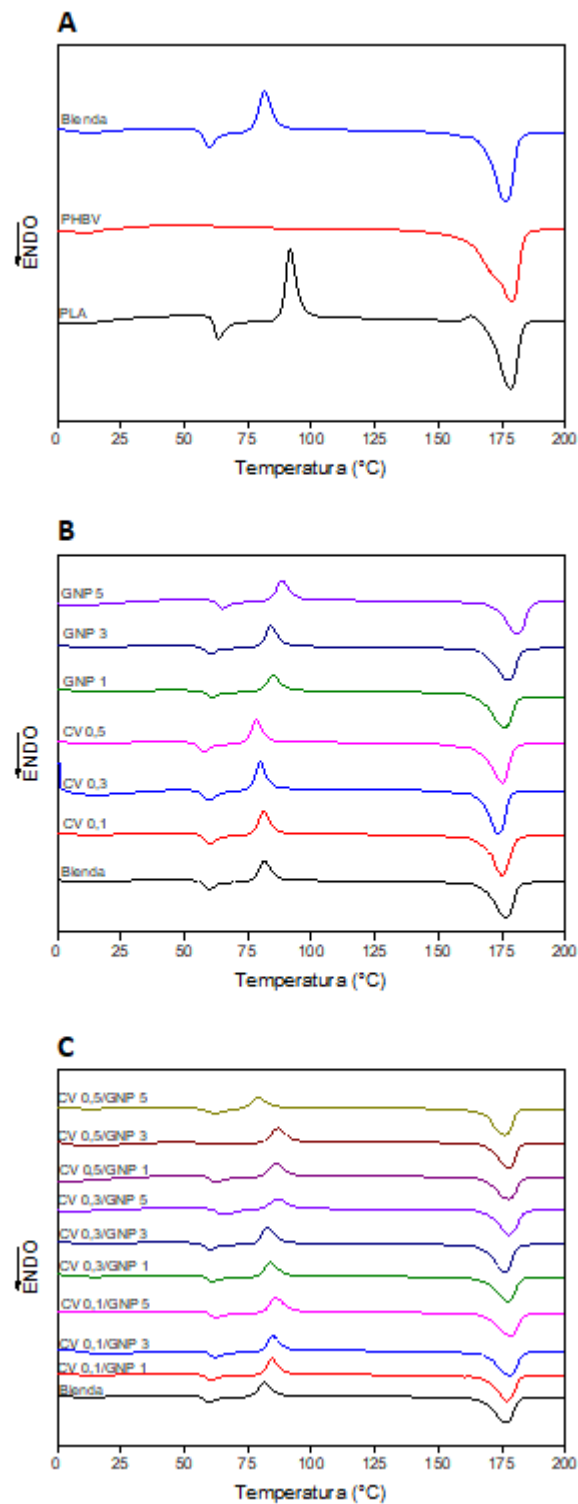


Figura 19: Curvas de DSC no primeiro aquecimento (A) polímeros puros, (B) blenda e compósitos e (C) blenda e compósitos híbridos.

É conhecido que a blenda PLA/PHBV é imiscível [28], então são esperados dois picos endotérmicos correspondentes aos processos de fusão dos polímeros individuais [43]. Entretanto, somente um pico endotérmico foi observado na blenda, compósitos e híbridos, possivelmente devido à proximidade das T_m dos dois polímeros, indicando que as T_m do PLA e PHBV se sobrepuseram. Pela teoria de blendas poliméricas, um sistema miscível apresenta dois valores de T_g , correspondente às T_g de cada fase individual, o que foi observado na blenda PLA/PHBV, com a presença de uma T_g em 4 °C, correspondente à T_g da fase PHBV e outra T_g em 60 °C, correspondente à fase PLA. Na Tabela 8, verifica-se que a T_g correspondente ao PHBV recebeu a nomenclatura T_{g1} e a T_g referente à fase PLA recebeu a nomenclatura T_{g2} .

Analisando o comportamento da adição de CV, nenhuma mudança significativa foi observada na T_{g1} (variação percentual entre a blenda e as amostras contendo CV igual a 0%), T_m (variação percentual menor a 2%) e T_{cc} (variação percentual menor ou igual a 5%) em relação à blenda PLA/PHBV. Redução de 12% na T_{g2} foi observada na amostra CV0,5, redução de 8% na T_{g2} foi observada na amostra CV0,3 e redução de 7% na T_{g2} foi observada na amostra CV0,1. Conforme o teor de CV aumentava na amostra, a T_{g2} reduzia.

Pode-se concluir que mesmo em pequena quantidade o CV dificulta a organização das cadeias de PLA, reduzindo o valor de T_g referente à essa fase.

Com a adição de GNP, nenhuma mudança significativa foi observada na T_m (variação percentual igual ou menor que 1%), T_{g1} (variação percentual nula) e T_{cc} (variação percentual igual ou menor a 4%) no primeiro aquecimento. Uma redução igual a 12% na T_{g2} foi observada na amostra GNP5, uma redução de 10% na T_{g2} foi observada na amostra GNP3 e uma redução de 7% na T_{g2} foi observada na amostra GNP1.

Os compósitos híbridos apresentaram comportamentos térmicos semelhantes ao dos compósitos de blenda PLA/PHBV com a adição das cargas CV e GNP individuais. Não houve mudanças significativas na T_{g1} (variação percentual nula). A T_{g2} sofreu reduções inferiores ou igual a 10% com a adição simultânea de CV e GNP, com exceção da amostra CV0,3/GNP5, onde a T_g foi igual à blenda. A

T_m também não apresentou variações percentuais expressivas (iguais ou menores a 2%).

Uma vez que o grau de cristalinidade de cada fase não pode ser obtido (o sistema é imiscível e cada fase se organiza independentemente), não foi mensurada essa propriedade. O grau de cristalinidade depende do valor de entalpia de fusão, obtido durante o aquecimento, como ocorreu uma sobreposição das curvas torna-se inviável determinar o grau de cristalinidade da blenda imiscível. O mesmo procedimento é utilizado por diversos autores na literatura [28].

As curvas do ciclo de resfriamento de todas as composições estudadas são mostradas na Figura 20. Os valores das temperaturas de cristalização obtidas durante o resfriamento encontram-se na Tabela 9.

Durante o resfriamento, foi possível observar a presença de duas temperaturas de cristalização diferentes, confirmando a imiscibilidade entre os biopolímeros [43].

A menor temperatura é correspondente ao PLA, e a maior, ao PHBV [28]. A blenda apresentou temperaturas T_{c1} e T_{c2} próximas às dos biopolímeros puros. A adição de CV não influenciou as temperaturas de cristalização, isto é, a variação percentual entre os valores da blenda e compósitos com CV foi menor que 2%. Da mesma forma que o CV, a adição de GNP não influenciou expressivamente os valores de T_{c1} e T_{c2} . As diferenças percentuais em relação às T_{c1} e T_{c2} da blenda foram inferiores a 4%.

De maneira geral, os compósitos híbridos apresentaram T_{c1} e T_{c2} próximas à da blenda, com diferença percentual igual ou menor a 4%.

Tabela 9 – Caracterizações térmicas do DSC das amostras obtidas no resfriamento.

Amostra	Resfriamento	
	T _{c1} (°C)	T _{c2} (°C)
PLA	114	-
PHBV	-	118
Blenda	108	120
CV0,1	107	119
CV0,3	106	119
CV0,5	108	118
GNP1	107	119
GNP3	111	124
GNP5	111	124
CV0,1/GNP1	111	122
CV0,1/GNP3	112	125
CV0,1/GNP3	112	124
CV0,3/GNP1	112	124
CV0,3/GNP3	112	124
CV0,3/GNP5	110	124
CV0,5/GNP1	111	125
CV0,5/GNP3	112	124
CV0,5/GNP5	110	124

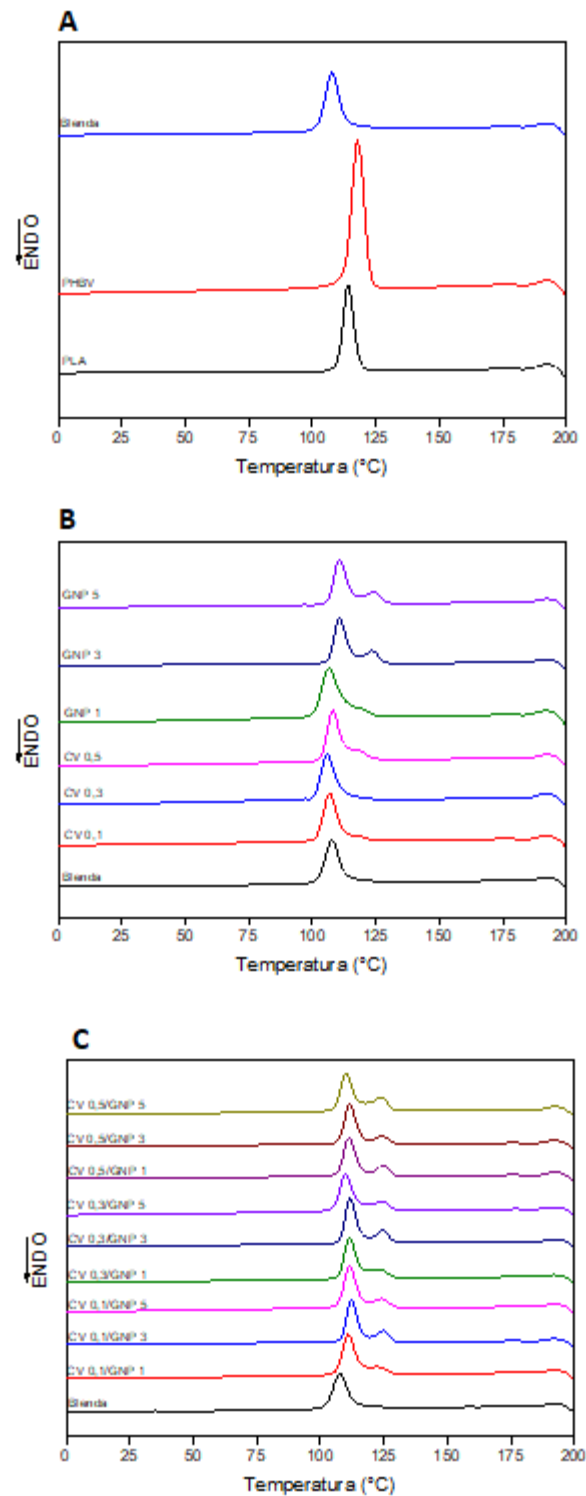


Figura 20: Curvas de DSC no ciclo de resfriamento dos (A) polímeros puros, (B) blenda e compósitos e (C) blenda e compósitos híbridos.

As curvas do segundo aquecimento de todas as amostras são mostradas na Figura 21. As temperaturas de transição vítrea e fusão, e entalpia de fusão obtidas durante o segundo aquecimento estão na Tabela 10.

Tabela 10 – Caracterizações térmicas do DSC das amostras obtidas no segundo aquecimento.

Amostra	Segundo aquecimento				
	T _{g1} (°C)	T _{g2} (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH _m (J/g)
PLA	-	64	170	176	56
PHBV	5	-	173	-	80
Blenda	4	57	165	175	53
CV0,1	4	56	165	173	68
CV0,3	4	56	164	172	70
CV0,5	4	56	166	173	71
GNP1	4	57	166	172	73
GNP3	4	57	170	175	62
GNP5	4	56	170	176	53
CV0,1/GNP1	4	56	170	175	68
CV0,1/GNP3	4	57	169	175	72
CV0,1/GNP5	4	55	171	176	69
CV0,3/GNP1	4	57	170	175	71
CV0,3/GNP3	4	56	168	175	78
CV0,3/GNP5	4	57	171	176	72
CV0,5/GNP1	4	57	169	176	66
CV0,5/GNP3	4	57	171	176	65
CV0,5/GNP5	4	55	170	174	76

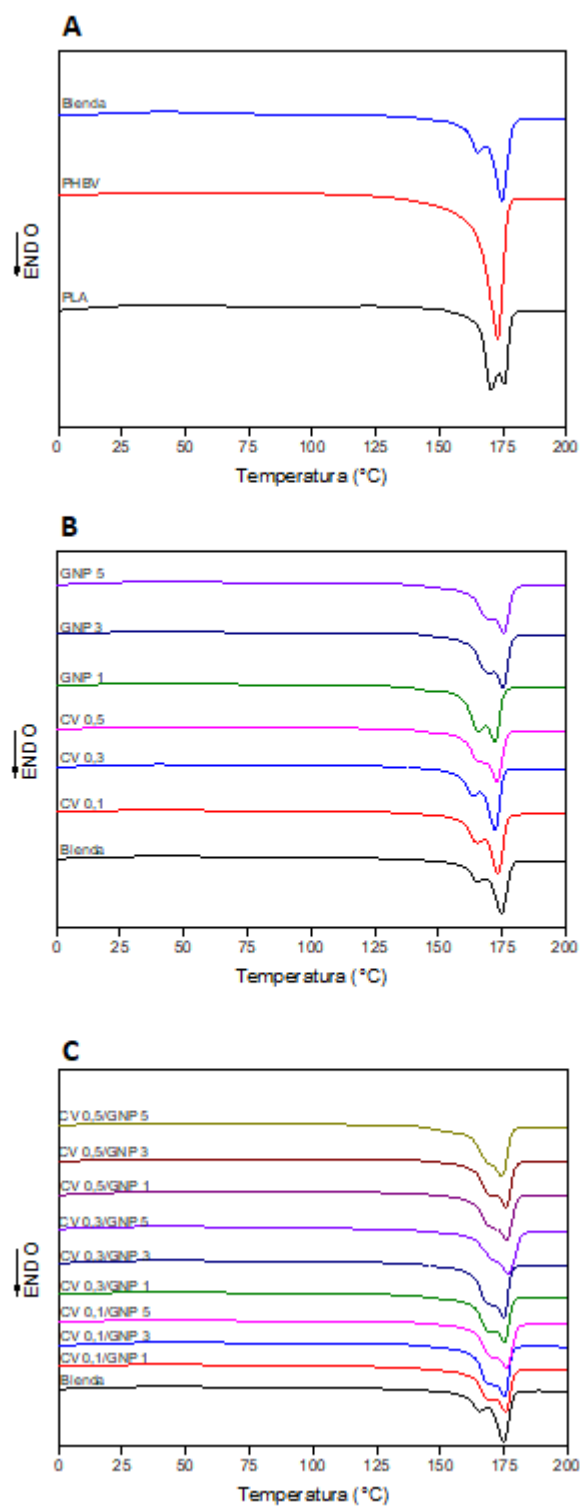


Figura 21: Curvas de DSC no segundo aquecimento dos (A) polímeros puros, (B) blenda e compósitos e (C) blenda e compósitos híbridos.

No segundo aquecimento, dois picos endotérmicos foram observados para o PLA. Esse comportamento é comum no PLA, devido à presença de dois estereoisômeros (isômero D e isômero L) que possuem diferentes T_m [28], consequentemente, determinar o grau de cristalinidade por meio do DSC é de extrema dificuldade, como já discutido. O evento de cristalização a frio não foi observado no segundo aquecimento, provavelmente devido à taxa controlada de resfriamento que permitiu com que as cadeias poliméricas se cristalizassem de maneira adequada e não houvesse mobilidade das cadeias amorfas durante o aquecimento para se organizarem. O PHBV apresentou T_m próxima ao PLA e somente um pico endotérmico.

É de grande dificuldade distinguir e identificar as temperaturas de fusão do PLA e PHBV separadamente na blenda, nos compósitos e compósitos híbridos. Isso não sugere miscibilidade entre os polímeros, indica somente que ambos apresentam T_m próximas entre si. A blenda, os compósitos e compósitos híbridos apresentaram dois picos endotérmicos, provavelmente relacionados ao PLA e PHBV, com a T_{m2} sempre maior que a T_{m1} .

A adição de CV não influenciou significativamente a T_{g1} e T_{g2} (variações menores ou iguais a 4%). O mesmo comportamento foi observado nas T_{m1} e T_{m2} (variações menores que 2%). Assim como o CV, com a adição GNP, pequenas reduções não significativas foram observadas na T_{g2} , T_{m1} e T_{m2} em reação à blenda.

A adição simultânea de ambas as cargas resultou no mesmo comportamento da adição das cargas individuais na blenda, com poucas diferenças (variações menores ou iguais a 4%) na T_{g2} , T_{m1} e T_{m2} em relação à blenda.

Como a entalpia de fusão (ΔH_m) é um indicativo do grau de cristalinidade (X_c), pode-se estimar qualitativamente a influência das cargas no grau de cristalinidade geral da blenda.

A adição de CV na blenda no primeiro aquecimento aumentou a entalpia de fusão. Aumentos de 3, 11 e 31% foram observados nas amostras CV0,1, CV0,3 e CV0,5, respectivamente, em relação à blenda. Assim como no primeiro aquecimento, foram observados aumentos na entalpia de fusão no segundo aquecimento, porém maiores: 28, 32 e 34% nas amostras CV0,1, CV0,3 e CV0,5,

respectivamente. Conclui-se, então, que o CV pode ter atuado como agente nucleante, pois contribuiu para o aumento da entalpia de fusão, e consequentemente, para o aumento da cristalinidade. O mesmo comportamento foi observado por Dos Anjos *et al.* [99]..

A adição de GNP na blenda no primeiro aquecimento contribuiu para a redução da entalpia de fusão. As reduções das amostras 7, 8 e 9 foram próximas entre si, 6, 6 e 8%, respectivamente. Pode-se concluir que as GNP atuaram como uma barreira para a mobilidade polimérica no primeiro aquecimento reduzindo os valores de entalpia de fusão e, possivelmente, o grau de cristalinidade. Em contrapartida, no segundo aquecimento, a presença de GNP aumentou a entalpia de fusão das amostras 7 e 8 em 38 e 17%, respectivamente.

A amostra contendo 5% em massa de GNP (GNP5) apresentou entalpia de fusão próxima à da blenda. Pode-se inferir que a GNP atuou como agente nucleante no segundo aquecimento, aumentando o grau de cristalinidade, principalmente da fase PHBV nos compósitos, uma vez que sua adição promoveu maiores valores de entalpia de fusão, com exceção a amostra CV0,1/GNP1. Esse comportamento pode ser justificado devido aos aquecimento e resfriamentos controlados que ocorreram no segundo aquecimento durante a análise de DSC.

Comparando-se os valores de entalpia de fusão da amostra CV0,1/GNP1 com a amostra CV0,1, nota-se que a adição de 1% em massa de GNP aumentou 3% a entalpia de fusão no primeiro aquecimento. No segundo aquecimento, a entalpia de fusão se manteve igual ao da amostra CV0,1, ou seja, a adição de 1% em massa de GNP não influenciou significativamente a entalpia de fusão.

Em relação aos compósitos híbridos, mudanças pouco significativas foram obtidas com a adição de ambas as cargas na blenda, resultado em um comportamento misto entre o comportamento dos compósitos com adição de cargas individuais. -

Nos compósitos híbridos contendo 0,1 e 0,3 % em massa de CV, a presença dos diferentes teores de GNP aumentou a entalpia de fusão em comparação aos compósitos contendo somente CV. Entretanto, nas amostras híbridas contendo 0,5% em massa de CV, o comportamento foi o oposto. A adição de GNP nesses

híbridos contribuiu para a redução da entalpia de fusão nas amostras, as partículas de CV, em maior concentração, podem ter impedido a mobilidade das cadeias poliméricas, dificultando a ação do GNP como agente nucleante.

A Tabela 11 apresenta os valores das temperaturas de degradação (T_{onset} e T_{pico}) das composições estudadas, obtidas por TGA. A Figura 22 apresenta as curvas de TGA e DTG das amostras dos biopolímeros e blenda.

Os resultados do TGA indicaram que as temperaturas de início de degradação do PLA e PHBV são distintas entre si. A degradação do PHBV se inicia 70 °C abaixo do que a temperatura de degradação do PLA, indicando maior estabilidade térmica do PLA do que o PHBV. O PLA se degrada em somente um estágio, assim como o PHBV, conforme é apontado nas DTG dos polímeros puros.

Por meio da DTG da blenda, é possível verificar dois estágios de degradação, o primeiro referente à degradação do PHBV, e o segundo, do PLA. Portanto, é possível observar duas temperaturas de degradação (T_{onset1} e T_{onset2}). A T_{onset1} é característica da degradação do PHBV, e a T_{onset2} , do PLA. Os compósitos e híbridos também apresentaram dois estágios de degradação, portanto duas temperaturas de início de degradação como a blenda. A T_{onset1} e T_{onset2} dos compósitos e híbridos ficaram próximas às temperaturas de degradação do PLA e PHBV. A adição de CV, GNP e CV/GNP na blenda não influenciou (variações menores que 1% em relação à blenda) as T_{onset1} e T_{onset2} .

Tabela 11 – Temperaturas de degradação das amostras, obtidas por TGA.

Amostra	T_{onset1} (°C)	T_{pico1} (°C)	T_{onset2} (°C)	T_{pico2} (°C)	Massa residual (%)
PLA	361	385	-	-	0,0
PHBV	292	305	-	-	0,9
Blenda	297	313	361	378	2,2
CV0,1	297	310	361	376	0,0
CV0,3	297	312	360	377	1,4
CV0,5	297	311	360	377	1,0
GNP1	297	310	357	375	0,0
GNP3	297	316	360	376	3,5
GNP5	296	316	360	377	3,9
CV0,1/GNP1	297	314	360	375	1,6
CV0,1/GNP3	297	313	359	376	4,0
CV0,1/GNP5	298	313	359	376	6,5
CV0,3/GNP1	297	314	359	376	1,1
CV0,3/GNP3	297	313	358	376	5,0
CV0,3/GNP5	297	310	359	375	7,4
CV0,5/GNP1	298	311	357	376	3,4
CV0,5/GNP3	296	311	357	374	4,3
CV0,5/GNP5	295	310	358	371	7,5

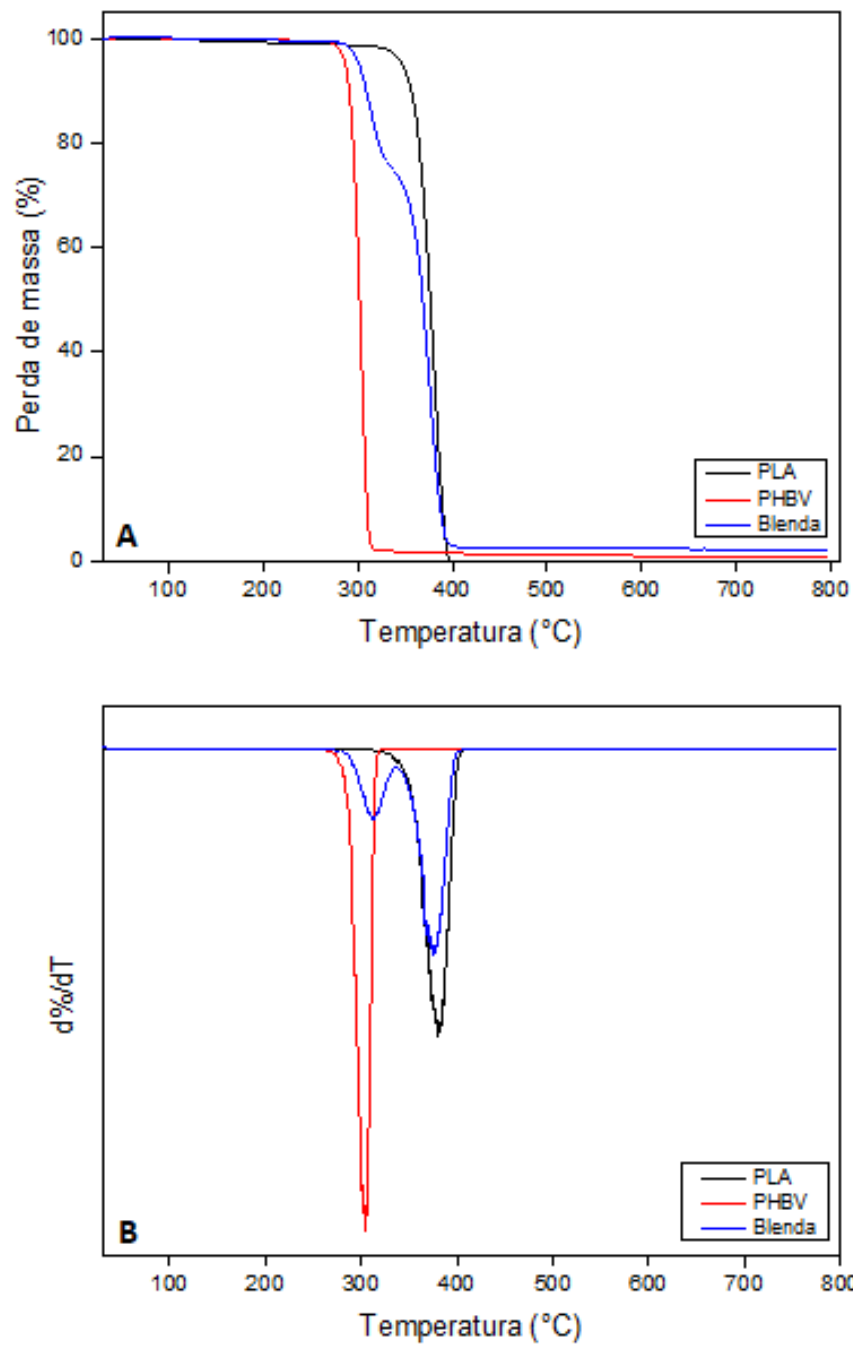


Figura 22: Curvas dos polímeros puros e blenda (A) TGA e (B) DTG.

A Figura 23 apresenta as curvas de TGA e DTG dos compósitos e compósitos híbridos.

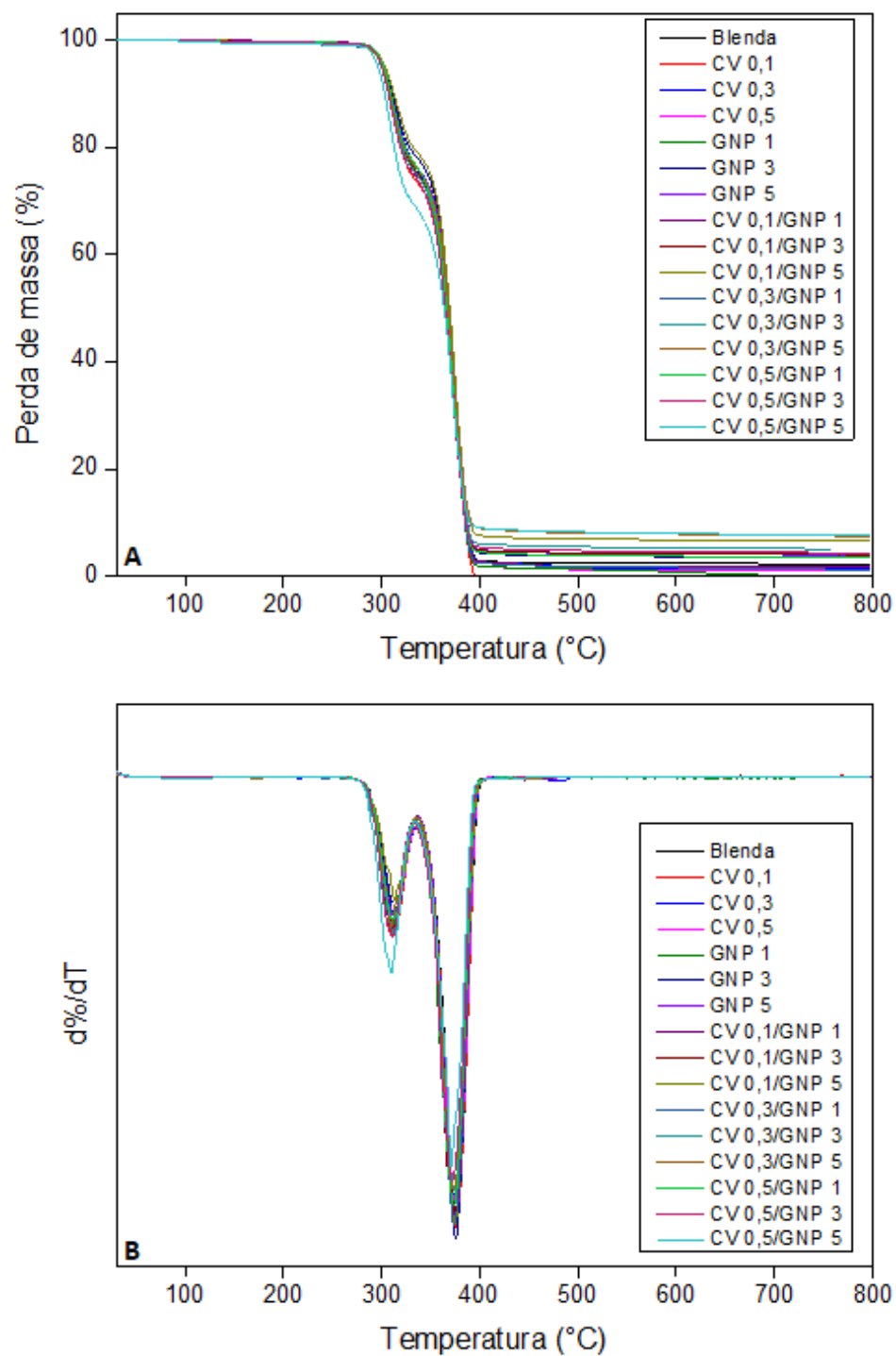


Figura 23: Curvas dos compósitos e compósitos híbridos (A) TGA e (B) DTG.

O mesmo ocorreu nas temperaturas máximas de degradação da blenda, compósitos e híbridos. Duas temperaturas máximas foram observadas na blenda, a $T_{\max1}$ mais próxima à $T_{\max}$ do PHBV, e à $T_{\max2}$, do PLA. A adição de CV, GNP e CV/GNP na blenda não influenciou significativamente (variações menores que 1% em relação a blenda) às $T_{\max1}$ e $T_{\max2}$.

Em relação às massas residuais observadas no TGA, é possível observar que o PLA se degradou totalmente, o PHBV apresentou 0,9% de resíduo, e a blenda, 2,2% de resíduo, caracterizados como produtos da degradação polimérica.

É esperado que ao final do ensaio de TGA, os compósitos e híbridos apresentem massas residuais, devido à presença das cargas inorgânicas, próximas aos valores teóricos das quantidades das cargas adicionadas nos compósitos e híbridos. Todas as amostras apresentaram valores reais superiores aos valores teóricos, com exceção das amostras 4, 7, 9 e 13 que apresentaram valores inferiores aos valores teóricos. Os valores superiores podem ser devido à presença de possíveis cargas contaminantes presentes no equipamento. Os valores inferiores podem ser devido ao deslocamento de material do cadinho utilizado durante a análise graças ao fluxo de nitrogênio aplicado.

4.3. Caracterização Mecânica das Composições: Ensaio de Tração Uniaxial, Resistência ao Impacto Izod e Dureza Shore D

A Figura 24 apresenta as curvas de tensão-deformação obtidas pelo ensaio de tração da blenda, compósitos e compósitos híbridos. Analisando as curvas de tensão-deformação de todas as amostras, nota-se a ausência de deformação plástica, indicando fratura frágil das amostras durante o ensaio de tração, com deformações na ruptura inferiores a 3%. A blenda apresentou deformação na ruptura inferior aos valores dos polímeros puros. Esse resultado está em concordância com as micrografias obtidas por MEV mostradas posteriormente, onde há a ausência de linhas de cisalhamento que são características da deformação plástica polimérica.

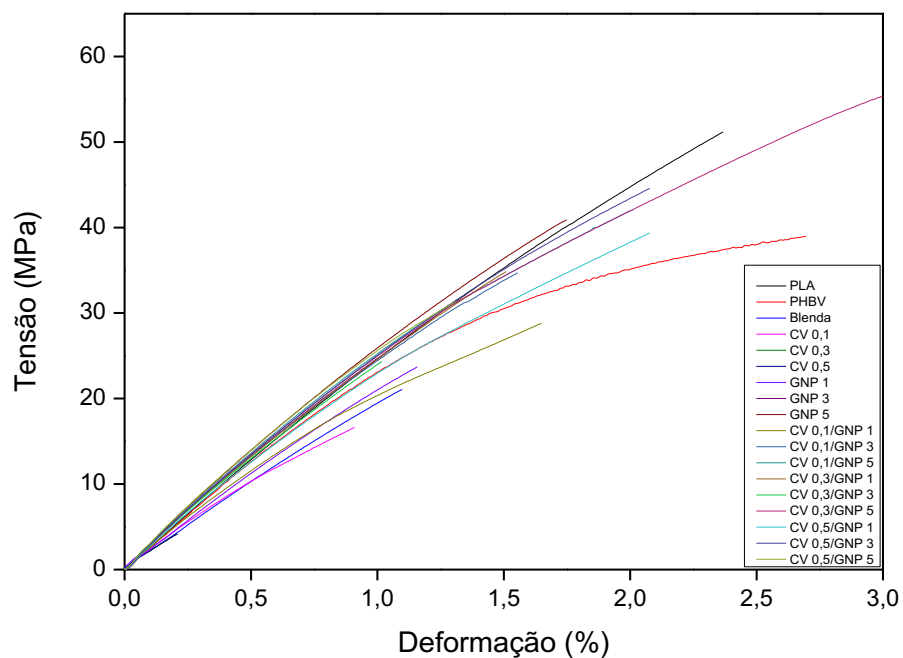


Figura 24: Curvas de tensão-deformação da blenda, compósitos e compósitos híbridos.

A Tabela 12 apresenta os valores de tensão máxima, deformação na ruptura e módulo elástico obtidos a partir do ensaio de tração uniaxial para o PLA, PHBV e blenda.

Tabela 12 – Tensão máxima, deformação na ruptura e módulo elásticos dos biopolímeros e blenda.

Amostra	Tensão máxima (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo elástico (GPa)
PLA	52,8 ± 3,7	2,4 ± 0,2	2,6 ± 0,1
PHBV	36,7 ± 4,2	2,2 ± 0,6	2,7 ± 0,1
Blenda	10,5 ± 7,8	0,6 ± 0,4	2,3 ± 0,2

A blenda apresentou tensão máxima inferior às tensões máximas dos polímeros puros, esse comportamento não é o ideal, entretanto como o PLA tem

como desvantagem sua baixa processabilidade, o principal objetivo da incorporação do PHBV foi facilitar a processabilidade do mesmo. Durante o processo de extrusão, foi possível notar que a adição da fase PHBV melhorou a estabilidade do filamento extrudado. Como o PHBV é menos estável termicamente que o PLA [28], foi necessária atenção extra ao perfil de temperatura para extrusão para evitar degradação termomecânica. Além disso, o perfil de temperatura foi adequado, uma vez que foi possível garantir a ausência de defeitos como inchamento do extrudado e fratura do fundido.

A Tabela 13 apresenta os valores de tensão máxima, deformação na ruptura e módulo elástico da blenda e compósitos contendo diferentes teores de CV (0,1, 0,3 e 0,5% em massa de CV) obtidos a partir do ensaio de tração uniaxial. Essa análise foi feita para verificar o efeito da adição de CV nas propriedades mecânicas na blenda.

Tabela 13 – Tensão máxima, deformação na ruptura e módulo elástico da blenda e dos compósitos contendo diferentes teores de CV.

Amostra	Tensão máxima (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo elástico (GPa)
Blenda	10,5 ± 7,8 ^a	0,6 ± 0,4 ^a	2,3 ± 0,2 ^a
CV0,1	10,0 ± 4,3 ^a	0,6 ± 0,3 ^a	2,5 ± 0,1 ^a
CV0,3	11,2 ± 2,0 ^a	0,8 ± 0,3 ^a	2,5 ± 0,1 ^a
CV0,5	5,4 ± 1,3 ^b	0,3 ± 0,1 ^a	2,6 ± 0,1 ^a

Valores médios ± desvio padrão. Valores médios com letras diferentes na mesma coluna representam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as amostras de acordo com os testes ANOVA e comparações múltiplas de Tukey.

Foi possível verificar que a adição de 0,1% em massa de CV não atuou como agente de reforço, uma vez que reduziu 5% a tensão máxima em relação à blenda. A adição de 0,3% em massa de CV elevou em 7% a tensão máxima do compósito. A adição de 0,5% em massa de CV teve o mesmo efeito que 0,1%, entretanto com maior redução igual a 49%.

A adição de 0,1% em massa de CV não influenciou a deformação na ruptura. A adição de 0,3% em massa de CV elevou 33% a deformação na ruptura, pode-se inferir que a carga estava bem distribuída na matriz polimérica. A adição de 0,5% em massa de CV fragilizou a blenda ainda mais, reduzindo a deformação na ruptura 50%, provavelmente, esse efeito se deu devido à possível presença de aglomerados da carga que atuaram como concentradores de tensão.

A adição de 0,1, 0,3 e 0,5% de CV aumentou 9, 9 e 13%, respectivamente, o módulo elástico em relação à blenda.

Diferenças estatísticas significativas foram observadas na média da tensão máxima CV0,5. Não houve diferenças estatísticas nas médias do módulo elástico e deformação na ruptura.

A Tabela 14 apresenta os valores de tensão máxima, deformação na ruptura e módulo elástico da blenda e compósitos contendo diferentes teores de GNP (1, 3 e 5% em massa de GNP) obtidos a partir do ensaio de tração uniaxial. Essa análise foi feita para verificar o efeito da adição de GNP nas propriedades mecânicas na blenda.

Tabela 14 – Tensão máxima, deformação na ruptura e módulo elásticos da blenda e dos compósitos contendo diferentes teores de GNP.

Amostra	Tensão máxima (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo elástico (GPa)
Blenda	10,5 ± 7,8 ^a	0,6 ± 0,4 ^a	2,3 ± 0,2 ^a
GNP1	25,2 ± 13,3 ^b	1,7 ± 1,0 ^a	2,3 ± 0,1 ^a
GNP3	28,6 ± 5,7 ^b	1,2 ± 0,3 ^a	2,8 ± 0,1 ^b
GNP5	45,4 ± 3,9 ^c	2,0 ± 0,3 ^b	2,9 ± 0,1 ^b

Valores médios ± desvio padrão. Valores médios com letras diferentes na mesma coluna representam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as amostras de acordo com os testes ANOVA e comparações múltiplas de Tukey.

Adicionando 1% em massa de GNP na blenda, observa-se um aumento de 140% na resistência à tração, 3% em massa de GNP aumentou em 172% a

resistência a tração, e 5% em massa de GNP acarretou em um aumento de 332% em relação à blenda. Pode-se concluir que as GNP atuaram como agente de reforço. A adição de GNP na blenda também aumentou a deformação na ruptura quando comparado à blenda. Aumentos de 183, 100 e 233% foram atingidos com a adição de 1, 3 e 5% em massa de GNP, respectivamente.

A adição de 1% em massa de GNP não influenciou o módulo elástico. A adição de 3 e 5% em massa de GNP aumentaram 22% e 26%, respectivamente, o módulo elástico.

Não houve diferenças estatísticas nas médias de tensão máxima e deformação na ruptura entre as amostras, entretanto, houve diferença significativa na média do módulo elástico na amostra GNP3.

A Tabela 15 apresenta os valores de tensão máxima, deformação na ruptura e módulo elástico dos compósitos híbridos contendo 0,1% em massa de CV e diferentes teores de GNP (1, 3 e 5% em massa de GNP), obtidos a partir do ensaio de tração uniaxial. Essa análise foi feita para verificar o efeito das GNP nos compósitos híbridos em relação ao compósito contendo somente 0,1% em massa de CV nas propriedades mecânicas.

Tabela 15 – Tensão máxima, deformação na ruptura e módulo elásticos do compósito CV0,1 e dos compósitos híbridos contendo 0,1% em massa de CV e diferentes teores de GNP.

Amostra	Tensão máxima (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo elástico (GPa)
CV0,1	10,0 ± 4,3 ^a	0,6 ± 0,3 ^a	2,5 ± 0,1 ^a
CV0,1/GNP1	29,1 ± 2,4 ^b	1,5 ± 0,2 ^b	2,6 ± 0,1 ^a
CV0,1/GNP3	30,2 ± 7,0 ^b	1,3 ± 0,4 ^b	2,8 ± 0,1 ^a
CV0,1/GNP5	40,0 ± 5,1 ^c	2,0 ± 0,3 ^c	2,7 ± 0,5 ^a

Valores médios ± desvio padrão. Valores médios com letras diferentes na mesma coluna representam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as amostras de acordo com os testes ANOVA e comparações múltiplas de Tukey.

Os híbridos contendo 0,1% em massa de CV e GNP tiveram suas tensões máximas aumentadas em 191% ($p < 0,05$), 202% e 300% com a adição de 1, 3 e 5% em massa, de GNP, respectivamente, comparando com o compósito contendo somente 0,1% em massa de CV. A tensão máxima aumentou conforme o aumento de teor GNP. As GNP também atuaram como agente de reforço.

Os híbridos contendo 0,1% em massa de CV e GNP tiveram suas deformações na ruptura aumentadas em 150, 117 e 233% com a adição de 1, 3 e 5% em massa de GNP, comparando com o compósito contendo somente CV.

Aumentos iguais a 4, 12 e 8% em relação ao módulo elástico do compósito CV0,1 foram obtidos com os compósitos híbridos CV0,1/GNP1, CV0,1/GNP3 e CV0,1/GNP5, respectivamente.

Diferenças estatísticas significativas foram observadas na média da tensão máxima da amostra CV0,1/GNP1. Não houve diferenças estatísticas nas médias de deformação na ruptura e módulo elástico entre as amostras.

A Tabela 16 mostra os valores de tensão máxima, deformação na ruptura e módulo elástico dos compósitos híbridos contendo 0,3% em massa de CV e diferentes teores de GNP (1, 3 e 5% em massa de GNP) obtidos a partir do ensaio de tração uniaxial. Essa análise foi feita para verificar o efeito das GNP nos compósitos híbridos em relação ao compósito contendo somente 0,3% em massa de CV nas propriedades mecânicas.

Tabela 16 – Tensão máxima, deformação na ruptura e módulo elásticos do compósito CV0,3 e dos compósitos híbridos contendo 0,3% em massa de CV e diferentes teores de GNP.

Amostra	Tensão máxima (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo elástico (GPa)
CV0,3	11,2 ± 2,0 ^a	0,8 ± 0,3 ^a	2,5 ± 0,1 ^a
CV0,3/GNP1	30,6 ± 3,7 ^b	1,3 ± 0,2 ^a	2,8 ± 0,1 ^a
CV0,3/GNP3	24,0 ± 3,1 ^b	1,0 ± 0,2 ^a	2,8 ± 0,1 ^a
CV0,3/GNP5	43,7 ± 11,6 ^c	2,2 ± 0,8 ^b	2,9 ± 0,0 ^a

Valores médios $\pm$ desvio padrão. Valores médios com letras diferentes na mesma coluna representam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as amostras de acordo com os testes ANOVA e comparações múltiplas de Tukey.

Os híbridos contendo 0,3% em massa de CV e GNP tiveram suas tensões máximas aumentadas em 173, 114 e 290% com a adição de 1, 3 e 5% em massa de GNP, respectivamente, comparando com o compósito contendo somente 0,3% em massa de CV. Os híbridos contendo 0,3% em massa de CV e GNP tiveram suas deformações na ruptura aumentadas em 63, 25 e 175% com a adição de 1, 3 e 5% em massa de GNP, respectivamente, comparando com o compósito contendo somente CV.

Aumentos iguais a 12% em relação ao módulo elástico compósito CV0,3 foram obtidos com os compósitos híbridos CV0,3/GNP1 e CV0,3/GNP3, aumento igual a 16% foi obtido com o compósito híbrido e CV0,3/GNP5.

Diferenças estatísticas significativas foram observadas na média da tensão máxima da amostra CV0,3/GNP1 e CV0,3/GNP5. Não houve diferenças estatísticas nas médias de deformação na ruptura e módulo elástico entre as amostras.

A Tabela 17 apresenta os valores de tensão máxima, deformação na ruptura e módulo elástico dos compósitos híbridos contendo 0,5% em massa de CV e diferentes teores de GNP (1, 3 e 5% em massa de GNP) obtidos a partir do ensaio de tração uniaxial. Essa análise mostra o efeito das GNP nos compósitos híbridos em relação ao compósito contendo somente 0,5% em massa de CV nas propriedades mecânicas.

Tabela 17 – Tensão máxima, deformação na ruptura e módulo elástico do compósito CV0,5 e dos compósitos híbridos contendo 0,5% em massa de CV e diferentes teores de GNP.

Amostra	Tensão máxima (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo elástico (GPa)
CV0,5	5,4 ± 1,3 ^a	0,3 ± 0,1 ^a	2,6 ± 0,1 ^a
CV0,5/GNP1	31,4 ± 9,1 ^b	1,6 ± 0,6 ^b	2,7 ± 0,1 ^a
CV0,5/GNP3	38,7 ± 5,7 ^b	1,7 ± 0,3 ^b	2,8 ± 0,1 ^a
CV0,5/GNP5	29,2 ± 7,3 ^b	1,1 ± 0,3 ^b	3,2 ± 0,1 ^a

Valores médios ± desvio padrão. Valores médios com letras diferentes na mesma coluna representam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as amostras de acordo com os testes ANOVA e comparações múltiplas de Tukey.

Os híbridos contendo 0,5% em massa de CV e GNP tiveram suas tensões máximas aumentadas em 481, 617 e 441% com a adição de 1, 3 e 5% em massa de GNP em relação ao compósito contendo somente 0,5% em massa de CV. À medida que o teor de GNP aumentava, a tensão máxima também aumentava. Os híbridos contendo 0,5% em massa de CV e GNP tiveram suas deformações na ruptura aumentadas em 433, 467 e 267% com a adição de 1, 3 e 5% em massa de GNP, respectivamente, comparando com o compósito contendo somente CV.

Aumentos iguais a 4, 7 e 23% em relação ao módulo elástico do compósito CV0,5 foram obtidos com os compósitos híbridos CV0,5/GNP1, CV0,5/GNP3 e CV0,5/GNP5, respectivamente.

Diferenças estatísticas significativas foram observadas nas médias da tensão máxima e deformação na ruptura da amostra CV0,5/GNP1. Não houve diferenças estatísticas nas do módulo elástico entre as amostras.

A Figura 25 apresenta os gráficos de barras das propriedades obtidas no ensaio de tração uniaxial para melhor visualização do efeito da adição das cargas.

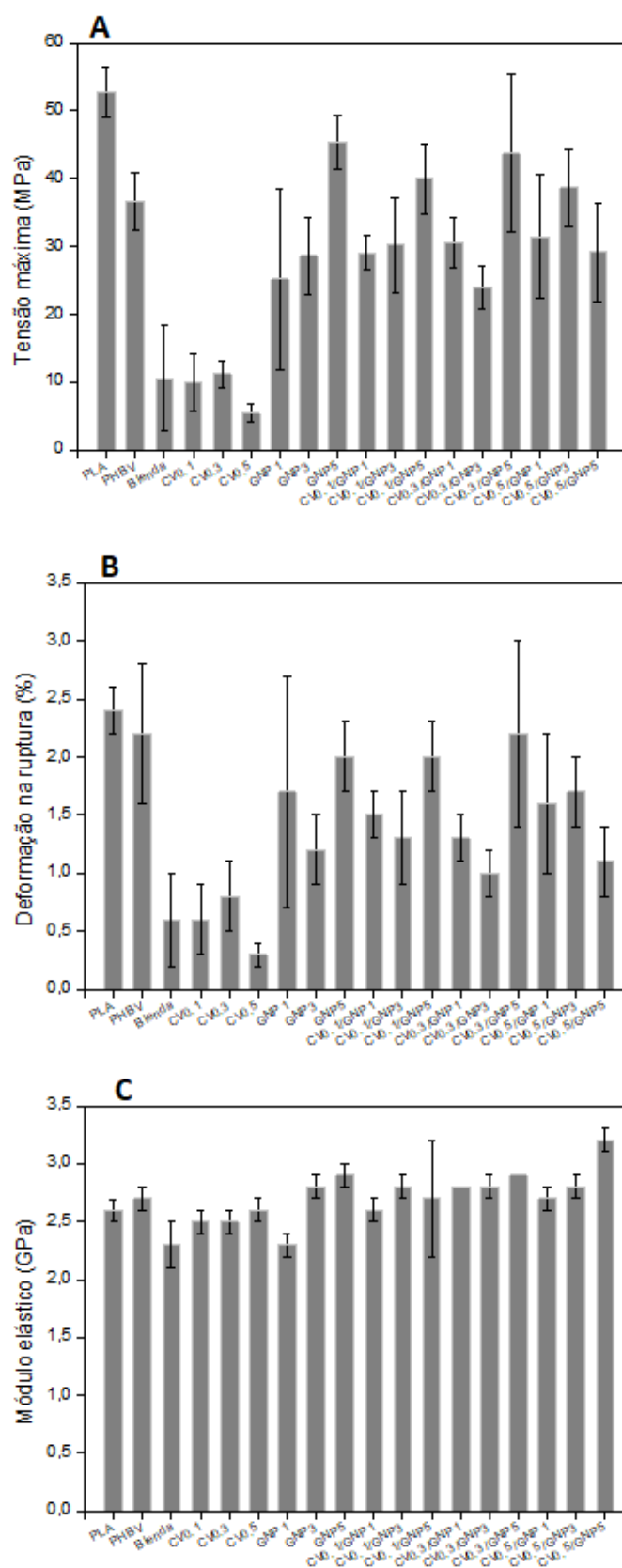


Figura 25: Curvas de tensão máxima, deformação na ruptura e módulo elástico das composições estudadas.

Muitos estudos evidenciam os benefícios da hibridização utilizando grafeno como uma das cargas e outras cargas carbonáceas como nanotubos de carbono [107, 113, 114]. Embora não tenha sido encontrada evidência de um estudo utilizando CV em compósitos híbridos, os resultados deste estudo indicam uma boa sinergia entre os pequenos teores de CV e GNP e os benefícios dos compósitos híbridos.

A Tabela 18 apresenta os valores de resistência ao impacto Izod do PLA, PHBV e blenda.

Tabela 18 – Resistência ao impacto Izod do PLA, PHBV e blenda.

Amostra	Resistência ao impacto Izod (J/m)
PLA	19,6 ± 3,1
PHBV	27,8 ± 4,8
Blenda	22,8 ± 5,3

A blenda apresentou resistência ao impacto Izod entre os valores do PLA e PHBV, com maior proximidade do valor obtido do PLA, isso é esperado, uma vez que o PLA é a fase majoritária da blenda. Pode-se inferir que o PHBV não atuou como agente tenacificador, uma vez que a resistência ao impacto Izod não foi superior à dos polímeros puros, logo, a distribuição da carga entre os biopolímeros não foi efetiva [28].

A Tabela 19 mostra os valores de resistência ao impacto Izod da blenda e dos compósitos contendo somente CV.

Tabela 19 – Resistência ao impacto Izod da blenda e compósitos com diferentes teores de CV, GNP e híbridos.

Amostra	Resistência ao impacto Izod (J/m)
Blenda	22,8 ± 5,3 ^a
CV 0,1	22,9 ± 9,5 ^a
CV 0,3	19,4 ± 2,8 ^a
CV 0,5	17,1 ± 1,6 ^a
GNP 1	26,2 ± 4,9 ^a
GNP 3	32,1 ± 10,5 ^a
GNP 5	25,2 ± 6,2 ^a
CV 0,1/GNP 1	25,1 ± 4,2 ^a
CV 0,1/GNP 3	18,5 ± 4,3 ^a
CV 0,1/GNP 5	25,1 ± 6,1 ^a
CV 0,3/GNP 1	18,5 ± 1,7 ^a
CV 0,3/GNP 3	17,8 ± 1,6 ^a
CV 0,3/GNP 5	30,6 ± 6,4 ^a
CV 0,5/GNP 1	26,4 ± 6,5 ^a
CV 0,5/GNP 3	23,7 ± 7,4 ^a
CV 0,5/GNP 5	18,8 ± 1,4 ^a

Valores médios ± desvio padrão. Valores médios com letras diferentes na mesma coluna representam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as amostras de acordo com os testes ANOVA e comparações múltiplas de Tukey.

A adição de 0,1% em massa de CV não alterou a resistência ao impacto. As adições de 0,3 e 0,5% em massa de CV reduziram as resistências ao impacto em 15 e 25%, respectivamente, sugerindo o estado aglomerado das cargas, que atuaram como concentradores de tensão. A adição de GNP aumentou as resistências ao impacto. Os aumentos foram iguais a 15, 41 e 11% nas amostras com 1, 3 e 5% em massa de GNP, respectivamente.

Os híbridos contendo 0,1% CV e GNP tiveram os valores de resistência ao impacto aumentados em 10% com a adição de 1 e 5% em massa de GNP, e redução de 19% com a adição de 3% GNP em relação ao compósito contendo somente CV.

Os híbridos contendo 0,3% em massa de CV e GNP tiveram redução na resistência ao impacto em 5 e 8% nas composições com a adição de 1 e 3% em massa de GNP, e aumento de 58% com a adição de 5% de GNP, comparando com o compósito contendo somente CV.

Os híbridos contendo 0,5% CV e GNP tiveram aumento na resistência ao impacto em 54, 39 e 10% com a adição de 1, 3 e 5% em massa de GNP, respectivamente, comparando com o compósito contendo somente CV.

A Figura 26 mostra os valores médios e seus respectivos desvios padrões das resistências ao impacto Izod de todas as amostras. Nota-se que as amostras contendo maiores teores de GNP apresentaram maiores valores de resistência ao impacto Izod.

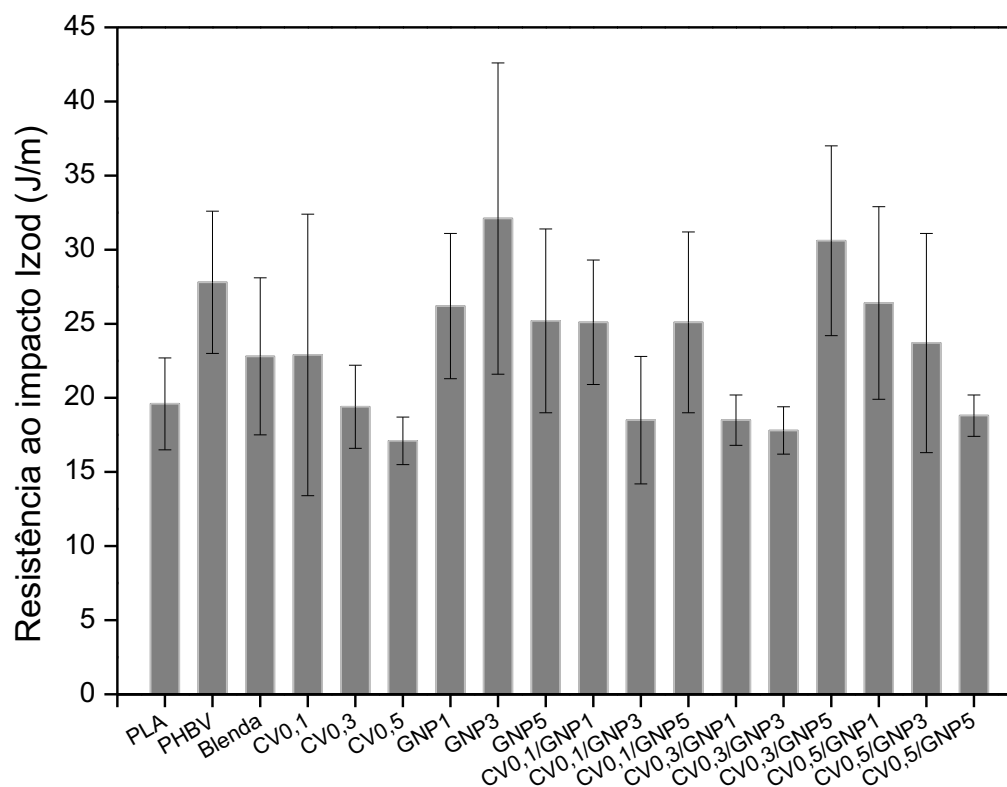


Figura 26: Resistência ao impacto Izod das amostras.

Pode-se concluir que a adição de CV não atuou na tenacificação da blenda PLA/PHBV, já o GNP contribuiu para um pequeno aumento nos valores de resistência ao impacto Izod nos compósitos e híbridos. Porém, a presença de CV em alguns híbridos fez com que a resistência ao impacto fosse menor que a da blenda PLA/PHBV, indicando que o CV atuou, possivelmente, como um concentrador de tensão, uma vez que cargas rígidas podem alterar o mecanismo de absorção de energia e atuar como concentradores de tensões [129]. Esses resultados estão de acordo com os obtidos pelo ensaio de tração. Daneshpayeh *et al.* também verificaram que a adição de cargas rígidas como GNP e CNT na matriz da blenda de PLA e elastômero termoplástico (POE) (PLA/POE) levaram a redução da resistência ao impacto Izod [130].

Analisando os resultados do teste do ANOVA e comparações múltiplas de Turkey, apesar dos aumentos e reduções observados nos valores de resistência ao impacto, os resultados indicam que não há diferenças estatísticas significativas entre os valores das amostras na resistência ao impacto.

A Tabela 20 e a Figura 27 apresentam os valores de dureza Shore D de todas as composições estudadas.

Por meio dos resultados do ensaio de dureza Shore D, pode-se verificar que a dureza de todas as composições são próximas entre si, com pequenas variações (menores que 8%). A blenda apresentou dureza Shore D 10% maior que o PLA puro. A adição de 0,1 e 0,5% em massa de CV reduziram 3 e 1% a dureza, respectivamente, enquanto a adição de 0,3% em massa de CV aumentou 1% a dureza do compósito. A adição de GNP aumentou 2 e 3% a dureza nas amostras contendo 1 e 3% em massa de GNP. A amostra com 5% em massa de GNP (GNP5) reduziu 3% a dureza do compósito. Porém, essas diferenças relatadas não são estatisticamente significativas, ou seja, não se tem diferenças nessa propriedade entre a blenda e os compósitos.

Tabela 20 – Dureza Shore D das composições estudadas.

Amostra	Dureza (Shore D)
PLA	75,7 ± 5,4 ^a
PHBV	81,8 ± 4,0 ^a
Blenda	83,5 ± 3,2 ^a
CV0,1	80,9 ± 1,7 ^a
CV0,3	84,6 ± 1,6 ^a
CV0,5	82,5 ± 1,6 ^a
GNP1	85,3 ± 3,5 ^a
GNP3	85,8 ± 3,1 ^a
GNP5	80,6 ± 1,0 ^a
CV0,1/GNP1	87,5 ± 1,0 ^a
CV0,1/GNP3	81,4 ± 1,1 ^a

CV0,1/GNP5	86,4 ± 1,9 ^a
CV0,3/GNP1	84,5 ± 1,8 ^a
CV0,3/GNP3	82,4 ± 1,7 ^a
CV0,3/GNP5	83,9 ± 2,1 ^a
CV0,5/GNP1	85,6 ± 3,6 ^a
CV0,5/GNP3	86,1 ± 1,7 ^a
CV0,5/GNP5	84,5 ± 2,1 ^a

Valores médios ± desvio padrão. Valores médios com letras diferentes na mesma coluna representam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as amostras de acordo com os testes ANOVA e comparações múltiplas de Tukey.

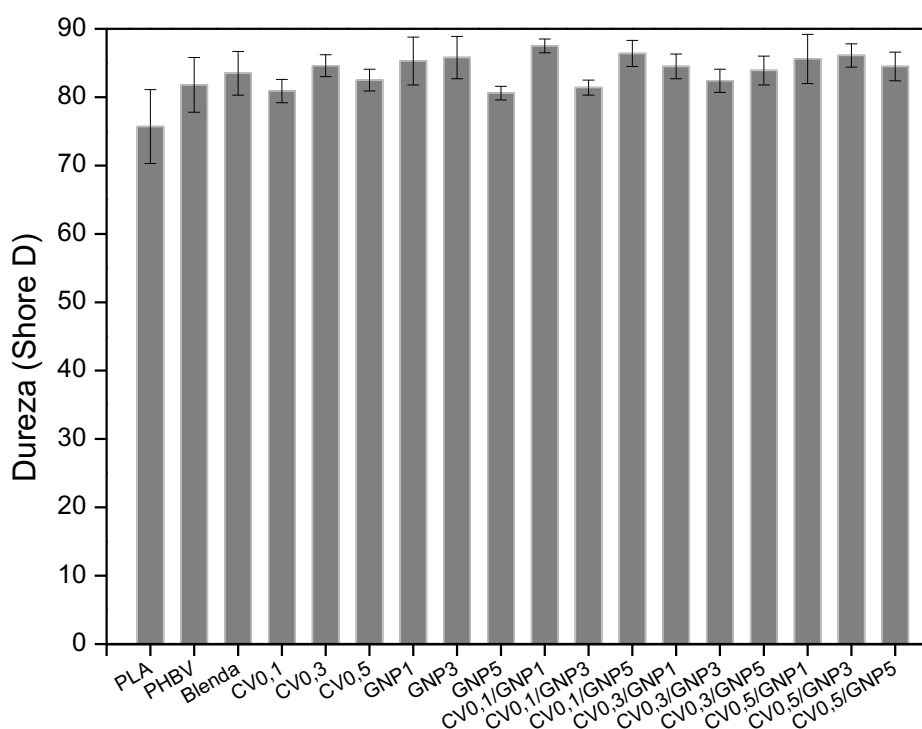


Figura 27: Dureza (Shore D) das composições estudadas.

Quanto aos híbridos contendo 0,1% em massa de CV observou-se aumento na dureza Shore D em 8, 1 e 7% com a adição de 1, 3 e 5% em massa de GNP,

respectivamente, comparando com o compósito contendo somente CV. Os híbridos contendo 0,3% em massa de CV e GNP tiveram suas durezas iguais com a adição de 1% em massa de GNP e reduzidas em 3 e 1% nas composições com a adição de 3 e 5% em massa de GNP, respectivamente comparando com o compósito contendo somente CV. Pode-se verificar que os valores de dureza de todas as amostras são próximos entre si, com pequenas variações. A adição de CV, GNP e ambas simultaneamente não influenciaram nos valores de dureza Shore D.

A dureza em compósitos a base de termoplásticos depende da dispersão das cargas na matriz. As cargas dispersas favorecem a resistência à indentação e aumentam a dureza do compósito. Entende-se que como a diferença entre os valores dos resultados do ensaio de dureza deste trabalho é mínima, as cargas estavam aglomeradas entre si, uma vez que a dispersão das mesmas acarretaria à maiores valores de dureza. Além disso, a natureza rígida das cargas contribui para o aumento da dureza [131].

Em resumo, os valores das médias de dureza das amostras não apresentaram diferenças significativas entre si, de acordo com o teste ANOVA.

4.4. Avaliação do DRX das Composições

Os difratogramas de raios X dos biopolímeros puros e da blenda PLA/PHBV são apresentados na Figura 28.

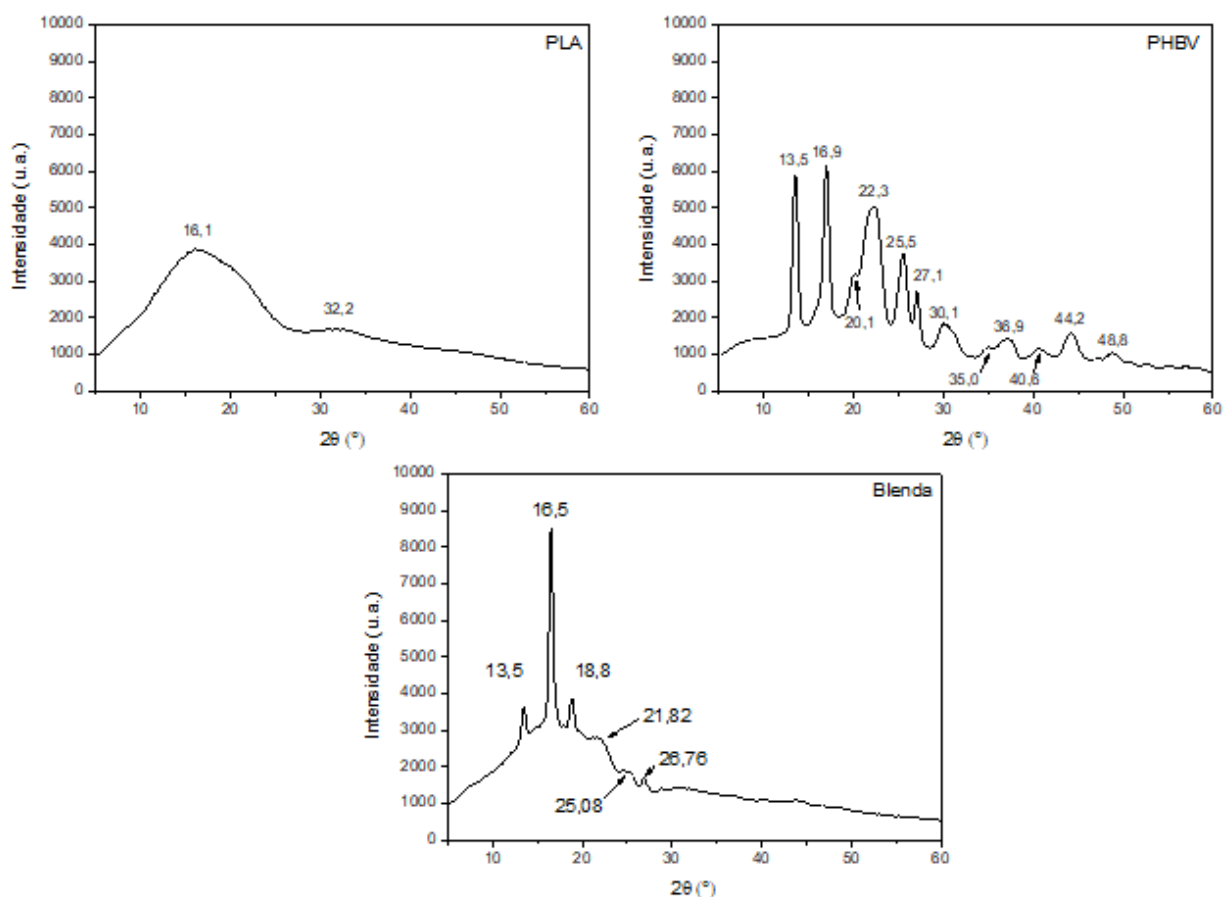


Figura 28: Difratomogramas de raios X do PLA, PHBV e blenda PLA/PHBV.

O PLA mostrou uma banda em $2\theta = 16,1^\circ$ correspondente ao plano (2 0 0) [62, 124]. O PHBV apresentou bandas de reflexão em $2\theta = 13,5$ e $16,9^\circ$, característicos do PHBV [62], e outras bandas em 2θ (20,1, 22,3, 25,5, 27,1, 30,1, 34,9, 37,0, 40,7, 44,1 e $48,8^\circ$). Essas bandas no difratograma de raios X para PHBV puro são características da conformação ortorrômbica, de acordo com a literatura [132].

A blenda PLA/PHBV apresentou uma banda intensa em $2\theta = 16,5^\circ$ e bandas menos intensas: $2\theta = 13,5$, 18,8 21,66, 26,88, 28,84, 40,3 e $43,7^\circ$. Pode-se dizer que a banda intensa em $2\theta = 16,5^\circ$ é correspondente à presença de PLA e PHBV que se sobrepuseram, uma vez que ambos apresentam reflexão no mesmo valor de 2θ , e as outras duas bandas menos intensas em $2\theta = 13,4^\circ$ e $18,7^\circ$ são

características do PHBV. A redução nas bandas do PHBV pode estar correlacionada com a redução da cristalinidade do PHBV.

Os difratogramas de raios X da blenda e compósitos contendo somente CV ou GNP são mostrados na Figura 29.

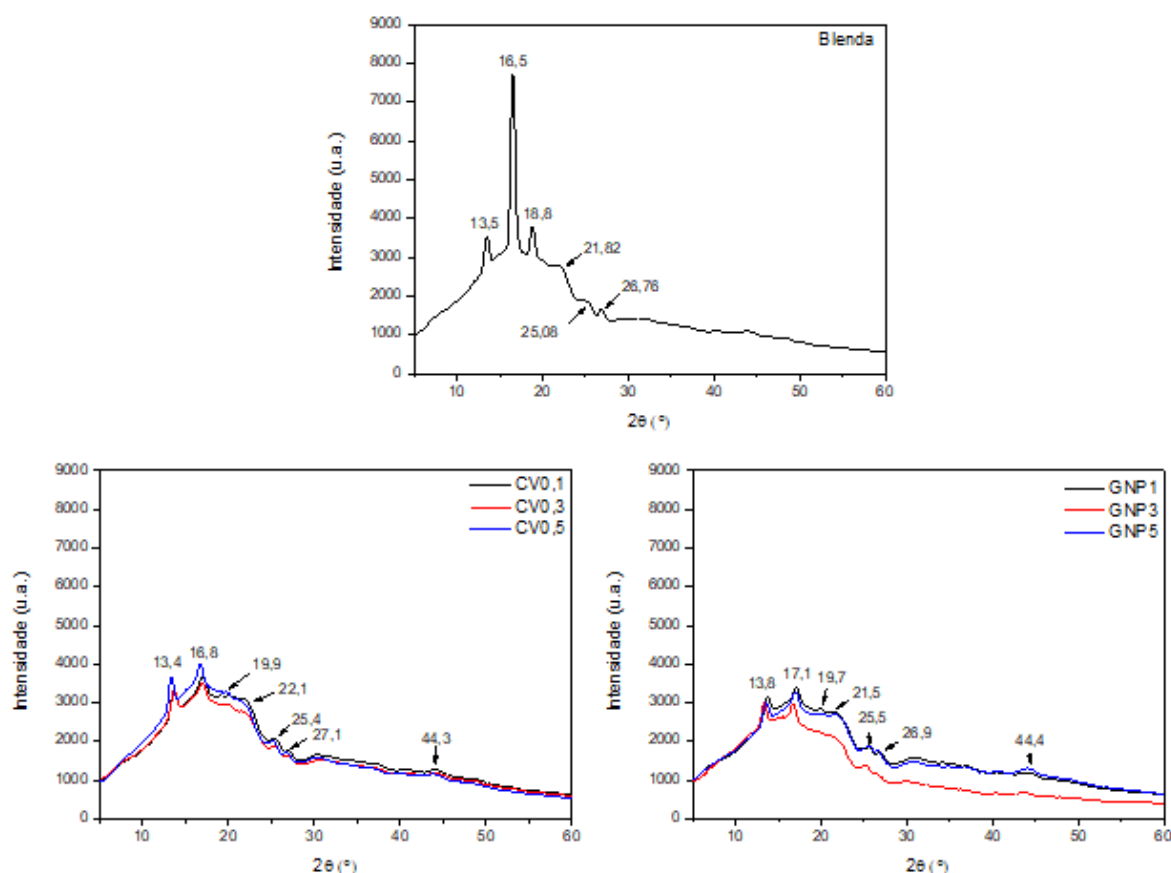


Figura 29: Difratogramas de raios X dos compósitos contendo CV ou GNP.

Todos os compósitos contendo CV apresentaram bandas próximas a $2\theta = 13, 16, 19, 25$ e 44° . A banda em $2\theta = 16^\circ$ sofreu redução significativa em sua intensidade, sugerindo redução na cristalinidade do PLA e PHBV com a adição de CV. A redução da banda em $2\theta = 18^\circ$ indica também o aumento da fase amorfa do PHBV com a presença de CV. A presença de CV pode ser confirmada através da presença dos picos $2\theta = 26$ e 44° . Os difratogramas mostram que os diferentes teores de CV na blenda não geram diferenças significativas nos picos existentes.

Com a adição do GNP, pode-se observar que também há redução significativa na banda em $2\theta = 16,4^\circ$, e junção da banda em $18,7^\circ$ ao halo, indicando a redução de cristalinidade do PHBV. A redução da banda correspondente ao PLA e o aumento do seu halo indicam que é possível que a carga tenha reduzido o grau de cristalinidade da blenda, aumentando a fração amorfa, corroborando o resultado das análises térmicas. Foi possível observar o pico característico das nanoplaquetas de grafeno do plano (0 0 2), que está circulado nos difratogramas, porém sobreposto às bandas relativas ao PHBV.

Os difratogramas dos compósitos híbridos com diferentes concentrações de CV e GNP encontram-se na Figura 30.

Os híbridos apresentaram as mesmas bandas correspondentes aos compósitos, sem deslocamentos ou mudanças de intensidade. Pode-se concluir, então, que a adição de ambas as cargas simultaneamente não acarreta em mudanças significativas na estrutura da blenda.

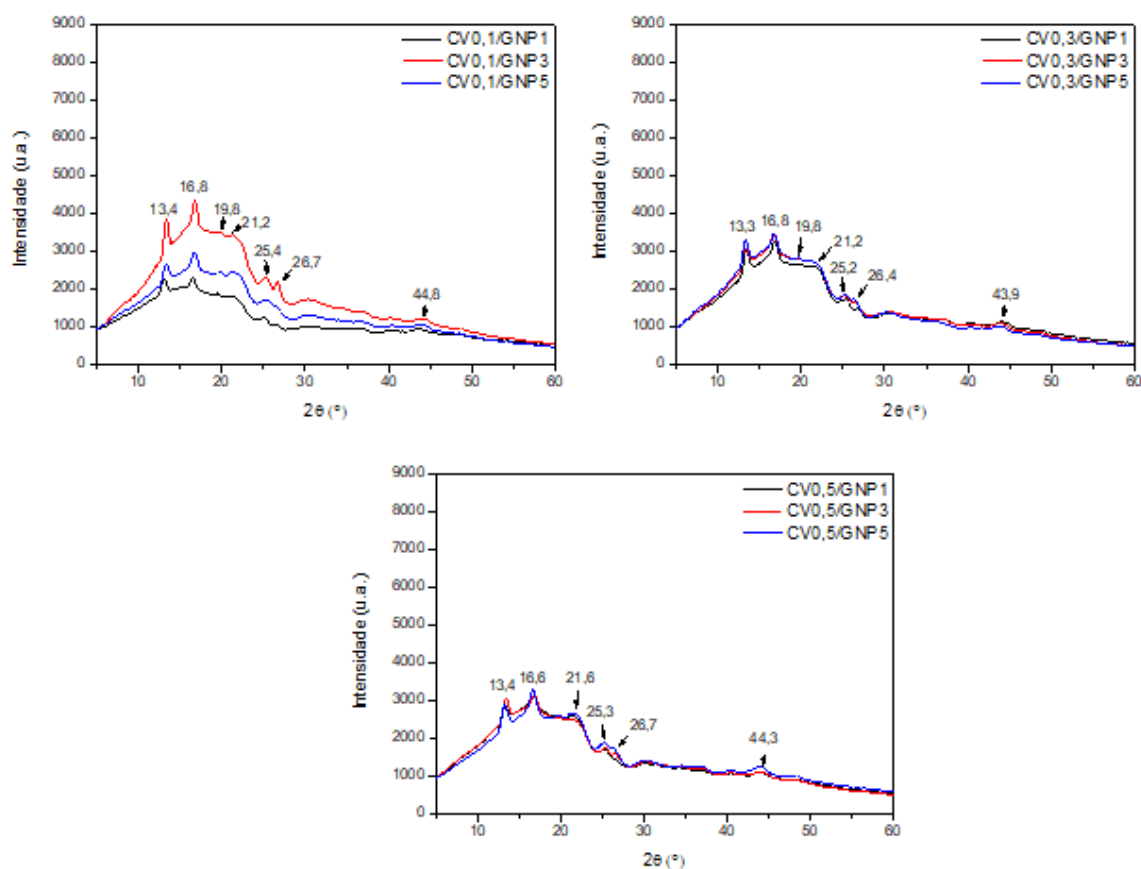


Figura 30: Difratogramas de raios X dos compósitos híbridos.

4.5. Caracterização da Morfologia

A Figura 31 apresenta as micrografias obtidas por MEV das superfícies criofraturadas dos corpos de provas injetados de PLA, PHBV e blenda PLA/PHBV. A micrografia do PLA apresenta uma superfície majoritariamente lisa, homogênea sem linhas de cisalhamento, que são características da ausência de deformação plástica, indicando que ocorreu sua fratura frágil. A micrografia do PHBV apresenta uma superfície com aspecto rugoso e homogêneo, característico do PHBV, sem linhas de cisalhamento, caracterizando a ausência de deformação plástica e presença da fratura frágil do PHBV.

As micrografias da blenda, compósitos e nanocompósitos permitem verificar o tipo de fratura sofrido, e assim como os biopolímeros, essas amostras sofreram

fratura frágil, e é possível identificar esse evento pela ausência de linhas de cisalhamento nas micrografias apresentadas. É possível ainda verificar domínios esféricos da fase do PHBV no PLA, confirmando a imiscibilidade entre os biopolímeros, e caracterizando a morfologia do tipo matriz de gotas. Esses domínios podem ser identificados (circulados em amarelo) com a presença do PHBV e descolamento dos domínios na blenda com a ausência do PHBV na superfície de fratura. Isso indica que a adesão interfacial entre o PLA e PHBV estava fraca, uma vez que uma maior adesão interfacial levaria à fratura das esferas de PHBV [62].

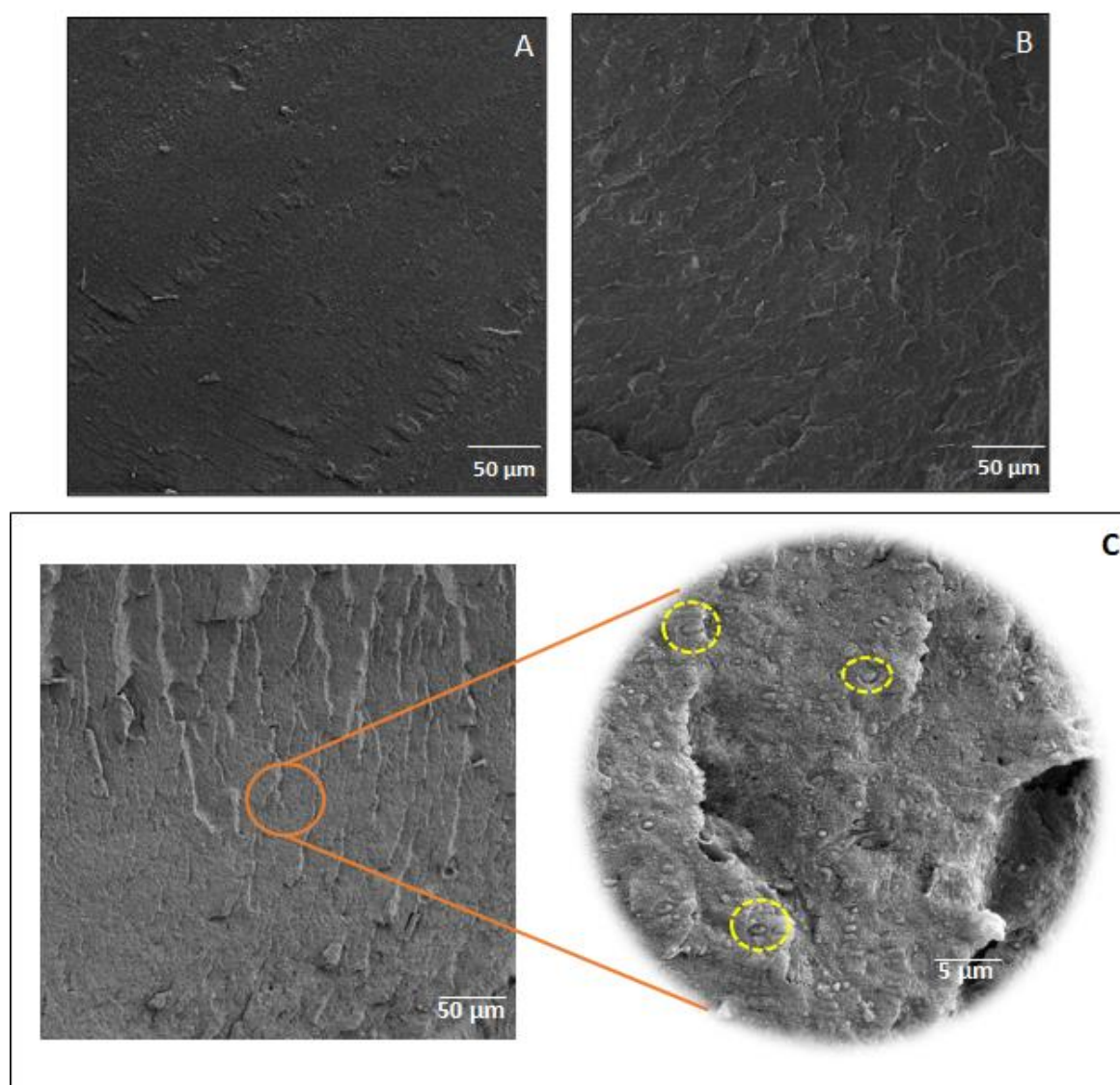


Figura 31: Micrografias obtidas por MEV do (A) PLA, (B) PHBV e (C) Blenda.

A adição de carbono vítreo na blenda resultou em uma superfície mais rugosa ao redor da carga, tornando a identificação dos domínios de PHBV mais difícil. Porém, é possível identificar a fase de PHBV na região onde não há a presença de CV. A fase de PHBV está contornada em amarelo para melhor identificação. O mesmo comportamento foi observado no trabalho de Nanda *et al.* 2011, Muniyasamy *et al.* 2016 e Silva *et al.* 2021 [43, 69, 28]. Em todos os compósitos de CV, foi possível observar que as partículas de CV estão dispersas preferencialmente na fase de PLA, mostrado por setas vermelhas na Figura 32. Diferentemente do CNT no trabalho de Silva *et al.* 2021 [28], onde as cargas estavam localizadas preferencialmente na fase do PHBV. É importante mencionar que os compósitos CV0,1 e CV0,3 apresentaram morfologia semelhante ao CV0,5, portanto somente a morfologia deste último é apresentada no trabalho.

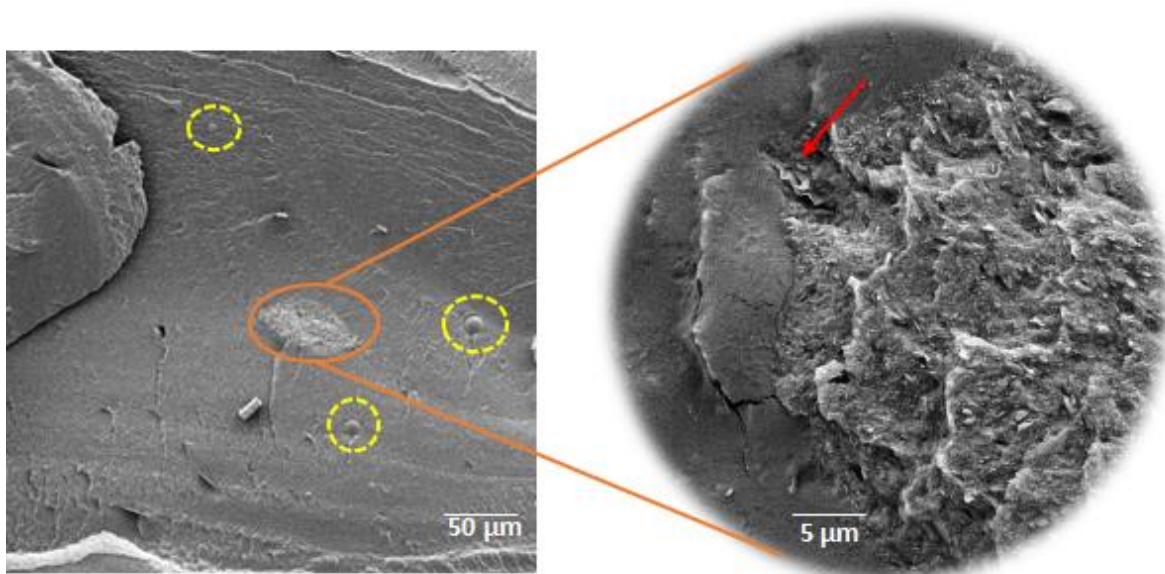


Figura 32: Micrografias obtidas por MEV do compósito CV0,5.

A Figura 33 apresenta as micrografias dos compósitos GNP3 e GNP5. Apesar da rugosidade na superfície, a identificação da fase do PHBV foi possível, confirmando a imiscibilidade da blenda. As fases do PHBV estão circuladas em amarelo. As GNP estão localizadas preferencialmente no PLA e indicadas com

setas vermelhas. A micrografia do GNP1 é muito semelhante à dos compósitos mencionados.

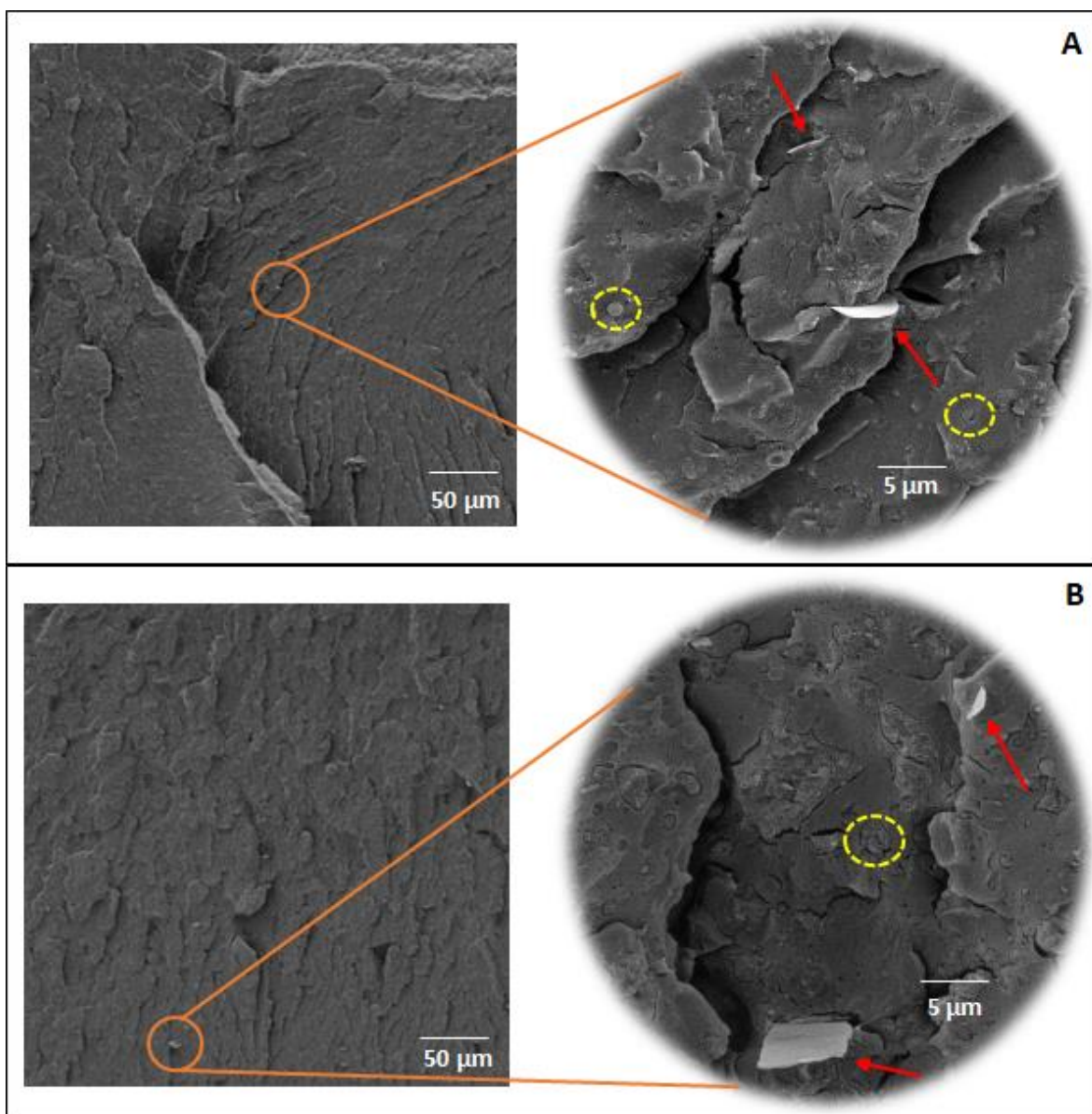


Figura 33: Micrografias obtidas por MEV dos compósitos (A) GNP3 e (B) GNP5.

Todos os compósitos híbridos apresentaram em suas micrografias as presenças do CV e GNP, indicadas por setas vermelhas e azuis, respectivamente, nas Figuras 34 e 35. As micrografias dos compósitos híbridos apresentaram

superfícies sem linhas de cisalhamento, confirmando a característica frágil e rígida obtida nos ensaios de tração e de resistência ao impacto Izod.

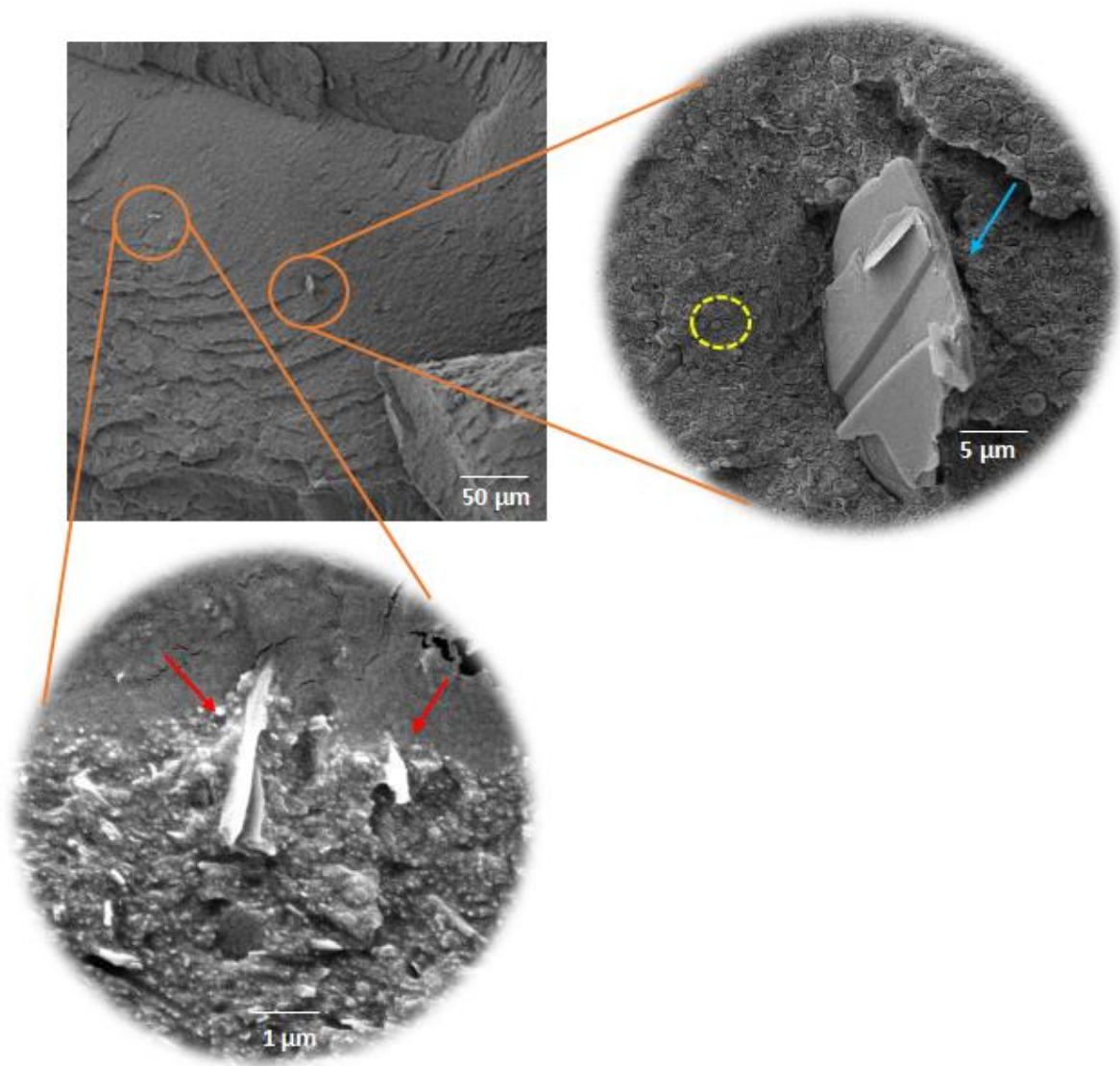


Figura 34: Micrografias obtidas por MEV do compósito híbrido CV0,5/GNP1.

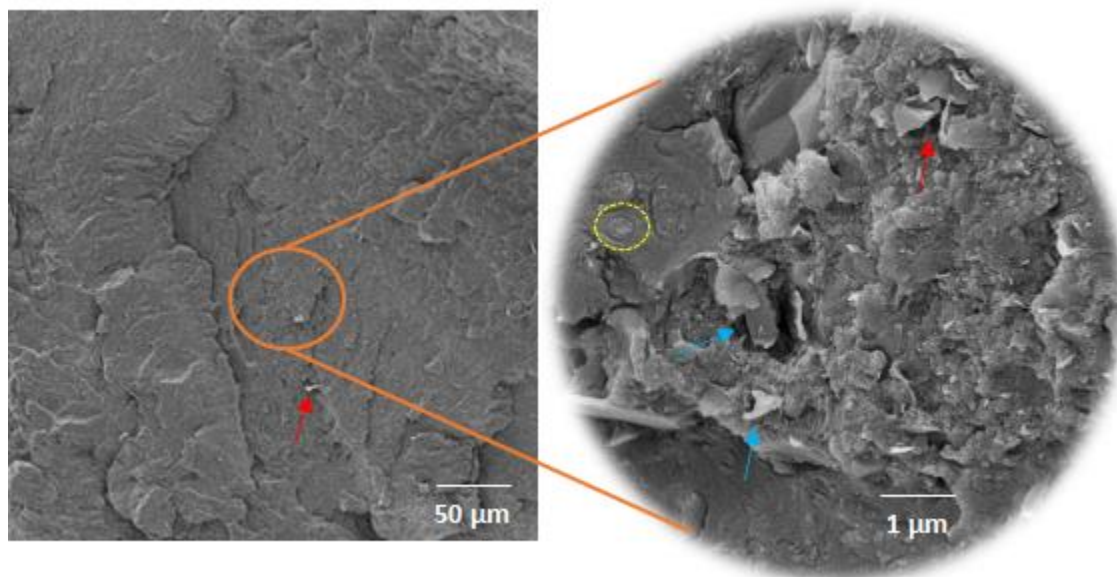


Figura 35: Micrografias obtidas por MEV do compósito híbrido CV0,5/GNP5.

4.6 Avaliação das Propriedades Elétricas

A Figura 36 e a Tabela 21 apresentam os resultados de resistividade elétrica das amostras no formato de filmes finos.

O PLA puro, PHBV puro e a blenda têm comportamento isolante e apresentaram elevadas resistividades elétrica como pode ser visto na Tabela 4, que indica a classificação elétrica dos materiais em relação aos valores de resistividade elétrica. A adição de CV não influenciou o comportamento elétrico da blenda, uma vez que os compósitos contendo 0,1, 0,3 e 0,5% em massa de CV apresentaram resistividade elétrica na ordem dos materiais isolantes e próxima dos valores encontrados para os polímeros puros e blenda PLA/PHBV. Conclui-se, então, que a quantidade adicionada de CV não foi suficiente para a criação de uma rede condutora na fase de PLA, uma vez que essas cargas estavam exclusivamente nessa fase. Já, o limiar de percolação foi observado entre 1 e 3% em massa de GNP. Com a adição de 3 e 5% em massa de GNP, uma redução significativa de 8 ordens de grandeza na resistividade elétrica foi observada, conforme é possível verificar no gráfico da Figura 36. A resistividade elétrica atingida classifica esses nanocompósitos como semicondutores [78]. Spinelli *et al.* [133] estudaram

nanocompósitos de PLA/GNP e verificaram um limiar de percolação com 3% em massa de GNP e um aumento na condutividade elétrica de 12 ordens de grandeza com 12% em massa de GNP atingindo 6,27 S/m. Ivanov *et al.* [134] verificaram que os compósitos híbridos de PLA/GNP/NTC atingiram um limiar de percolação com 1,5% em massa de GNP e 4,5% em massa de CNT, atingindo condutividade elétrica igual a 0,0585 S/m.

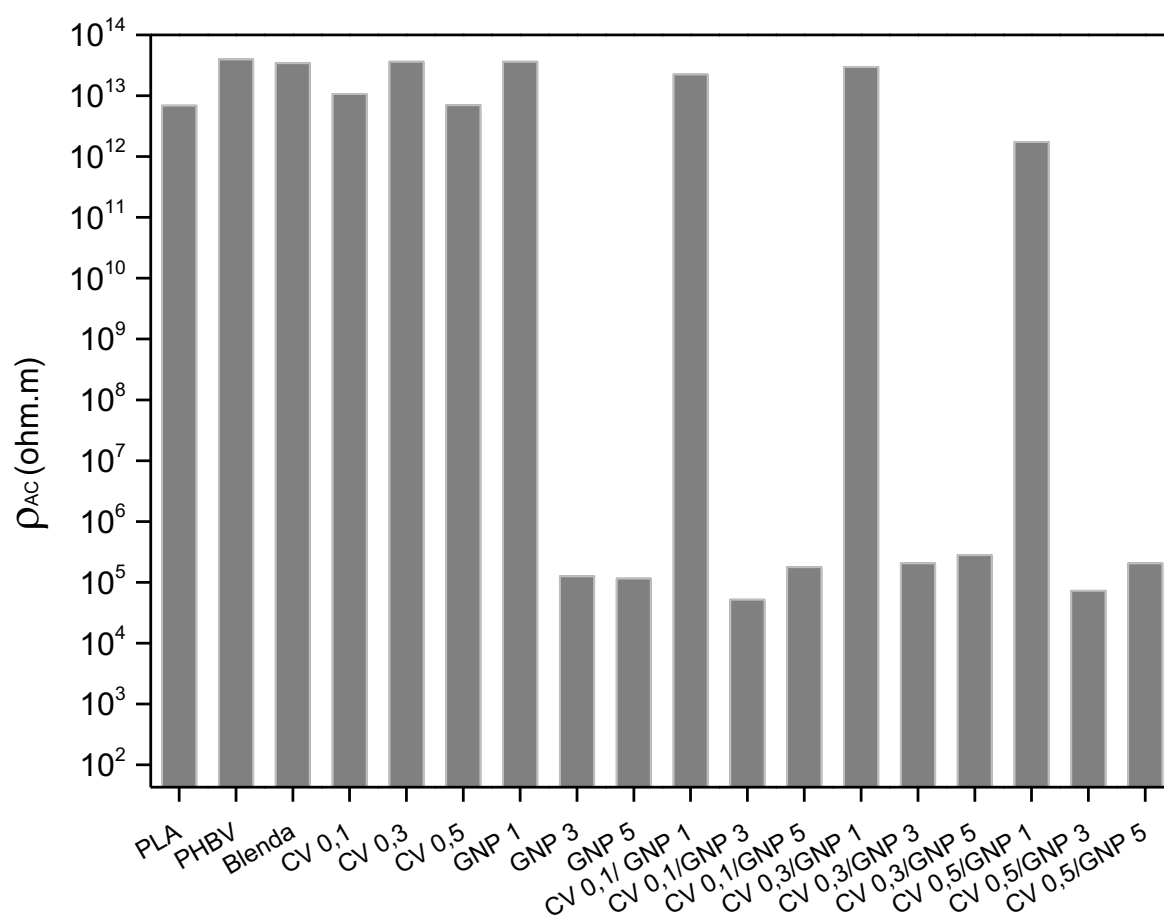


Figura 36: Resistividade elétrica em corrente alternada (ρ_{AC}) das amostras em filmes.

Tabela 21 – Valores de resistividade e condutividade elétrica das amostras.

Amostra	Resistividade elétrica ($\Omega \cdot m$)	Condutividade elétrica (S/m)
PLA	$6,9 \times 10^{12}$	$1,5 \times 10^{-13}$
PHBV	$4,0 \times 10^{13}$	$2,5 \times 10^{-14}$
Blenda	$3,4 \times 10^{13}$	$2,9 \times 10^{-14}$
CV0,1	$1,1 \times 10^{13}$	$9,4 \times 10^{-14}$
CV0,3	$3,6 \times 10^{13}$	$2,8 \times 10^{-14}$
CV0,5	$7,0 \times 10^{12}$	$1,4 \times 10^{-13}$
GNP1	$3,6 \times 10^{13}$	$2,8 \times 10^{-14}$
GNP3	$1,3 \times 10^5$	$7,9 \times 10^{-6}$
GNP5	$1,1 \times 10^5$	$8,7 \times 10^{-6}$
CV0,1/GNP1	$2,2 \times 10^{13}$	$4,5 \times 10^{-14}$
CV0,1/GNP3	$5,2 \times 10^4$	$1,9 \times 10^{-5}$
CV0,1/GNP5	$1,8 \times 10^5$	$5,7 \times 10^{-6}$
CV0,3/GNP1	$3,0 \times 10^{13}$	$3,4 \times 10^{-14}$
CV0,3/GNP3	$2,1 \times 10^5$	$4,9 \times 10^{-6}$
CV0,3/GNP5	$2,8 \times 10^5$	$3,6 \times 10^{-6}$
CV0,5/GNP1	$1,7 \times 10^{12}$	$5,7 \times 10^{-13}$
CV0,5/GNP3	$7,3 \times 10^4$	$1,4 \times 10^{-5}$
CV0,5/GNP5	$2,0 \times 10^5$	$4,9 \times 10^{-6}$

A partir dos valores dos compósitos híbridos, foi possível observar que seguiram o mesmo comportamento dos compósitos contendo somente GNP, indicando que a presença de CV não interferiu no comportamento elétrico. Os compósitos híbridos contendo somente 1% em massa de GNP apresentaram elevada resistividade elétrica, e as três concentrações de CV não influenciaram essa propriedade, ou seja,

manteve o comportamento isolante semelhante ao da blenda. Os compósitos híbridos contendo 3 e 5% em massa de GNP tiveram suas resistividades elétricas reduzidas de maneira semelhante ao observado para os compósitos contendo somente 3 e 5% em massa de GNP, e a presença de CV não interferiu no comportamento elétrico.

4.7 Avaliação das propriedades eletromagnéticas

As Figuras 37 e 38 apresentam a atenuação total (SE_T) e atenuação por reflexão (SE_R) e absorção (SE_A), respectivamente.

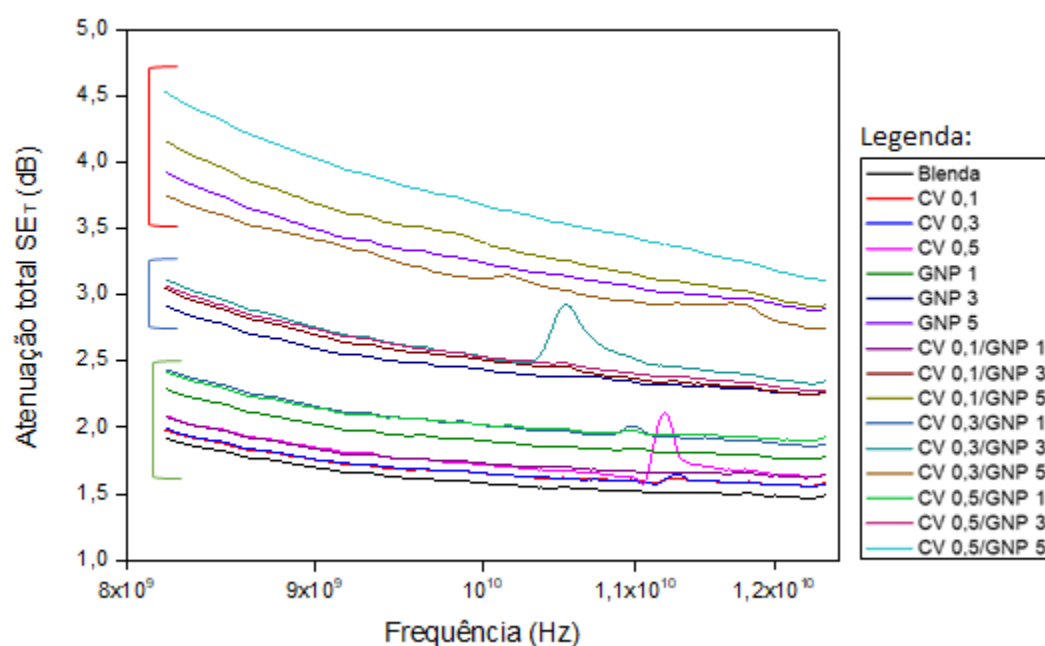


Figura 37: Atenuação total SE_T das amostras em função da frequência.

Ao observar a Figura 37, nota-se três agrupamentos das amostras, as amostras que possuem maior teor de GNP (5% em massa) apresentam maiores valores de SE_T , indicando que quanto maior a concentração de GNP nas amostras, maior a atenuação total. O agrupamento superior, indicado pelo colchete vermelho,

é composto pelas amostras contendo 5% em massa de GNP, isto é, GNP5, CV0,1/GNP5, CV0,3/GNP5 e CV0,5/GNP5. Esse agrupamento apresenta SE_T máximo igual a 4,5 dB, e SE_T mínimo igual a 3,8 dB na frequência igual a $8,2 \times 10^9$ Hz. Tais atenuações correspondem a 60% aproximadamente de bloqueio de EMI [135].

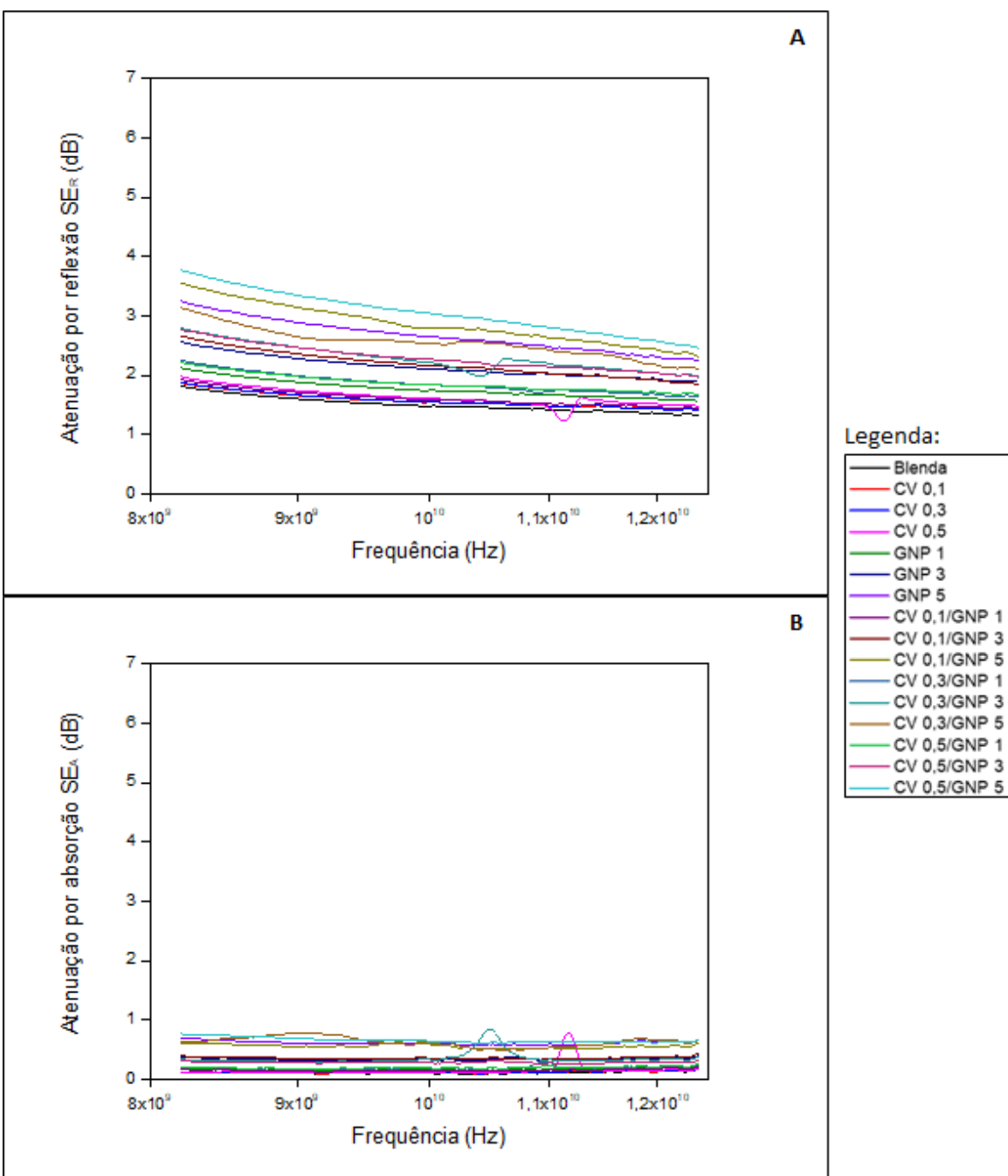


Figura 38: Curvas de blindagem eletromagnética por (A) reflexão e (B) absorção.

O segundo grupo, indicado pelo colchete azul, engloba as amostras que contêm 3% em massa de GNP, isto é, GNP3, CV0,1/GNP3, CV0,3/GNP3 e CV0,5/GNP5. Os valores de SE_T desse agrupamento se encontram próximos a 3 dB na frequência igual a $8,2 \times 10^9$ Hz, que corresponde a 50% de blindagem EMI [81]. O terceiro grupo, indicado pelo colchete verde, é formado pelas demais amostras não mencionadas, e os valores de SE_T estão em torno de 2 dB na frequência igual a $8,2 \times 10^9$ Hz, o que corresponde a 39% de atenuação da onda eletromagnética.

Os valores de SE_T para a blenda estão em torno de 1,8 dB, o que caracteriza uma capacidade de atenuação muito baixa em relação ao que é esperado para carcaças de equipamentos eletrônicos [80]. O principal mecanismo de atenuação foi o de reflexão, em torno de 1,5 dB, como é possível verificar na Figura 38. O mecanismo de absorção é praticamente inexistente, com valores de SE_A inferiores a 1 dB.

Os compósitos de CV apresentaram valores de SE_T levemente superiores aos valores da blenda e crescentes à medida que o teor de CV aumentava. Na frequência $8,2 \times 10^9$ Hz, tem-se o aumento no SE_T de 3, 5 e 11% com a adição de 0,1, 0,3 e 0,5% em massa de CV na blenda. Isso sugere que a adição de maiores teores de CV poderia elevar ainda mais esses valores. Os mecanismos de absorção apresentaram valores de SE_A muito próximos entre si e inferiores a 0,2 dB para todos os compósitos de CV. Os mecanismos de perdas por reflexão de todas as amostras foram mais significativos do que os por absorção, com SE_R entre 1,4 e 2 dB.

Os valores de SE_R dos compósitos de GNP foram superiores aos da blenda. Os compósitos contendo 1, 3 e 5% em massa apresentaram aumentos iguais a 20, 53 e 105% em relação à blenda, respectivamente, na frequência igual a $8,2 \times 10^9$ Hz. À medida que o teor de GNP aumentou, os valores de SE_A e SE_R também aumentaram. Assim como foi observado no compósito contendo CV, o mecanismo

de atenuação principal foi por reflexão. Os valores de SE_T foram, consequentemente, superiores aos da blenda.

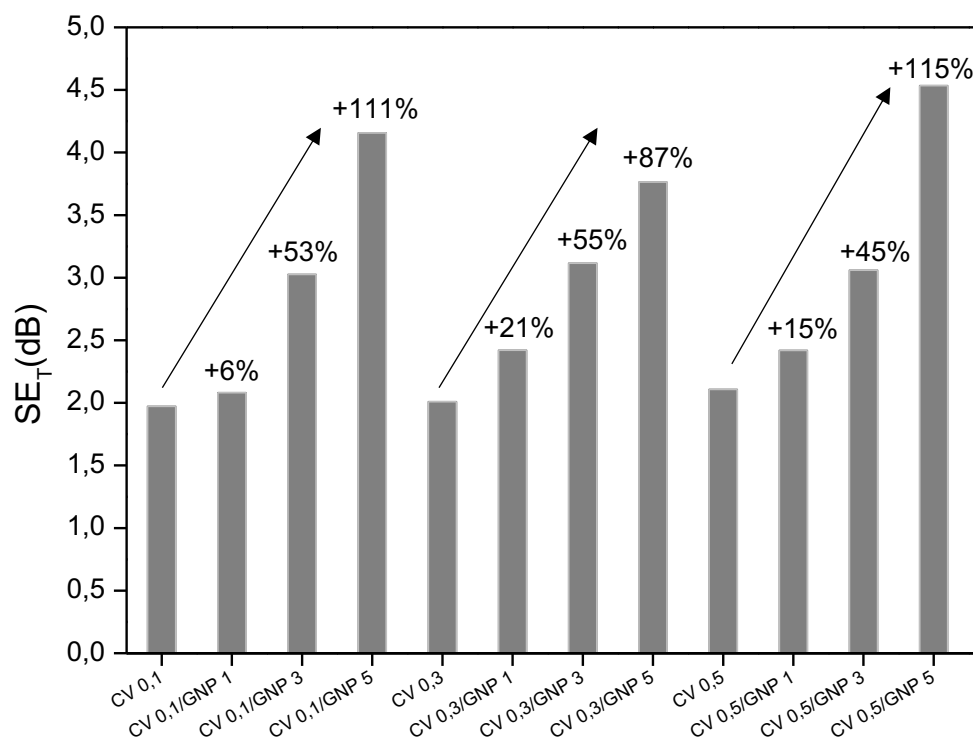


Figura 39: Aumentos percentuais do SE_T dos compósitos híbridos em relação aos compósitos contendo somente CV.

Os compósitos híbridos contendo diferentes teores de CV e GNP apresentaram valores de SE_T superiores aos dos compósitos contendo somente CV. E assim como foi observado no compósito de GNP, à medida que seu teor aumentou, os valores de SE_A , SE_R e SE_T também aumentaram. É possível verificar os aumentos percentuais do SE_T dos compósitos híbridos na frequência igual a $8,2 \times 10^9$ Hz em relação aos compósitos contendo somente CV no gráfico da Figura 39. Nota-se que os maiores aumentos ocorreram nos compósitos contendo 5% em massa de GNP, confirmando que a presença de GNP intensifica os mecanismos de atenuação. O compósito híbrido 18 atingiu valor máximo igual a 4,5 dB. Esse comportamento também foi observado nos compósitos contendo somente GNP.

Em todas as amostras, a atenuação por absorção teve um comportamento linear à medida que a frequência aumentava, e a atenuação por reflexão, comportamento decrescente à medida que a frequência aumentava.

A Figura 40 apresenta os gráficos de permeabilidade magnética, permissividade elétrica e tan delta das amostras.

Os valores de permeabilidade magnética ficaram entre 1 e 1,2, com os valores das amostras muito próximos entre si. As amostras apresentaram o mesmo comportamento que a SE_T em tan delta e permissividade elétrica. Há a presença de três grupos distintos entre si. Os valores de tan delta ficaram entre 0,00 e 0,07, com a influência do GNP predominante. A amostra CV0,5/GNP5 apresentou maior valor de tan delta. E os valores de permissividade elétrica se encontram entre 2,6 e 4,2, seguindo também o padrão de que maiores teores de GNP levam a maiores valores de permissividade elétrica, sendo a amostra CV0,5/GNP5 a que possuiu maior permissividade elétrica (4,2).

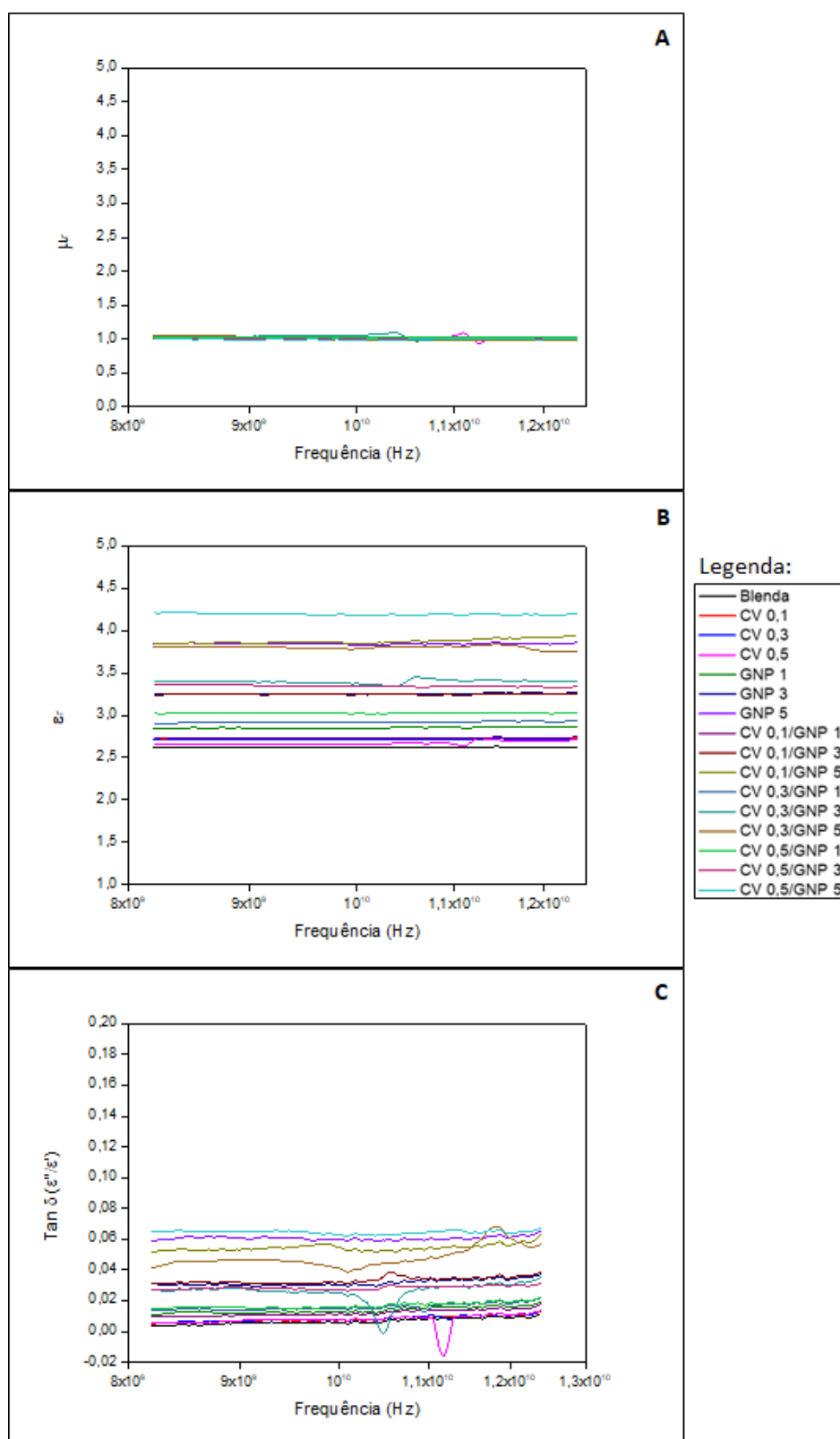


Figura 40: Curvas de (A) permeabilidade magnética real, (B) permissividade elétrica real e (C) tan delta (δ) das amostras.

4.8 Avaliação da biodegradação em solo

A Figura 41 apresenta algumas amostras selecionadas para análise do aspecto físico antes e após o ensaio de biodegradação em solo de 45 dias. A seleção dessas amostras se dá devido às concentrações máximas de cada carga no compósito (CV0,5 e GNP5) e compósito híbrido (CV0,5/GNP5).

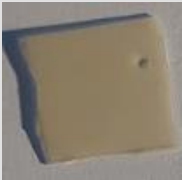
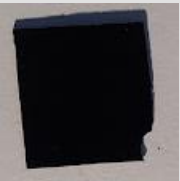
Amostra	0 dias	45 dias
Blenda		
CV0,5		
GNP5		
CV0,5/GNP5		

Figura 41: Amostras da blenda, CV0,5, GNP5 e CV0,5/GNP5 antes e após o ensaio de biodegradação em solo de 45 dias.

Para a verificação da efetividade das condições do solo para o ensaio, amostras de celulose foram ensaiadas. Os resultados indicaram que o solo estava em condições para realização do ensaio, uma vez que ocorreu a biodegradação parcial da celulose no período de 45 dias.

Através da análise visual das amostras, nota-se a fragilização das mesmas levando à quebra de algumas. Entretanto, não houve perda de fragmentos que poderia ocorrer, devido à possível ingestão do polímero pelos microrganismos, as amostras mantiveram sua forma após os períodos de 45 e 90 dias.

A Figura 42 mostra a perda de massa em função do tempo após o período de 45 dias.

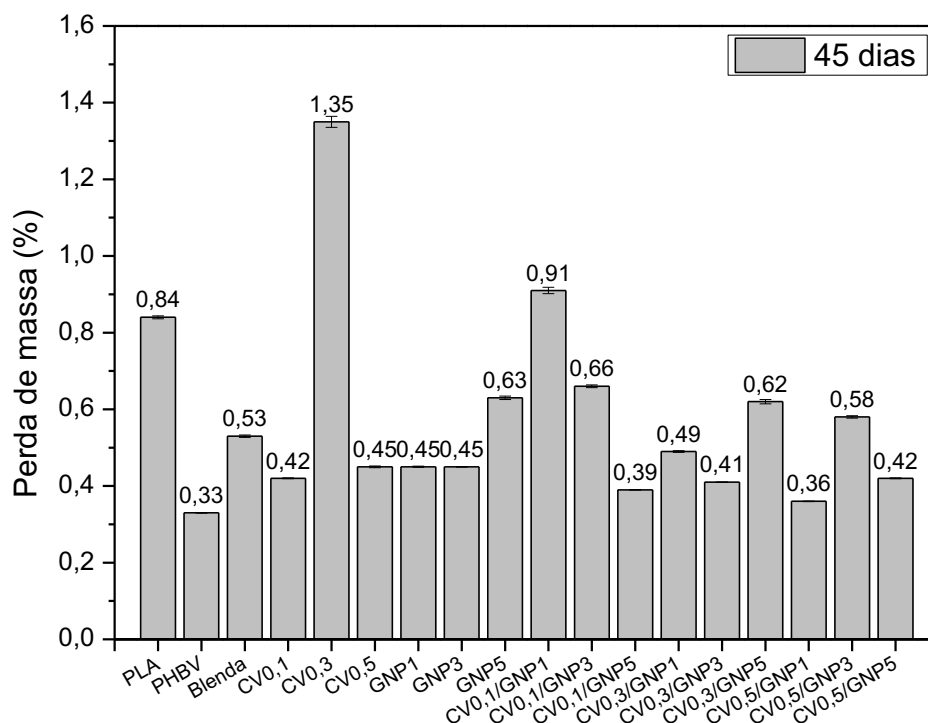


Figura 42: Perda de massa das amostras após o período de 45 dias de biodegradação em solo.

Os resultados de perda de massa do ensaio de biodegradação do período de 45 dias indicam que o PLA apresentou maior perda de massa que o PHBV, e a blenda apresentou perda de massa intermediária aos polímeros puros. A adição de CV e GNP individualmente e CV e GNP simultaneamente não alteraram significativamente a perda de massa, mantendo-a próxima a 0,5%, com exceção da amostra contendo 0,3% CV (CV0,3) que apresentou maior valor de perda de massa, igual a 1,5%, e amostra híbrida CV0,1/GNP1 atingiu 0,9% de perda de massa.

A Figura 43 apresenta a perda de massa real após 180 dias de ensaio. Nota-se que os valores de perda de massa são bem próximos aos de 45 dias de ensaio, indicando que nesse caso, o maior tempo de biodegradação não contribuiu para redução da massa das amostras. Alguns fatores poliméricos como tipo de *grade* do polímero, grau de cristalinidade e aditivos estabilizantes utilizados durante a polimerização ou processamento podem reduzir a biodegradação, e consequentemente a perda de massa. Condições ideais de compostagem industrial podem intensificar o processo de biodegradação em relação à utilização de solo puro [69].

Os resultados são similares aos obtidos por Muniyasamy *et al.* [69]. Esses autores verificaram que a blenda PLA/PHBV (70/30) apresentou biodegradação inferior a 5% no período de 45 dias, quando enterradas em solo. E as amostras também não sofreram mudanças visuais após 200 dias de ensaio. Entretanto, os autores verificaram que as amostras sofreram em torno de 30% de biodegradação em um período de 45 dias no meio respirométrico, que simulou condições de compostagem industrial. Além e mudanças visuais como fragmentação e maior fragilidade que também foram observadas.

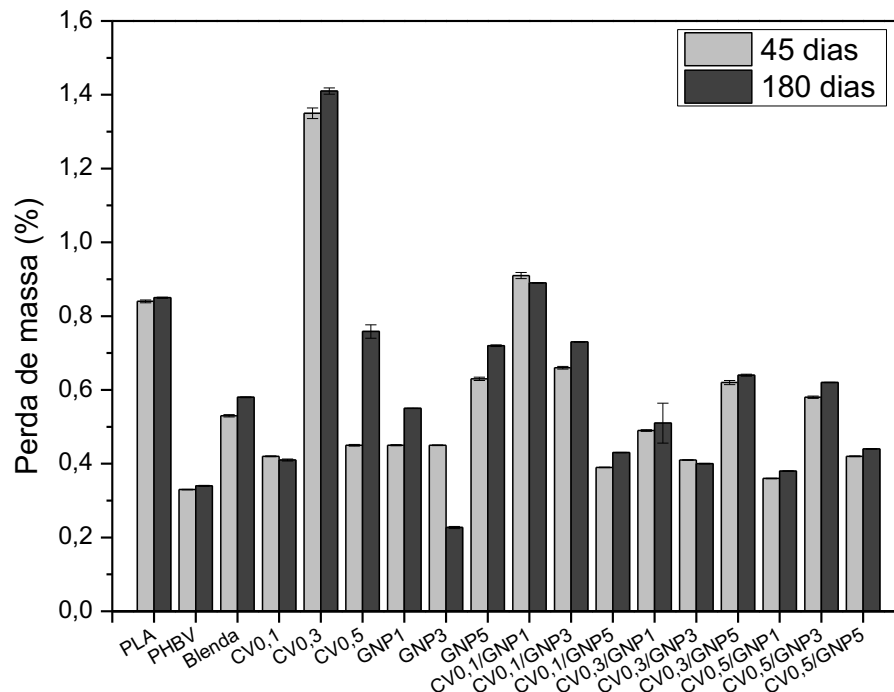


Figura 43: Perda de massa das amostras após os períodos de 45 e 180 dias de biodegradação em solo.

As condições de compostagem como temperatura e pH controlados e presença de microrganismos favorecem a taxa de biodegradação dos biopolímeros [69]. Outro fator importante a ser mencionado que influencia a biodegradação é a forma das amostras estudadas, Muniyasamy *et al.* utilizaram filmes com espessura média igual a 0,01 mm obtidos a partir de solução. Weng *et al.* [70] também estudaram a biodegradação das blendas PLA/PHBV com diferentes razões (25/75, 50/50 e 75/25) enterradas em condições reais de solo a 20 e 40 cm do solo. Após o período de 2 meses, os autores verificaram fragmentos da blenda com maior proporção de PHBV (25/75), diferentemente das blendas 50/50 e 75/25 que se mantiveram praticamente intactas após o período mencionado e enterradas a 20 cm. As amostras enterradas a 40 cm da superfície do solo tiveram maiores fragmentos à medida que a proporção de PHBV aumentava na blenda, indicando

que a fase de PHBV favoreceu a biodegradação, devido à redução de domínios cristalinos de PLA [69].

4.9 Avaliação da atividade antimicrobiana

Este ensaio foi realizado visando compreender o comportamento antimicrobiano das cargas utilizadas individualmente e juntamente na blenda PLA/PHBV, por ser um sistema inédito.

As Figuras 44 e 45 mostram os resultados obtidos no ensaio antimicrobiano para os microrganismos *Escherichia coli* (Gram negativo) e *Staphylococcus aureus* (Gram positivo), respectivamente. Ambos se diferenciam pela composição em suas membranas e são potencialmente patogênicos.

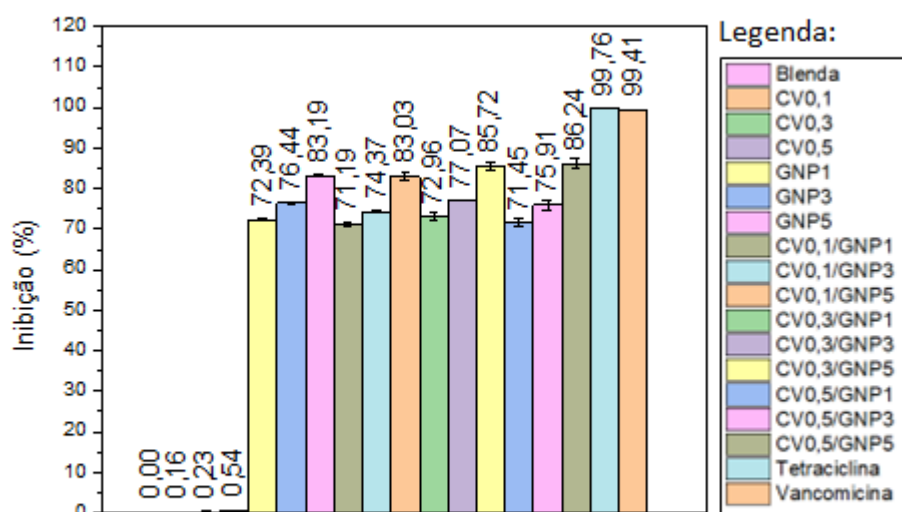


Figura 44: Inibição para os microrganismos *Escherichia coli*.

Os polímeros puros e a blenda apresentaram inatividade antimicrobiana. A adição de CV não contribuiu para inibição do crescimento dos microrganismos Gram negativo, indicando que o CV não apresentou atividade antimicrobiana. Os compósitos contendo GNP e híbridos apresentaram atividade antimicrobiana com

inibição entre 70 a 86%, conforme é possível verificar na Figura 44. A resposta antimicrobiana está relacionada com a quantidade da carga de GNP adicionada tanto nos compósitos quanto nos híbridos, com maior inibição da amostra híbrida contendo 0,5% em massa de CV e 5% em massa de GNP (CV0,5/GNP5), atingindo 86% de inibição.

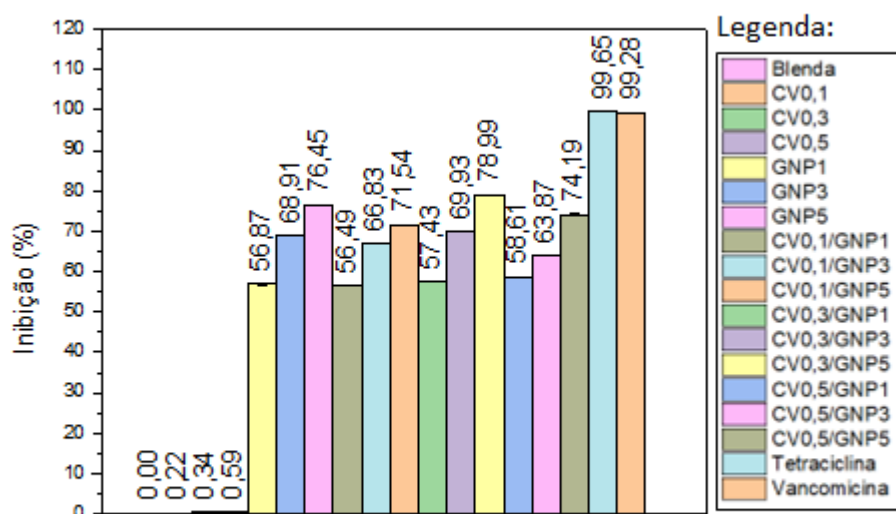


Figura 45: Inibição para os microrganismos *Staphylococcus aureus*.

Para o microrganismo Gram positivo (*S. aureus*), a inibição não foi tão eficaz quanto a do Gram negativo (*E. coli*) e se encontrou entre 57 e 79%. Assim como com o microrganismo Gram negativo, o CV não apresentou inibição do crescimento dos microrganismos. A resposta antimicrobiana também está relacionada com a quantidade de GNP adicionada. A amostra híbrida contendo 0,3% em massa de CV e 5% em massa de GNP (CV0,3/GNP5) apresentou maior inibição (79%).

De maneira geral, as amostras que contêm GNP apresentaram eficiência em inibir o crescimento dos microrganismos antimicrobiana sendo muito úteis em aplicações médicas, como fios de sutura e *scaffolds*, e aplicações alimentícias como em embalagem de alimentos [136]. Singhal *et al.* [137] também verificaram que compósitos à base de resina epóxi com GNP e ácido tânico (TA) obtiveram atividade antibacteriana igual a 50% contra *E. coli* e 80% contra *S. aureus* com 256 µg/mL de

concentração de GNP/TA. Santos *et al.* [138] verificaram que as GNP atuaram como inibidores do crescimento da *E.coli* em filmes de compósito de poli(N-vinilcarbazol)/GNP com 3% em massa de GNP. Bhattacharjee *et al.* [139] verificaram que as GNP com 25% em volume inibiram 48,7% o crescimento da bactéria *E. coli*. Esse comportamento é atribuído ao fato das GNP atuarem na estrutura física dos microrganismos através da perfuração da membrana, danificando suas atividades metabólicas e levando à morte bacteriana [140, 137].

5. CONCLUSÕES

Compósitos de CV, compósitos de GNP e compósitos híbridos de CV/GNP na matriz da blenda de PLA/PHBV foram produzidos com êxito, visando a redução da resistividade elétrica e obtenção de propriedades de blindagem eletromagnética. Os compósitos com cargas individuais e os compósitos híbridos foram produzidos a partir da extrusão. Para o desenvolvimento dos mesmos, o CV foi produzido a partir da carbonização da resina fenólica.

Compósitos da blenda PLA/PHBV com adição de GNP e compósitos híbridos da blenda PLA/PHBV com adição de CV e GNP apresentam propriedades elétricas que permitem aplicações que demandam propriedades dissipativas.

Em relação às propriedades térmicas, a adição individual de CV e GNP e a adição simultânea das cargas não influenciaram significativamente as temperaturas de fusão, de cristalização e de transição vítrea dos compósitos e compósitos híbridos. Nos compósitos híbridos, a presença de GNP elevou a entalpia de fusão em comparação à dos compósitos contendo somente CV. Entretanto, nos compósitos híbridos contendo 0,5% em massa de CV, as GNP contribuíram para a redução da entalpia de fusão.

Quanto às temperaturas de degradação, todas as amostras se degradaram em dois estágios de degradação, confirmando a imiscibilidade da blenda. A adição de CV, GNP e ambas as cargas simultaneamente não influenciaram nos valores das temperaturas de degradação.

Tratando-se das propriedades mecânicas, a adição de CV não influenciou significativamente na resistência à tração das amostras. Já as GNP atuaram como cargas de reforço, aumentando os valores de tensão máxima à medida que o teor de GNP aumentava, tanto nos compósitos quanto nos compósitos híbridos. A adição de CV, GNP e ambas as cargas não alteraram significativamente o módulo elástico, a resistência ao impacto e a dureza das composições.

A adição de CV não foi suficiente para a formação de uma rede percolativa para se obter a redução da resistividade elétrica. Diferentemente do comportamento dos compósitos com as GNP, onde o limite de percolação foi obtido entre 1 e 3%

em massa de GNP, a partir do qual houve uma redução de 8 ordens de grandeza na resistividade elétrica. O compósito híbrido CV0,5/GNP5 apresentou resistividade na ordem de grandeza 5.

A adição de CV não influenciou significativamente na atenuação total. A presença de GNP intensificou a atenuação das EMI SE. O principal mecanismo de perdas nas amostras foi por reflexão. A amostra que apresentou maior inibição total (4,5 dB em $8,2 \times 10^9$ Hz) de EMI foi a CV0,5/GNP5.

A presença de CV e GNP não influenciaram a biodegradação dos biopolímeros. Os compósitos contendo CV não apresentaram atividade antimicrobiana. As amostras contendo GNP e amostras híbridas foram eficazes para inibição do crescimento dos microrganismos Gram positivo e Gram negativo.

As amostras GNP5 e CV0,5/GNP5 se mostraram os materiais mais adequados, dentre as amostras estudadas, para aplicações poliméricas onde elevada condutividade elétrica e blindagem de 60% de EMI são necessárias. Além de apresentarem origem biológica, biodegradabilidade e propriedades antimicrobianas concomitantemente às propriedades mecânicas e térmicas similares aos termoplásticos convencionais, mostrando serem soluções sustentáveis à utilização de termoplásticos convencionais de origem petroquímica.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o efeito da toxicidade do solo em contato com os compósitos com cargas individuais e híbridos.
- Estudar as mesmas composições com maiores teores de CV.
- Estudar sistemas com diferentes razões de blendas.
- Estudar sistemas híbridos de GNP com nanotubos de carbono.

7. REFERÊNCIAS

- [1] U. Riaz e S. M. Ashraf, "Chapter 15 - Conductive Polymer Composites and Blends: Recent Trends," em *Nanostructured Polymer Blends*, Elsevier Inc., 2014, pp. 509-538.
- [2] A. C. Kasper, R. C. Costa, P. A. Andrade, H. M. Veit e A. M. Bernardes, "Caracterização de Sucatas Eletrônicas Provenientes de Baterias Recarregáveis de Íons de Lítio, Telefones Celulares e Monitores de Tubos de Raios Catódicos," *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*, vol. 12, pp. 9 - 17, 2009.
- [3] D. Sanches, Interferência Eletromagnética - EMI, agbook, 2014.
- [4] W. D. Greason, "Electrostatic discharge: a charge driven phenomenon," *Journal of Electrostatics*, vol. 28, nº 3, pp. 199-218, 1992.
- [5] A. C. Sparavigna, "Engineered polymers for preventing electrostatic discharge in packaging," *SSRN*, 2016.
- [6] M. Mardiguian , *Electro Static Discharge: Understand, Simulate, and Fix ESD Problems*, New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
- [7] M. W. Williams, "What Creates Static Electricity?," *American Scientist*, vol. 100, nº 4, pp. 316 - 323, 2012.
- [8] M. Jaroszewski, S. Thomas e A. V. Rane, *Advanced Materials for Electromagnetic Shielding: Fundamentals, Properties, and Applications*, India: John Wiley & Sons, 2018.
- [9] T. Czigány, "Basalt Fiber Reinforced Hybrid Polymer Composites," *Materials Science Forum*, vol. 473, pp. 59 - 66, 2005.

- [10] R. Geyer, J. R. Jambeck e K. L. Law, "Production, use, and fate of all plastics ever made," *Science Advances*, vol. 3, nº 7, pp. 1 - 5, 2017.
- [11] "Ocean Gyre," National Geographic, [Online]. Available: <https://www.nationalgeographic.org/encyclopedia/ocean-gyre/>. [Acesso em 08 2021].
- [12] A. L. Andrady, "The plastic in microplastics: A review," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 119, nº 1, pp. 12 - 22, 2017.
- [13] V. Bátori, D. Åkesson, A. Zamani, M. J. Taherzadeh e I. S. Horváth, "Anaerobic degradation of bioplastics: A review," *Waste Management*, vol. 80, pp. 406 - 413, 2018.
- [14] R. Scaffaro, A. Maio, F. Sutura, E. F. Gulino e M. Morreale, "Degradation and recycling of films based on biodegradable polymers: A short review," *Polymers*, vol. 11, nº 4, pp. 2 - 20, 2019.
- [15] Y. Zhong, P. Godwin, Y. Jin e H. Xiao, "Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review," *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, vol. 3, nº 1, pp. 27 - 35, 2020.
- [16] M. Murariu e P. Dubois, "PLA composites: From production to properties," *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 107, pp. 17 - 46, 2016.
- [17] R. Chandra e R. Rustgi, "Biodegradable Polymers," *Progress in polymer science*, vol. 23, p. 1273 – 1335, 1998.
- [18] I. Zembouai, S. Bruzard, M. Kaci, A. Benhamida, Y. Corre, Y. Grohens, A. Taguet e J. Lopez-Cuesta, "Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate)/Polylactide Blends: Thermal Stability, Flammability and Thermo-Mechanical Behavior," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 22, pp. 131 - 139, 2014.

- [19] M. Nofar, D. Sacligil, P. J. Carreau, M. R. Kamal e M. Heuzey, "Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 125, pp. 307 - 360, 2019.
- [20] K. Fukushima, J. L. Feijoo e M. Yang, "Comparison of abiotic and biotic degradation of PDLLA, PCL and partially miscible PDLLA/PCL blend," *European Polymer Journal*, vol. 49, n° 3, pp. 706 - 717, 2013.
- [21] J. P. Mofokeng e A. S. Luyt, "Morphology and thermal degradation studies of melt-mixed poly(lactic acid) (PLA)/poly(ϵ -caprolactone) (PCL) biodegradable polymer blend nanocomposites with TiO₂ as filler," *Polymer Testing*, vol. 45, pp. 93 - 100, 2015.
- [22] D. M. Panaitescu, E. R. Ionita, C. Nicolae, A. R. Gabor, M. D. Ionita, R. Trusca, B. Lixandru, I. Codita e G. Dinescu, "Poly(3-hydroxybutyrate) modified by nanocellulose and plasma treatment for packaging applications," *Polymers*, vol. 10, n° 11, p. 1249, 2018.
- [23] B. Bal, I. B. Tugluca¹, N. Koc e I. A. Isoglu, "On the detailed mechanical response investigation of PHBV/ PCL and PHBV/ PLGA electrospun mats," *Materials Research Express*, vol. 6, n° 6, p. 065411, 2019.
- [24] W. Lin, H. Shen, G. Xu, L. Zhang, J. Fu e X. Deng, "Single-layer temperature-adjusting transition method to improve the bond strength of 3D-printed PCL/PLA parts," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 115, pp. 22 - 30, 2018.
- [25] T. L. A. Montanheiro, B. R. C. Menezes, L. S. Montagna, C. A. G. Beatrice, J. Marini, A. P. Lemes e G. P. Thim, "Non-Isothermal Crystallization Kinetics of Injection Grade PHBV and PHBV/Carbon Nanotubes Nanocomposites Using Isoconversional Method," *Journal of Composites Science*, vol. 4, n° 2, p. 51, 2020.

- [26] M. Foruzanmehr, P. Y. Vuillaume, S. Elkoun e M. Robert, "Physical and mechanical properties of PLA composites reinforced by TiO₂ grafted flax fibers," *Materials & Design*, vol. 106, pp. 295 - 304, 2016.
- [27] H. Ritchie e M. Roser, "Plastic Pollution," Our World in Data, 2022. [Online]. Available: https://ourworldindata.org/plastic-pollution?utm_source=newsletter. [Acesso em 26 11 2022].
- [28] A. P. B. Silva, L. S. Montagna, F. R. Passador, M. C. Rezende e A. P. Lemes, "Biodegradable nanocomposites based on PLA/PHBV blend reinforced with carbon nanotubes with potential for electrical and electromagnetic applications," *eXPRESS Polymer Letters*, vol. 15, nº 10, p. 987–1003, 2021.
- [29] L. T. Sin e B. S. Tuen, *Polylactic acid: a practical guide for the processing, manufacturing, and applications of PLA*, William Andrew, 2019.
- [30] A. Sivan, "New perspectives in plastic biodegradation," *Current opinion in biotechnology*, vol. 22, pp. 422 - 426, 2011.
- [31] A. A. Shah, F. Hasan, A. Hameed e S. Ahmed, "Biological degradation of plastics: A comprehensive review," *Biotechnology Advances*, vol. 26, nº 3, pp. 246-265, 2008.
- [32] B. Singh e N. Sharma, "Mechanistic implications of plastic degradation," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, pp. 561-584, 2008.
- [33] F. Markowicz e A. Szymanska-Pulikowska, "Analysis of the Possibility of Environmental Pollution by Composted Biodegradable and Oxo-Biodegradable Plastics," *Geosciences*, vol. 9, nº 11, p. 460, 2019.
- [34] M. M. Reddy, M. Deighton, R. K. Gupta, S. N. Bhattacharya e R. Parthasarathy, "Biodegradation of Oxo-Biodegradable Polyethylene," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 111, nº 3, pp. 1426-1432, 2008.

- [35] R. Smith, Ed., Biodegradable polymers for industrial applications, CRC press, 2005.
- [36] X. Liu, C. Gao, P. Sangwan, L. Yu e Z. Tong, "Accelerating the Degradation of Polyolefins Through Additives and Blending," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, nº 18, pp. 40750 (1-15), 2014.
- [37] S. H. Hamid, Ed., Handbook of Polymer Degradation, Marcel Dekker, 2000.
- [38] C. Bastioli, Ed., Handbook of Biodegradable Polymers, 2ª ed., Smithers Rapra Technology Ltd, 2014.
- [39] A. Amobonye, P. Bhagwat, S. Singh e S. Pillai, "Plastic biodegradation: Frontline microbes and their enzymes," *Science of the Total Environment*, vol. 759, p. 143536, 2021.
- [40] I. Varyan, N. Kolesnikova, H. Xu, P. Tyubaeva e A. Popov, "Biodegradability of Polyolefin-Based Compositions: Effect of Natural Rubber," *Polymers*, vol. 14, p. 530, 2022.
- [41] C. Z. Costa, M. C. C. Albuquerque, M. C. Brum e A. M. de Castro, "Degradação microbiológica e enzimática de polímeros: uma revisão," *Química Nova*, vol. 38, pp. 259-267, 2015.
- [42] G. P. Udayakumar, S. Muthusamy, B. Selvaganesh, N. Sivarajasekar, K. Rambabu, S. Sivamani, N. Sivakumar, J. P. Maran e A. Hosseini-Bandegharai, "Ecofriendly biopolymers and composites: Preparation and their applications in water-treatment," *Biotechnology Advances*, vol. 52, p. 107815, 2021.
- [43] S. Nanda, B. R. Patra, R. Patel, J. Bakos e A. K. Dalai, "Innovations in applications and prospects of bioplastics and biopolymers: A review," *Environmental Chemistry Letters*, vol. 20, p. 379–395, 2022.

- [44] A. M. Harris e E. C. Lee, "Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 107, nº 4, pp. 2246-2255, 2008.
- [45] M. Brzeziński e T. Biela, "Polylactide nanocomposites with functionalized carbon nanotubes and their stereocomplexes: A focused review," *Materials Letter*, vol. 121, pp. 244 - 250, 2014.
- [46] D. Wu, Q. Lv, S. Feng, J. Chen, Y. Chen, Y. Qiu e X. Yao, "Polylactide composite foams containing carbon nanotubes and carbon black: Synergistic effect of filler on electrical conductivity," *Carbon*, vol. 95, pp. 380 - 387, 2015.
- [47] M. Murariu, A. L. Dechief, L. Bonnaud, Y. Paint, A. Gallos, G. Fontaine, S. Bourbigot e P. Dubois, "The production and properties of polylactide composites filled with expanded graphite," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, nº 5, pp. 889 - 890, 2010.
- [48] H. Kim, B. H. Park, J. H. Choi e J. Yoon, "Mechanical Properties and Thermal Stability of Poly(L-lactide)/Calcium Carbonate Composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 109, nº 5, pp. 3087 - 3092, 2008.
- [49] G. Wypych, *Handbook of Polymers*, 2ª ed., Toronto: ChemThec, 2016.
- [50] F. Iñiguez-Franco, R. Auras, J. Ahmed, S. Selke, M. Rubino, K. Dolan e H. Soto-Valdez, "Control of hydrolytic degradation of Poly(lactic acid) by incorporation of chain," *Polymer Testing*, vol. 67, pp. 190-196, 2018.
- [51] F. Von Burkersroda, L. Schedl e A. Göpferich, "Why degradable polymers undergo surface erosion or bulk erosion," *Biomaterials*, vol. 23, pp. 4221-4231, 2002.
- [52] V. S. d. Lima, *Blendas poliméricas biodegradáveis de phbv/pla com fertilizante npk e argila bentonita para a liberação controlada*, 2018.

- [53] A. P. Lemes, M. A. Soto-Oviedo, W. R. Waldman, L. H. Innocentini-Mei e N. Durán, "Effect of Lignosulfonate on the Thermal and Morphological Behavior of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate).," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 18, pp. 250 - 259, 2010.
- [54] A. Poli, P. D. Donato, G. R. Abbamondi e B. Nicolaus, "Synthesis, production, and biotechnological applications of exopolysaccharides and polyhydroxyalkanoates by Archaea," *Archaea*, vol. 2011, pp. 1 -13, 2011.
- [55] Z. A. Raza, S. Abid e I. M. Banat, "Polyhydroxyalkanoates: Characteristics, production, recent developments and applications," *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 126, pp. 45 - 56, 2018.
- [56] M. Boufarguine, A. Guinault, G. Miquelard-Garnier e C. Sollogoub, "PLA/PHBV films with improved mechanical and gas barrier properties," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 298, nº 10, pp. 1065 - 1073, 2013.
- [57] L. A. Utracki, *Polymer Blends Handbook*, Dordrecht: Kluwer academic publishers, 2002.
- [58] S. Thomas, R. Shanks e S. Chandrasekharakurup, Eds., *Nanostructured Polymer Blends*, William Andrew, 2014.
- [59] D. R. Paul, *Polymer Blends*, Academic Press, 1978.
- [60] D. R. Paul, Ed., *Polymer Blends*, vol. 1, Elsevier, 2012.
- [61] S. A. Casarin, S. M. Malmonge e J. A. M. Agnelli, "Preparação e caracterização da blenda biodegradável PHBV/PCL," em *10º CBPOL - Congresso Brasileiro de Polímeros*, Foz do Iguaçu, 2009.
- [62] G. S. Kanda, I. Al-Qaradawi e A. S. Luyt, "Morphology and property changes in PLA/PHBV blends as function of blend composition," *Journal of Polymer Research*, vol. 25, nº 9, p. 196, 2018.

- [63] B. M. P. Ferreira, C. A. C. Zavaglia e E. A. R. Duek, "Films of PLLA/PHBV: Thermal, morphological, and mechanical characterization," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 86, nº 11, pp. 2898 - 2906, 2002.
- [64] J. González-Ausejo, J. Gámez-Pérez, R. Balart, J. M. Lagarón e L. Cabedo, "Effect of the Addition of Sepiolite on the Morphology and Properties of Melt Compounded PHBV/PLA Blends," *Polymer Composites*, vol. 40, nº S1, pp. E156 - E168, 2019.
- [65] Y. K. Dasan, A. H. Bhat e A. Faiz, "Polymer blend of PLA/PHBV based bionanocomposites reinforced with nanocrystalline cellulose for potential application as packaging material," *Carbohydrate Polymers*, vol. 157, pp. 1323 - 1332, 2017.
- [66] Y. Weng, Y. Jin, Q. Meng, L. Wang, M. Zhang e Z. Wang, "Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions," *Polymer Testing*, vol. 32, nº 5, pp. 918 - 926, 2013.
- [67] A. P. Silva, T. L. A. Montanheiro, L. S. Montagna, P. F. Andrade, N. Durán e A. P. Lemes, "Effect of carbon nanotubes on the biodegradability of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanocomposites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 136, nº 40, p. 48020, 2019.
- [68] A. P. Bonartsev, A. P. Boskhomodgiev, A. L. Iordanskii, G. A. Bonartseva, A. V. Rebrov, T. K. Makhina, V. L. Myshkina, S. A. Yakovlev, E. A. Filatova, E. A. Ivanov, D. V. Bagrov e G. E. Zaikov, "Hydrolytic degradation of poly (3-hydroxybutyrate), polylactide and their derivatives: kinetics, crystallinity, and surface morphology," *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 556, nº 1, pp. 288 - 300, 2012.
- [69] S. Muniyasamy, O. Ofosu, M. J. John e R. D. Anandjiwala, "Mineralization of Poly (lactic acid)(PLA), Poly (3-hydroxybutyrate-co-valerate)(PHBV) and

- PLA/PHBV Blend in Compost and Soil Environments,” *Journal of Renewable Materials*, vol. 4, nº 2, pp. 133 - 145, 2016.
- [70] Y. Weng, L. Wang, M. Zhang, X. Wang e Y. Wnag, “Biodegradation behavior of P (3HB, 4HB)/PLA blends in real soil environments,” *Polymer Testing*, vol. 32, nº 1, pp. 60 - 70, 2013.
- [71] R. Yadav, M. Tirumali, X. Wang, M. Naebe e B. Kandasubramanian, “Polymer composite for antistatic application in aerospace,” *Defence Technology*, vol. 16, pp. 107-118, 2020.
- [72] N. A. M. Radzuan, A. B. Sulong e J. Sahari, “A review of electrical conductivity models for conductive polymer composite,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 9262-9273, 2017.
- [73] R. B. Rosner, “Conductive Materials for ESD Applications: An Overview,” *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, vol. 1, nº 1, pp. 9-16, 2001.
- [74] L. d. S. Vieira, E. G. R. dos Anjos, G. E. A. Verginio, I. C. Oyama, N. F. Braga, T. F. da Silva, L. S. Montagna e F. R. Passador, “A review concerning the main factors that interfere in the electrical percolation threshold content of polymeric antistatic packaging with carbon fillers as antistatic agent,” *Nano Select*, vol. 3, nº 2, pp. 248-260, 2022.
- [75] R. Yadav, M. Tirumali, X. Wang, M. Naebe e B. Kandasubramanian, “Polymer composite for antistatic application in aerospace,” *Defence Technology*, vol. 16, nº 1, pp. 107 - 118, 2020.
- [76] A. K. T. Assis, Os Fundamentos Experimentais e Históricos da Eletricidade, vol. 2, Montreal: Apeiron, 2010.
- [77] M. N. O. Sadiku e C. M. Akujobi, “Electrostatic discharge (ESD),” *IEEE potentials*, vol. 23, nº 5, pp. 39-41, 2004.

- [78] T. F. Silva, F. Menezes, L. S. Montagna, A. P. Lemes e F. R. Passador, "Preparation and characterization of antistatic packaging for electronic components based on poly(lactic acid)/carbon black composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 136, nº 13, p. 47273, 2019.
- [79] S. Gupta e N.-H. Tai, "Carbon materials and their composites for electromagnetic interference shielding effectiveness in X-band," *Carbon*, vol. 152, pp. 159-187, 2019.
- [80] D. Markham, "Shielding: quantifying the shielding requirements for portable electronic design and providing new solutions by using a combination of materials and design," *Materials and Design*, vol. 21, pp. 45-50, 2000.
- [81] R. Faez, M. C. Rezende, I. M. Martin e M.-A. de Paoli, "Polímeros Condutores Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiações Eletromagnéticas," *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 10, nº 3, pp. 130-137, 2000.
- [82] M. Jaroszewski, S. Thomas e A. V. Rane, Eds., *Advanced Materials for Electromagnetic Shielding: fundamentals, properties, and applications*, Wiley, 2018.
- [83] T. F. Silva, F. Menezes, L. S. Montagna, A. P. Lemes e F. R. Passador, "Synergistic effect of adding lignin and carbon black in poly(lactic acid)," *Polímeros*, vol. 30, nº 1, p. e2020002, 2020.
- [84] J. Jeddi, A. A. Katbab e M. Mehranvari, "Investigation of Microstructure, Electrical Behavior, and EMI Shielding Effectiveness of Silicone Rubber/Carbon Black/Nanographite Hybrid Composites," *Polymer Composites*, vol. 40, nº 10, pp. 4056-4066, 2019.
- [85] U. Szeluga, S. Pusz, B. Kumanek, K. Olszowska, S. Czajkowska, J. Myalski, J. Kubacki, B. Trzebicka e A. F. Borowski, "Influence of unique structure of glassy carbon on morphology and properties of its epoxy-based binary

- composites and hybrid composites with carbon nanotubes,” *Composites Science and Technology*, vol. 134, pp. 72 - 80, 2016.
- [86] M. S. Santos, L. S. Montagna, M. C. Rezende e F. R. Passador, “A new use for glassy carbon: Development of LDPE/glassy carbon composites for antistatic packaging applications,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 136, nº 11, p. 47204, 2019.
- [87] I. C. Oyama, G. P. M. Souza, M. C. Rezende, L. S. Montagna e F. R. Passador, “A new eco-friendly green composite for antistatic packaging: Green low-density polyethylene/glassy carbon,” *Polymer Composites*, vol. 41, nº 7, pp. 2744 - 2752, 2020.
- [88] J. Z. Liang e Q. Q. Yang, “Mechanical properties of carbon black-filled high-density polyethylene antistatic composites,” *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 28, nº 3, pp. 295 - 304, 2008.
- [89] A. P. Lemes, T. L. A. Montanheiro, F. R. Passador e N. Durán, “Nanocomposites of Polyhydroxyalkanoates Reinforced with Carbon Nanotubes: Chemical and Biological Properties,” em *Eco-friendly Polymer Nanocomposites*, SpringerLink, 2015, pp. 79-108.
- [90] M. Zhang, C. Zhang, Z. Du, H. Li e W. Zou, “Preparation of antistatic polystyrene superfine powder with polystyrene modified carbon nanotubes as antistatic agent,” *Composites Science and Technology*, vol. 138, pp. 1 - 7, 2017.
- [91] H. Cruz e Y. Son, “Effect of aspect ratio on electrical, rheological and glass transition properties of PC/MWCNT nanocomposites,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 18, nº 2, pp. 943 - 950, 2018.
- [92] N. F. Braga, A. M. LaChance, B. Liu, L. Sun e F. R. Passador, “Influence of compatibilizer and carbon nanotubes on mechanical, electrical, and barrier

properties of PTT/ABS blends,” *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, vol. 2, nº 3, pp. 121 - 125, 2019.

- [93] L. S. Vieira, L. S. Montagna, J. Marini e F. R. Passador, “. Influence of particle size and glassy carbon content on the thermal, mechanical, and electrical properties of PHBV/ glassy carbon composites,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 138, nº 4, p. 49740, 2021.
- [94] L. F. Miranda, A. H. Munhoz Jr, T. J. Masson, L. G. A. Silva e K. Friehe, “Characterization of antistatic packaging based on PET/rGO,” *Characterization of Minerals, Metals, and Materials*, pp. 523 - 535, 2019.
- [95] F. J. Okparaocha, A. R. Ipeaiyeda, M. E. Makhatha e S. O. Alayande, “Morphology and functional properties of electrospun expanded polystyrene (EPS)/reduced graphene oxide (RGO) nanofiber composite,” *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, vol. 27, nº 12, pp. 939 - 946, 2019.
- [96] M. S. Mohammadnia, E. M. Khosrowshahi, E. Naghian, A. H. Keihan, E. Sohoul, M. E. Plonska-Brzezinska, Ali-Sobhani-Nasab, M. Rahimi-Nasrabadi e F. Ahmadi, “Application of carbon nanooxide-NiMoO₄-MnWO₄ nanocomposite for modification of glassy carbon electrode: Electrochemical determination of ascorbic acid,” *Microchemical Journal*, vol. 159, p. 105470, 2020.
- [97] I. Sebarchievici, B. O. Tăranu, M. Birdeanu, S. F. Rus e E. Fagadar-Cosma, “Electrocatalytic behaviour and application of manganese porphyrin/gold nanoparticle-surface modified glassy carbon electrodes,” *Applied Surface Science*, vol. 390, pp. 131 - 140, 2016.
- [98] G. M. Jenkins e K. Kawamura, “Structure of glassy carbon,” *Nature*, pp. 175-176, 1971.
- [99] E. G. R. dos Anjos, G. F. d. M. Morgado, L. d. S. Vieira, G. P. M. de Souza, M. F. R. L. de Souza, I. A. Nogueira, L. D. A. Rodrigues, Y. N. Wearn e F. R.

Passador, "Processing and characterization of polypropylene (PP)/ethylene–vinyl acetate (EVA) blend-based glassy carbon (GC) composites," *SN Applied Sciences*, vol. 2, nº 8, pp. 1-12, 2020.

- [10 J. E. D. Vieira Segundo e E. O. Vilar, "Grafeno: uma revisão sobre
0] propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos," *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, vol. 11, nº 2, pp. 54 - 57, 2016.
- [10 A. P. Kauling, A. T. Seefeldt, D. P. Pisoni, R. C. Pradeep, R. Bentini, R. V. B.
1] Oliveira, K. S. Novoselov e A. H. Castro Neto, "The worldwide graphene flake production," *Advanced Materials*, vol. 30, nº 44, p. 1803784, 2018.
- [10 D. Chen, L. Tang e J. Li, "Graphene-based materials in electrochemistry,"
2] *Chemical Society Reviews*, vol. 39, pp. 3157-3180, 2010.
- [10 V. B. Mohan, K. Lau, D. Hui e D. Bhattacharyya, "Graphene-based materials
3] and their composites: A review on production, applications and product limitations," *Composites Part B: Engineering*, vol. 142, pp. 200 - 220, 2018.
- [10 A. Kovtun, E. Treossi, N. Mirotta, A. Scidà, A. Liscio, M. Christian, F. Valorosi,
4] A. Boschi, R. J. Young e C. Galiotis, "Benchmarking of graphene-based materials: real commercial products versus ideal graphene," *2D Materials*, vol. 6, nº 2, p. 025006, 2019.
- [10 R. N. Gomes, I. Borges, A. T. Pereira, A. F. Maia, M. Pestana, F. D. Magalhães,
5] A. M. Pinto e I. C. Gonçalves, "Antimicrobial graphene nanoplatelets coatings for silicone catheters," *Carbon*, vol. 139, pp. 635-647, 2018.
- [10 "ISO/TS 80004-13:2017 Nanotechnologies - Vocabulary - Part 13: Graphene
6] and related two-dimensional (2D) materials," 2017, p. 7.

- [10 P. Cataldi, A. Athanassiou e I. S. Bayer, "Graphene Nanoplatelets-Based
7] Advanced Materials and Recent Progress in Sustainable Applications," *Applied Science*, vol. 8, p. 1438, 2018.
- [10 S. M. Jaseem e N. A. Ali, "Antistatic Packaging of Plasticized Biodegradable
8] Polylactic Acid / Graphene Nanocomposites," *Pakistan Journal of Biotechnology*, vol. 16, n° 2, pp. 81 - 90, 2019.
- [10 H. Wang, G. Xie, M. Fang, Z. Ying, Y. Tong e Y. Zeng, "Electrical and
9] mechanical properties of antistatic PVC films containing multi-layer graphene," *Composites Part B: Engineering*, vol. 79, pp. 444 - 450, 2015.
- [11 E. L. Papadopoulou, P. Basnett, U. C. Paul, S. Marras, L. Ceseracciu, I. Roy e
0] A. Athanassiou, "Green composites of poly(3-hydroxybutyrate) containing graphene nanoplatelets with desirable electrical conductivity and oxygen barrier properties," *ACS Omega*, vol. 4, n° 22, pp. 19746 - 19755, 2019.
- [11 Y.-S. Jun, J. G. Um, G. Jiang, G. Lui e A. Yu, "Ultra-large sized graphene nano-
1] platelets (GnPs) incorporated polypropylene (PP)/GnPs composites engineered by melt compounding and its thermal, mechanical, and electrical properties," *Composites Part B: Engineering*, vol. 133, pp. 218-225, 2018.
- [11 Q. Wang, T. Wang, J. Wang, W. Guo, Z. Qian e T. Wei, "Preparation of
2] antistatic high-density polyethylene composites based on synergistic effect of graphene nanoplatelets and multi-walled carbon nanotubes," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 29, n° 1, pp. 407 - 416, 2018.
- [11 S. Mondal e D. Khastgir, "Elastomer reinforcement by graphene nanoplatelets
3] and synergistic improvements of electrical and mechanical properties of composites by hybrid nano fillers of graphene-carbon black & graphene-MWCNT," *Composites: Part A*, vol. 102, pp. 154-165, 2017.

- [11 L. Yue, G. Pircheraghi, S. A. Monemian e I. Manas-Zloczower, “Epoxy
4] composites with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets – Dispersion and synergy effects,” *Carbon*, vol. 78, pp. 268-278, 2014.
- [11 Y.-j. Xiao, W.-y. Wang, X.-j. Chen, T. Lin, Y.-t. Zhang, J.-h. Yang, Y. Wang e
5] Z.-w. Zhou, “Hybrid network structure and thermal conductive properties in poly(vinylidene fluoride) composites based on carbon nanotubes and graphene nanoplatelets,” *Composites: Part A*, vol. 90, pp. 614-625, 2016.
- [11 L. Vovchenko, L. Matzui, V. Oliynyk, V. Launets, Y. Mamunya e O.
6] Maruzhenko, “Nanocarbon/polyethylene composites with segregated conductive network for electromagnetic interference shielding,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 672, nº 1, 2018.
- [11 M. Shafiei, I. Ghasemi, S. Gomari, A. Abedini e R. Jamjah, “Positive
7] Temperature Coefficient and Electrical Conductivity Investigation of Hybrid Nanocomposites Based on High-Density Polyethylene/Graphene Nanoplatelets/Carbon Black,” *physica status solidi (a)*, vol. 218, nº 20, p. 2100361, 2021.
- [11 J. G. Um, Y.-S. Jun, A. Elkamel e A. Yu, “Engineering investigation for the size
8] effect of graphene oxide derived from graphene nanoplatelets in polyurethane composites,” *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 98, pp. 1084-1096, 2019.
- [11 S. S. Pinto, J. P. B. Machado, N. A. S. Gomes e M. C. Rezende, “The influence
9] of morphology, structure, and weight fraction of magnetic additives on the electromagnetic characteristics of composites,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 484, pp. 126 - 138, 2019.
- [12 “Interpretação de dados microbiológicos,” ANVISA, 2008. [Online]. Available:
0] https://www.anvisa.gov.br/servicosade/controlere/rede_rm/cursos/atm_racional/modulo2/metodos1.htm. [Acesso em Agosto 2022].

- [12 L.-C. Tang, Y.-J. Wan, D. Yan, Y.-B. Pei, L. Zhao, Y.-B. Li, L.-B. Wu, J.-X. Jiang
1] e G.-Q. Lai, "The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of
graphene/epoxy composites," *Carbon*, vol. 60, pp. 16-27, 2013.
- [12 K. Mukhopadhyay e M. Sharon, "Glassy carbon from camphor - a natural
2] source," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 49, pp. 105-109, 1997.
- [12 T. Noda e M. Inagaki, "The Structure of Glassy Carbon," *Nature*, vol. 37, nº 10,
3] pp. 1534-1538, 1964.
- [12 M. Keramati, I. Ghasemi, M. Karrabi, H. Azizi e M. Sabzi, "Incorporation of
4] Surface Modified Graphene Nanoplatelets for Development of Shape Memory
PLA Nanocomposite," *Fibers and Polymers*, vol. 17, nº 7, pp. 1062-1068, 2016.
- [12 N. Bagotia, V. Choudhary e D. K. Sharma, "Synergistic effect of
5] graphene/multiwalled carbon nanotube hybrid fillers on mechanical, electrical
and EMI shielding properties of polycarbonate/ethylene methyl acrylate
nanocomposites," *Composites Part B: Engineering*, vol. 159, pp. 378-388,
2018.
- [12 S. Chandrasekaran, C. Seidel e K. Schulte, "Preparation and characterization
6] of graphite nano-platelet (GNP)/epoxy nano-composite: Mechanical, electrical
and thermal properties," *European Polymer Journal*, vol. 49, nº 12, pp. 3878-
3888, 2013.
- [12 A. Bianco, H.-M. Cheng, T. Enoki, Y. Gogotsi, R. H. Hurt, N. Koratkar, T.
7] Kyotani, M. Monthieux, C. R. Park, J. M. D. Tascon e J. Zhang, "All in the
graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon
materials," *Carbon*, pp. 1-6, 2013.
- [12 R. M. R. Wellen e M. S. Rabello, "Redução da Velocidade de Cristalização a
8] Frio do PET na Presença de Poliestireno," *Polímeros*, vol. 17, pp. 113-122,
2007.

- [12 R. H. Pour, A. Hassan, M. Soheilmoghaddam e H. C. Bidsorkhi, "Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Graphene Reinforced Polycarbonate/Acrylonitrile Butadiene Styrene Nanocomposites," *Polymer Composites*, vol. 37, n° 6, pp. 1633-1640, 2016.
- [13 S. Daneshpayeh, F. A. Ghasemihttps e I. Ghasemi, "Experimental investigation on mechanical properties of nanocomposites based on poly lactic acid/ polyolefin elastomer nanocomposites based on poly lactic acid/ polyolefin elastomer nanoplatelets," *SAGE journals*, vol. 47, pp. 777-780, 2022.
- [13 B. Suresha, G. Hemanth, R. Hemanth e N. P. Lalla, "Role of graphene nanoplatelets and carbon fiber on mechanical properties of PA66/thermoplastic copolyester elastomer composites," *Materials Research Express*, vol. 7, n° 1, p. 015325, 2020.
- [13 A. Bianco, M. Calderone e I. Cacciotti, "Electrospun PHBV/PEO co-solution blends: Microstructure, thermal and mechanical properties," *Materials Science and Engineering C*, vol. 33, pp. 1067-1077, 2013.
- [13 G. Spinelli, P. Lamberti, V. Tucci, R. Ivanova, S. Tabakova, E. Ivanov, R. Kotsilkova, S. Cimmino, . R. D. Maio e C. Silvestre, "Rheological and electrical behaviour of nanocarbon/poly(lactic) acid for 3D printing applications," *Composites Part B: Engineering*, vol. 167, pp. 467-476, 2019.
- [13 E. Ivanov, R. Kotsilkova, H. Xia, Y. Chen, R. K. Donato, K. Donato, A. P. Godoy, R. D. Maio, C. Silvestre, S. Cimmino e V. Angelov, "PLA/Graphene/MWCNT Composites with Improved Electrical and Thermal Properties Suitable for FDM 3D Printing Applications," *Applied Sciences*, vol. 9, n° 6, p. 1209, 2019.
- [13 A. S. Hoang, "Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding characteristics of multiwalled carbon nanotube filled polyurethane composite films," *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 2, n° 2, p. 025007, 2011.

- [13 R. Scaffaro, L. Botta, A. Maio e G. Gallo, “PLA graphene nanoplatelets
6] nanocomposites: Physical properties and release kinetics of an antimicrobial agent,” *Composites Part B*, vol. 107, pp. 138-146, 2017.
- [13 A. V. Singhal, D. Malwal, S. Thiyagarajan e I. Lahiri, “Antimicrobial and
7] antibiofilm activity of GNP-Tannic Acid-Ag nanocomposite and their epoxy-based coatings,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 159, p. 106421, 2021.
- [13 C. M. Santos, J. Mangadlao, F. Ahmed, A. Leon, R. C. Advincula e D. F.
8] Rodrigues, “Graphene nanocomposite for biomedical applications: fabrication, antimicrobial and cytotoxic investigations,” *Nanotechnology*, vol. 23, p. 395101, 2012.
- [13 A. Bhattacharjee, T. Ghosh e A. Datta, “Green synthesis and characterisation
9] of antioxidant-tagged gold nanoparticle (X-GNP) and studies on its potent antimicrobial activity,” *Journal of Experimental Nanoscience*, vol. 13, nº 1, pp. 50-61, 2018.
- [14 I. Rago, A. Bregnocchi, E. Zanni, A. G. D’Aloia, F. De Angelis, M. Bossu, G. De
0] Bellis, A. Polimeni, D. Uccelletti e M. S. Sarto, “Antimicrobial Activity of Graphene Nanoplatelets Against Streptococcus Mutans,” *Proceedings of the 15th IEEE International Conference on Nanotechnology*, pp. 9-12, 2015.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES)- Código de Financiamento 001.