



NANOCOMPÓSITO DE POLI(ADIPATO-COTEREFALATO DE BUTILENO) E GRAFENO PARA APLICAÇÃO COMO EMBALAGEM BIODEGRADÁVEL

**Arthur Morgado Bruno
Bruno Passos Costa**

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Marcos Lopes Dias, D.Sc.

Lys Sirelli, D.Sc.

Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, D.Sc.

Fevereiro de 2019

NANOCOMPÓSITO DE POLI(ADIPATO-CO-TEREFTALATO DE BUTILENO) E GRAFENO PARA APLICAÇÃO COMO EMBALAGEM BIODEGRADÁVEL

Arthur Morgado Bruno
Bruno Passos Costa

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Engenharia Química.

Aprovado por:

Adriana dos Anjos Silva, D. Sc.
(EQ/UFRJ)

Vinícius de Oliveira Aguiar, M.Sc.
(IMA/UFRJ)

Viviane Alves Escócio, D. Sc.
(IMA/UFRJ)

Orientado por:

Marcos Lopes Dias, D.Sc.

Lys Sirelli, D.Sc.

Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Fevereiro de 2019

Bruno, Arthur Morgado; Costa, Bruno Passos.

Nanocompósito de Poli(adipato-co-tereftalato de butileno) e Grafeno para Aplicação como Embalagem Biodegradável / Arthur Morgado Bruno e Bruno Passos Costa. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2019.

xi, 62 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2019.

Orientadores: Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães; Marcos Lopes Dias; Lys Sirelli.

1. Nanocompósito. 2. PBAT. 3. Grafeno. 4. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ). 5.

Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães; Marcos Lopes Dias; Lys Sirelli. I.

Título. Nanocompósito de Poli(adipato-co-tereftalato de butileno) e Grafeno para Aplicação como Embalagem Biodegradável.

Citação

“É tetra!”
Galvão Bueno

AGRADECIMENTOS

A Deus por nossas vidas, família e amigos.

Aos nossos pais: Bruno e Virginia, Sérgio e Di, pelo amor, carinho, apoio e suporte incondicionais dados.

A Camylla Muniz pela ajuda em todos os momentos. Principalmente pela revisão do texto deste trabalho.

Aos nossos orientadores, Prof. Marcos Lopes, Lys Sirelli e Prof. Maria José, por todo o auxílio prestado.

Aos amigos Júlio, Alan, Lucas, Vinícius, Clara, Juliana, Mariana e Prof. Regina pelo conhecimento transmitido.

Ao Instituto de Macromoléculas – Professora Eloísa Mano (IMA-UFRJ) pela estrutura laboratorial que permitiu o desenvolvimento deste estudo.

Ao laboratório da COPPE/UFRJ pela análise de MEV realizada.

Aos nossos amigos de faculdade pelo convívio durante toda a graduação.

A nossa parceria.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de bacharel em Engenharia Química.

NANOCOMPÓSITO DE POLI (ADIPATO-CO-TEREFTALATO DE BUTILENO) E GRAFENO PARA APLICAÇÃO COMO EMBALAGEM BIODEGRADÁVEL

Arthur Morgado Bruno
Bruno Passos Costa

Janeiro, 2019

Orientadores: Prof. Marcos Lopes Dias, D.Sc.
Lys Sirelli, D.Sc.
Prof. Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, D.Sc

O mercado de embalagens tem se mostrado cada vez mais preocupado com a questão ambiental. A principal matéria prima utilizada atualmente, o PET (poli(tereftalato de etileno)), não possui características de biodegradabilidade, representando um agente nocivo para o planeta. Assim, a busca da sua substituição por matérias primas com essa característica vem crescendo. Uma alternativa que surgiu há poucos anos, é a utilização de um poliéster aromático denominado PBAT (poli(adipato-co-tereftalato de butileno)). Porém, suas propriedades de barreira à gases e mecânica não contribuem suficientemente para esta finalidade, sendo necessária a adição de uma carga à matriz polimérica. O grafeno, uma das nanoestruturas com maior foco de estudo atualmente, é conhecido por conferir excelentes propriedades em polímeros. O presente estudo buscou investigar a contribuição das nanoplaquetas de grafeno (NPG), ~1-2 μm , ao PBAT. Para tal, foi feito um processamento em extrusora com reciclo, a 145 °C, 100 rpm e concentrações 0; 0,2; 0,5; 1; 2; 5 % p/p de NPG/PBAT. Posteriormente, foram preparados filmes em prensa hidráulica. Estes foram caracterizados por técnicas como: FT-IR, GPC, TGA, DSC, DRX e ensaio de tração. Pôde-se concluir que a técnica de extrusão não permitiu um bom cisalhamento do NPG, promovendo a formação de microcompósito ao invés de nanocompósitos. O Modulo de Young da maior concentração aumentou cerca de 33 %, houve um aumento da temperatura de cristalização de aproximadamente 9 °C e também uma leve diminuição da estabilidade térmica.

SUMÁRIO

1. Introdução	12
2. Objetivos	15
2.1. Gerais	15
2.2. Específicos.....	15
3. Revisão bibliográfica	16
3.1. Embalagem.....	16
3.2. Embalagens biodegradáveis	17
3.3. PBAT	19
3.4. Nanotecnologia	20
3.5. Nanocompósitos	21
3.6. Carbono	22
3.7. Grafeno.....	24
3.8. Compósito PBAT/cargas de Grafeno	25
4. Metodologia Experimental.....	27
4.1. Materiais	28
4.1.1. PBAT	28
4.1.2. Grafeno (NPG).....	29
4.2. Preparação dos nanocompósitos	30
4.2.1. Mistura por extrusão	30
4.2.2. Preparação dos filmes	31
4.3. Caracterização dos materiais e dos filmes	31
4.3.1. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	31
4.3.2. Propriedades Térmicas	32
4.3.2.1. Análise Termogravimétrica (TGA).....	32
4.3.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	33
4.3.3. Difração de Raios-X (DRX)	34
4.3.4. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	34
4.3.5. Ensaio de Tração.....	36
4.3.6. Microscopia Óptica.....	38
4.3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	38
5. Resultados e Discussão	40
5.1. FT-IR.....	40
5.2. TGA	42
5.3. DSC	43

5.4.	GPC	48
5.5.	Ensaio de Tração	49
5.6.	Difração de Raios X	51
5.7.	Microscopia óptica	53
5.8.	MEV	54
6.	Conclusões	57
7.	Sugestões	58
8.	Referências	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema do mecanismo geral da degradação hidrolítica polimérica catalisada por enzimas. (Mueller, 2006). _____	18
Figura 2. Classificação dos polímeros biodegradáveis. (Bordes et al., 2009). _____	19
Figura 3. Molécula de PBAT. (KIJCHAVENGKUL et al., 2010). _____	19
Figura 4. Representação esquemática de diferentes alótropos do carbono: a) grafite; b) diamante; c)fulereno; d) nanotubo de carbono parede simples; e) nanotubo de carbono de parede múltipla; f) grafeno (ZARBIN et al., 2013). _____	23
Figura 5. Diagrama de blocos com a esquematização geral do trabalho. _____	27
Figura 6. PBAT + Nanoplaquetas de Grafeno (NPG). _____	30
Figura 7. Imagem da Mini-Extrusora Haake modelo Minilab II. _____	30
Figura 8. Imagem da prensa hidráulica. _____	31
Figura 9. Imagem do equipamento de FT-IR. _____	32
Figura 10. Imagem do equipamento de TGA. _____	32
Figura 11. Imagem do equipamento de DSC. _____	33
Figura 12. Imagem do equipamento de DRX. _____	34
Figura 13. Imagem do equipamento de GPC. _____	35
Figura 14. Curva de calibração do GPC. _____	36
Figura 15. Imagem do Dinamômetro EMIC. _____	37
Figura 16. Imagem do Microscópio Óptico, modelo BX50. _____	38
Figura 17. Imagem do microscópio eletrônico de varredura TESCAN, modelo VEGA3. ____	39
Figura 18. Espectro de FT-IR do PBAT. _____	40
Figura 19. Representação da molécula de PBAT. _____	40
Figura 20. Sobreposição dos espectros de FT-IR das amostras. _____	42
Figura 21. Sobreposição dos termogramas. _____	42
Figura 22. Curvas do DSC do NPG puro. _____	43
Figura 23. Curvas de DSC do PBAT puro. _____	44
Figura 24. Curvas de DSC do NPG/PBAT 0,2% p/p. _____	44
Figura 25. Curvas de DSC do NPG/PBAT 0,5% p/p. _____	45
Figura 26. Curvas de DSC do NPG/PBAT 1% p/p. _____	45
Figura 27. Curvas de DSC do NPG/PBAT 2% p/p. _____	46
Figura 28. Curvas de DSC do NPG/PBAT 5% p/p. _____	46
Figura 29. Imagens sequenciais do ensaio de tração (A à D). _____	49
Figura 30. Curvas de tensão-deformação típicas com o aspecto do corpo de prova (https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/polymers/stress-strain.php). _____	50
Figura 31. Sobreposição das curvas de Tensão-Deformação dos filmes. _____	50
Figura 32. Difratoograma do NPG. _____	52
Figura 33. Difratoograma do PBAT puro. _____	52
Figura 34. Difratoogramas dos filmes de PBAT puro e de NPG/PBAT (0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0% p/p). _____	53
Figura 35. Imagens de microscopia óptica dos filmes de NPG/PBAT, com aumento de 100 vezes. _____	54
Figura 36. MEV do NPG com aumento de A) 5000 vezes e B) 15000 vezes. _____	55
Figura 37. Imagens de MEV com aumento de 5000x dos filmes de nanocompósitos de NPG/PBAT A) Puro B) 0,2% C) 0,5% D) 1% E) 2% F) 5% (p/p). _____	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades PBAT comercial (Ecoflex® F Blend C1200 - BASF).	28
Tabela 2. Propriedades para um filme de PBAT comercial (Ecoflex® F Blend C1200 - BASF) soprado, de 50 µm (Product Information - BASF).	29
Tabela 3. Propriedades das Nanoplaquetas de Grafeno (NPG) comercial (Product Information - Cheaptubes).	29
Tabela 4. Caracterização das bandas principais do espectro de FT-IR do PBAT.	41
Tabela 5. T_{onset} e $T_{máx}$ para diferentes concentrações de NPG (0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0%) em PBAT.	43
Tabela 6. Temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m), temperatura de cristalização (T_c), entalpia de cristalização (ΔH_c) e cristalinidade (χ_m) para os nanocompósitos de NPG/PBAT (0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 % p/p).47	47
Tabela 7. Peso molecular numérico médio (M_n), Peso molecular ponderal médio (M_w) e Polidispersão (M_w/M_n) para os nanocompósitos de NPG/PBAT (0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 % p/p).	48
Tabela 8. Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração.....	51

LISTA DE SIGLAS

ASTM – American Society for Testing and Materials
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
FT-IR – Infravermelho com Transformada de Fourier
GPC – Cromatografia de Permeação em Gel
NPG – nanoplaqueta de grafeno
PBAT – poli(adipato-co-tereftalato de butileno)
PET – poli(tereftalato de etileno)
TGA – Análise Termogravimétrica
DRX – Difração de Raios X
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
PP – polipropileno
PE – polietileno
PHA – polihidroxicanoatos
PLA – poli(ácido láctico)
PCL – policaprolactona
NTC – nanotubos de carbono
IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada
PA – poliamida
ATR – Reflectância Total Atenuada
GONS – nanofolhas de óxido de grafeno
DMF – dimetilformamida
T_g – temperatura de transição vítrea
T_m – temperatura de fusão
T_c – temperatura de cristalização
M_n – Peso molecular numérico médio
M_w - Peso molecular ponderal médio
χ_m – grau de cristalinidade (fusão)
ΔH - entalpia

1. Introdução

A produção mundial de plásticos constitui um mercado grande e em constante crescimento. Segundo estudo da associação “*Plastics Europe*” (2016), entre 1950 e 2015, 8,3 bilhões de toneladas de plásticos virgens foram produzidos globalmente, sendo cerca de metade desse valor apenas nos últimos 13 anos. O PET (poli(tereftalato de etileno)) é um dos plásticos predominantes dentro deste mercado, correspondendo, junto ao PE (polietileno) e PP (polipropileno), a aproximadamente 42% de todos os plásticos não fibrosos usados para embalagens, que é o maior setor de consumo (GEYER et al., 2017).

O PET é comumente usado para garrafas de bebidas, embalagem de alimentos, entre outros, porque dentre os polímeros disponíveis é o que possui maior resistência, tanto química quanto mecânica, além de alta impermeabilidade a gases e odores, e também brilho e transparência. No entanto, devido à sua estabilidade, o PET é altamente resistente à biodegradação, sendo um problema ambiental significativo devido à quantidade de PET produzido, vendido e descartado diariamente. Estima-se que 30% da produção mundial de PET é destinada para garrafas plásticas e apenas de 15% a 35% acabam sendo recicladas; o restante geralmente termina em aterros ou como lixo, com destinação incorreta. Isso tem estimulado a pesquisa em polímeros com funcionalidades semelhantes à do PET, mas que são biodegradáveis (Wise Geek, 2018).

Polímeros biodegradáveis são aqueles que são degradados mais facilmente por microrganismos e, portanto, podem ser consumidos em um menor tempo, semanas ou meses sob condições favoráveis. Para serem considerados como material ideal, estes polímeros devem ser baratos, renováveis, fáceis de produzir e ecológicos, além de resistentes o suficiente para serem funcionais, lidando com a tensão de serem colocados sob pressão e flexíveis para que sejam facilmente moldados. Porém, não existem polímeros que forneçam perfeitamente todos esses recursos. Com este impasse, pesquisadores voltaram suas atenções para os copolímeros, que são combinações de polímeros que possuem propriedades químicas e mecânicas que se complementam. E assim surgiu um potencial copolímero biodegradável denominado PBAT [Poli(adipato-co-tereftalato de butileno)] (BRITO et al., 2011).

O PBAT é um copolímero de estrutura aleatória, obtido por síntese a partir de derivados do petróleo. É geralmente comercializado como uma alternativa totalmente biodegradável ao polietileno de baixa densidade, possuindo muitas propriedades semelhantes, incluindo flexibilidade, resistência e resiliência, permitindo que ele seja usado para muitos usos similares, como sacolas plásticas e embalagens. As aplicações específicas que são destacadas pelos fabricantes incluem embalagens adesivas para alimentos e sacos plásticos compostáveis para jardinagem e uso agrícola ("Certified Compostable and Biodegradable Co-Polyester - ecoflex®" -BASF, 2018).

Atualmente, existe uma variedade de polímeros biodegradáveis disponíveis e com ampla utilização, resultado de um grande desenvolvimento obtido nos últimos anos com melhorias de propriedades mecânicas e físico-químicas. Porém, quando se observa as propriedades em geral e principalmente os custos desses materiais, é visto que essa evolução é pequena e ainda precisa crescer muito para que tenha competitividade direta em relação a maioria dos polímeros sintéticos utilizados em grande escala (VACCIOLI, 2015).

Buscando a viabilidade econômica, empresas, em parceria com a comunidade científica, vêm estudando a produção de compósitos pela incorporação de cargas nessas matrizes poliméricas biodegradáveis. Tais pesquisas têm a finalidade de proporcionar uma redução de custos, além da melhoria das propriedades mecânicas, gerando assim materiais mais interessantes e competitivos para utilização na indústria (VACCIOLI, 2015).

Dentro desse contexto, surgiu o interesse da utilização, como carga, de um dos materiais mais abordados na atualidade, o grafeno. Este consiste em um recém descoberto alótropo do carbono que representa o bloco de construção básico para as nanoestruturas de carbono como grafite, nanotubos e fulerenos, excluindo o diamante. As folhas desse material têm a capacidade de gerar diversas formas de carbono e graças a esta propriedade, o grafeno vem apresentando grande notoriedade no campo da engenharia de materiais, sendo utilizado como aditivo na indústria têxtil e cerâmica, na preparação de biossensores para diagnósticos, na formulação de materiais de diversos segmentos, e principalmente como carga reforçadora para polímeros. A formação de um compósito a partir do grafeno possibilita ganhos em

propriedades físicas e elétricas, além da impermeabilidade, que é de grande destaque para a área de embalagens de alimentos (MALDONADO, 2016).

Visando unir as melhores propriedades de ambos os materiais, promoveu-se a mistura de PBAT e grafeno. Essa união complementa características insuficientes do PBAT como: de barreira a gás (vapor da água, O₂ e CO₂), que são inferiores às de filmes feitos à partir de combustíveis fósseis tradicionais como polietileno, polipropileno, poliestireno e poli(cloreto de vinila), e baixa resistência mecânica. Além disso, seria possível obter um material que também é de fundamental importância para o meio ambiente devido a sua biodegradabilidade (REN et al., 2017).

2. Objetivos

2.1. Gerais

Buscando entender melhor a interação entre o poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) e o grafeno, este trabalho teve como objetivo principal avaliar a influência do grafeno nas propriedades deste polímero.

2.2. Específicos

- Preparar filmes de nanocompósitos de PBAT/grafeno em diferentes concentrações.
- Avaliar as propriedades dos nanocompósitos de acordo com ensaios de DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial), TGA (Análise Termogravimétrica), GPC (Cromatografia de Permeação em Gel), FT-IR (Infravermelho), Raios-X e Tração, variando a composição de grafeno na mistura.

3. Revisão bibliográfica

3.1. Embalagem

As embalagens possuem várias funções essenciais no que tange o sucesso dos produtos no mercado, levando informações sobre a marca e os constituintes ao consumidor. Também tem papel chave na proteção e condicionamento destes, conservando propriedades e aumentando a vida útil dos mesmos.

No ramo alimentício as embalagens, além do já mencionado anteriormente, agem retardando a deterioração dos produtos, conservando os nutrientes e garantindo a qualidade e segurança dos alimentos.

Uma embalagem adequada deve ser pensada para atingir todas as funções da logística: armazenamento, manuseio, movimentação dos itens e principalmente o transporte.

Marsh et al. (2007) classificam os níveis de proteção promovidos pelas embalagens em alimentos nas três principais classes de influências externas: a química, a física e a biológica.

A proteção química é necessária para que se diminua as influências do ambiente externo na composição do produto. Vidro e metal possuem intrinsecamente a característica de serem menos permeáveis a gases do que os plásticos, de maneira geral (MARSH et al., 2007).

No nível biológico, precisa-se de barreiras contra os principais agentes, evitando a contaminação por microorganismos, insetos, animais etc, evitando doenças e perda de qualidade do produto (MARSH et al., 2007).

A proteção física é necessária para evitar danos ocasionados por choques, quedas e vibrações durante o transporte e a distribuição. Vale ressaltar que muitas embalagens originalmente feitas de vidro têm sido gradativamente substituídas por materiais poliméricos, que são menos susceptíveis a esses danos (MARSH et al., 2007).

Dentro desse contexto, destaca-se a mudança das atuais garrafas de vidro por garrafas plásticas que possuem melhores desempenhos, menores custos e pesos proporcionalmente inferiores. Essa mudança se estende, inclusive, para o condicionamento de bebidas carbonatadas. Havendo então uma necessidade crescente de aperfeiçoamento nas propriedades desses materiais poliméricos,

tornando alguns materiais mais versáteis e competitivos no mercado. Essas características ideais incluem: barreira contra gases, resistência a materiais de limpeza, resistência ao calor e reciclabilidade (LANGE et al., 2003).

Existe uma crescente necessidade mercadológica de embalagens que atendam a novos requisitos, como facilidade de abertura e fechamento, materiais que resistam a micro-ondas e fervura de água, entre outras características. Para tal, os compostos precisam unir boas propriedades mecânicas, térmicas e ainda serem moldáveis a ponto de permitir novos designs e usos (LANGE et al., 2003).

Uma técnica utilizada para conferir boas propriedades à embalagem plástica final é a de co-injeção, onde mais de um material polimérico é utilizado em camadas. Porém essa é uma técnica cara, o que a inviabiliza quando se deseja redução de custos (LANGE et al., 2003).

Outra técnica alternativa para melhora de propriedades é a de formação de misturas onde as características dos constituintes são combinadas. Para otimizar as propriedades de barreira deve-se adicionar à matriz polimérica um material que causará um aumento no caminho efetivo de difusão, ou seja, aumentar a tortuosidade pelo qual o elemento difusor sofrerá. Esse material pode ser um outro polímero ou composto inorgânico, sendo que o grau de eficiência depende da morfologia da mistura. Incontáveis propriedades podem ser alteradas com a técnica mencionada acima (LANGE et al., 2003).

3.2. Embalagens biodegradáveis

Nos últimos anos, por questões ambientais e pela diminuição das fontes fósseis de matéria-prima, os biopolímeros vêm atraindo a atenção dos pesquisadores. Materiais oriundos de fontes alternativas, biodegradáveis ou ainda com baixa toxicidade estão ganhando o foco das pesquisas industriais e acadêmicas. No entanto os termoplásticos convencionais ainda são mais baratos de serem produzidos que a maioria dos biopolímeros, e ainda apresentam propriedades superiores aos seus concorrentes (BORDES et al., 2009) (OYAMA et al., 2010).

Lenz (1993) define a biodegradação como a degradação química promovida por reações bioquímicas, especialmente as catalisadas por enzimas produzidas por microrganismos sob condições aeróbias ou anaeróbias. Em se tratando de polímeros

essas reações podem ocorrer tanto por ataque aleatório ao longo da cadeia ou por ataque específico nas suas terminações.

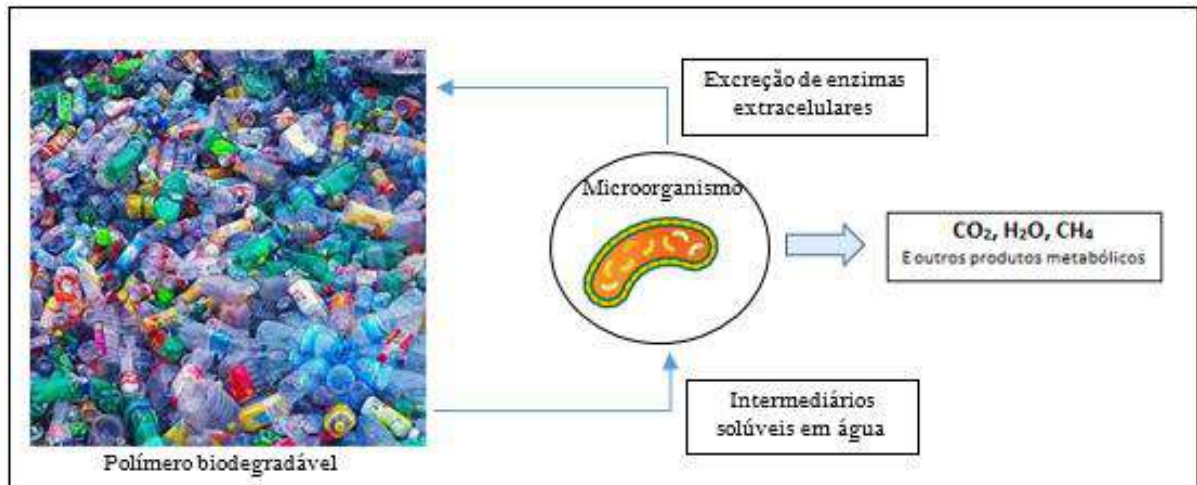


Figura 1. Esquema do mecanismo geral da degradação hidrolítica polimérica catalisada por enzimas. (Mueller, 2006).

Os polímeros biodegradáveis podem ser sintetizados quimicamente ou biossintetizados durante o desenvolvimento celular de alguns organismos.

Bordes et al. (2009) mostraram em seu trabalho quatro diferentes classificações para os polímeros biodegradáveis. São elas:

- a) Polímeros de biomassa, como os provenientes de fonte agrícola. Ex.: amido, celulose;
- b) Polímeros obtidos por produção microbiana. Ex.: polihidroxicanoatos (PHA);
- c) Polímeros quimicamente sintetizados utilizando monômeros obtidos de fonte agrícola. Ex.: poli(ácido lático) (PLA);
- d) Polímeros cujos monômeros são obtidos da síntese química e são provenientes de origem fóssil. Ex.: policaprolactona (PCL), poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT).

A seguir mostra-se uma representação ilustrativa dos polímeros biodegradáveis (Figura 2):

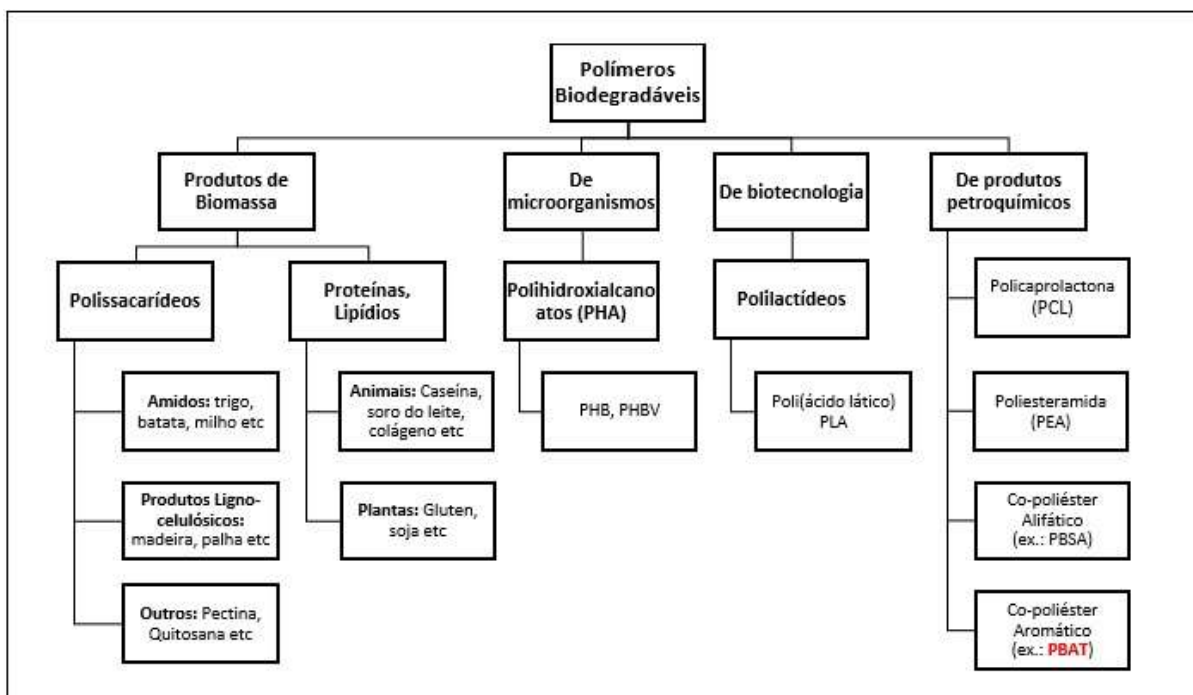


Figura 2. Classificação dos polímeros biodegradáveis. (Bordes et al., 2009).

3.3. PBAT

O poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) é um polímero flexível e possui um alto alongamento de ruptura. Tem bastante potencial no uso comercial devido à sua facilidade no processamento e suas propriedades mecânicas similares às do polietileno. Vem sendo usado principalmente na produção de filmes por sopro (Y.-X. WENG et al., 2013) (KIJCHAVENGKUL et al., 2010).

PBAT é um copoliéster alifático-aromático de ácido adípico, 1,4-butanodiol e ácido tereftálico (JIANG et al., 2006). É produzido por diferentes empresas, sob os nomes de ecoflex®, Wango®, Ecoworld®, Eastar Bio®, Origo-Bi®. Sua estrutura molecular pode ser vista na Figura 3 abaixo.

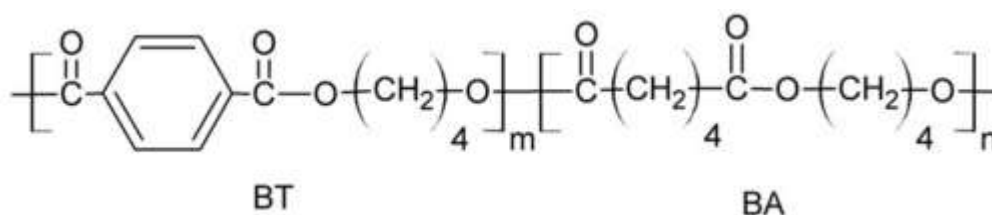


Figura 3. Molécula de PBAT. (KIJCHAVENGKUL et al., 2010).

Witt et al. (2001) avaliaram que o PBAT é totalmente biodegradável, quando exposto a culturas microbianas mistas, através dos limites estipulados pela norma ASTM 6002-96.

Kijchavengkul et al. (2010) estudaram a biodegradação do PBAT sob condições de compostagem e descobriram que esse comportamento foi principalmente causado por degradação microbiana e por hidrólise. Verificaram também, conforme observado na Figura 3, que a estrutura BA (seção flexível, composta por monômeros de ácido adípico e 1,4-butanodiol) foi mais suscetível à hidrólise que a estrutura BT (seção rígida, consistindo de monômeros de ácido tereftálico e 1,4-butanodiol), sendo que as taxas de biodegradação encontradas para a parte não-cristalina foram superiores às encontradas para a parte cristalina. O artigo também mostrou que o PBAT é certificado como compostável, segundo testes feitos pelo *Biodegradable Products Institute* (BPI) de acordo com as especificações da ASTM D6400.

Oyama (2010) também fez estudos sobre a biodegradabilidade do PBAT, onde este foi exposto à degradação enzimática à 55 °C e, após 22 dias, mais de 99% do copoliéster foi decomposto nos componentes diácidos e dióis do polímero. O autor concluiu então que não havia indicação de risco ambiental quando o PBAT foi introduzido em situação de compostagem.

3.4. Nanotecnologia

Desde as últimas décadas do século XX, uma nova área do conhecimento vem apresentando uma grande consolidação e um crescimento vertiginoso, promovendo uma revolução científica e tecnológica e pondo fim às barreiras entre disciplinas: a nanociência e nanotecnologia. Através deste novo conceito, descobriu-se que propriedades da matéria não estão somente relacionadas à sua composição e estrutura, mas também ao seu tamanho e formato. O comportamento de um material já conhecido em escala macroscópica se torna diferente do observado em tamanhos muito reduzidos, em escala nanométrica ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$); os efeitos quânticos tornam-se mais pronunciados, possuem novas propriedades e os elementos químicos exibem padrões distintos de reatividade. Diante deste conhecimento, novos materiais, com características distintas, começaram a ser sintetizados apenas pelo controle de

tamanho e forma a partir dos materiais já existentes, gerando um grande desenvolvimento e uma gama de oportunidades (ZARBIN et al., 2013).

A nanociência e nanotecnologia são áreas de extrema importância, caracterizadas por uma ampla interdisciplinaridade, na qual diferentes ramos cooperam entre si e compartilham suas experiências e conhecimentos. A química, física, biologia, matemática, engenharia, medicina, meio ambiente, entre outros, possibilitaram a compreensão dos fenômenos envolvidos e a geração de materiais com a mais ampla aplicabilidade nas atividades humanas, sendo utilizados nos campos da energia, meio ambiente, agricultura, bens de consumo, manufatura, têxtil, construção civil, transporte, eletrônica, tecnologia da informação, comunicação, saúde e medicina, cosméticos, entretenimento e lazer (ZARBIN et al., 2013).

De todos os materiais provenientes da nanociência e nanotecnologia, os mais destacados e estudados são os nanomateriais de carbono, dos quais os nanotubos de carbono (NTC), e mais recentemente o grafeno, são os mais representativos. Estes componentes nanoestruturados, devido a sua diversidade de formas e propriedades, tem tido uma ampla aplicabilidade no campo da Engenharia de Materiais, principalmente como aditivos de materiais poliméricos, cerâmicos e têxteis, além de marcadores fluorescentes e componentes eletrônicos (MALDONADO, 2016).

3.5. Nanocompósitos

Nanocompósitos são compósitos em que pelo menos um dos constituintes possui dimensão na escala nanométrica, geralmente em concentrações não maiores que 10 %(p/p) (CAMARGO, 2009). Essa tecnologia foi desenvolvida inicialmente pela Toyota na década de 1980 para aplicações automotivas, mas vem sendo estudada nos últimos anos para outros usos, como o de embalagens (LANGE et al., 2003).

É necessário que ocorra uma boa interação entre o componente nanométrico e a matriz polimérica e ainda deve ocorrer uma dispersão adequada entre essas partículas para que haja uma melhora considerável nas propriedades finais do nanocompósito (Bordes, 2009). Geralmente ocorrem combinações de propriedades que não são encontradas em compósitos convencionais (CAMARGO et al., 2009).

De acordo com Bordes (2009), os componentes nanométricos podem ser classificados de acordo com sua morfologia, como: estratificados (ex.: argilas);

esféricas (ex.: sílica); ou ainda aciculares (ex.: nanotubos de carbono) e sua geometria pode afetar diretamente as propriedades dos materiais finais.

A utilização de partículas pequenas, geralmente de 100-1000 nm por 1 nm de tamanho, a baixas concentrações, em muitos casos mantém o material final com algum grau de transparência (LANGE, 2003).

Outra condição notável é a melhora nas propriedades de barreira provocadas por algumas nanopartículas ao aumentarem a tortuosidade do caminho de difusão, o que também é altamente dependente da morfologia do nanocompósito. Diferentes modelos mostram ainda que melhorias significativas podem ser alcançadas ao utilizarmos nanopartículas com alto coeficiente de comprimento (LANGE, 2003).

3.6. Carbono

O carbono é o elemento químico essencial para a vida existente na Terra e pode ser encontrado tanto na forma orgânica como inorgânica. Está presente na atmosfera, nos oceanos, na crosta terrestre e camadas mais profundas, nos combustíveis fósseis e faz parte da constituição de cada ser vivo. Ele pode se combinar com outros átomos formando uma variedade de moléculas essenciais, como: o dióxido de carbono, fundamental para a fotossíntese das plantas; os hidrocarbonetos, elementos básicos de fontes combustíveis como petróleo e gás natural; além de uma grande variedade de compostos orgânicos, tais como ácidos graxos, ésteres e outros (LIMA, 2012).

O carbono apresenta propriedades químicas particulares que o torna um dos elementos mais versáteis na natureza, sendo capaz de arranjar-se em distintas geometrias e dar origem a uma grande variedade de estruturas estáveis. A explicação está intrinsecamente relacionada com as diferentes possibilidades de hibridação dos elétrons nas ligações químicas (sp , sp^2 , sp^3) realizadas pelos átomos de carbono, demonstrando que várias configurações interatômicas são energeticamente favoráveis (PASTRANA-MARTÍNEZ et al., 2013). Dessa forma, o carbono pode estar correlacionado a uma gama de estruturas organizadas estáveis, denominadas alotrópicas, como o grafite, diamante, fulerenos, nanotubos, grafeno, nanofitas, dentre outros (LIMA, 2012).

Na Figura 4 abaixo, estão representadas as estruturas alotrópicas do carbono mais conhecidas. A letra a) corresponde a grafite, que é um sólido com estrutura lamelar, em que cada átomo de carbono com hibridação sp^2 está ligado a outros três átomos, dando origem a folhas bidimensionais organizadas em um padrão hexagonal. Estas folhas, denominadas folhas de grafeno, ao se sobreporem, via interações van der Waals, formam a estrutura tridimensional do grafite. A letra b) ilustra o diamante, que é um sólido covalente constituído por átomos de carbono com hibridação sp^3 , ligados a quatro outros átomos de carbono, em uma geometria tetraédrica. A letra c) corresponde aos fulerenos, que são moléculas nanométricas esferoidais de caráter aromático, com átomos de carbono com hibridação sp^2 , ligados a outros três átomos de carbono. Já a letra d) corresponde a estrutura dos nanotubos de carbono que pode ser visualizada e idealizada a partir do enrolamento de uma folha de grafeno. Também apresentam carbono com hibridação sp^2 . Em termos de estrutura, percebe-se que, com exceção do diamante, todos são formados, ou derivados, a partir do grafeno.

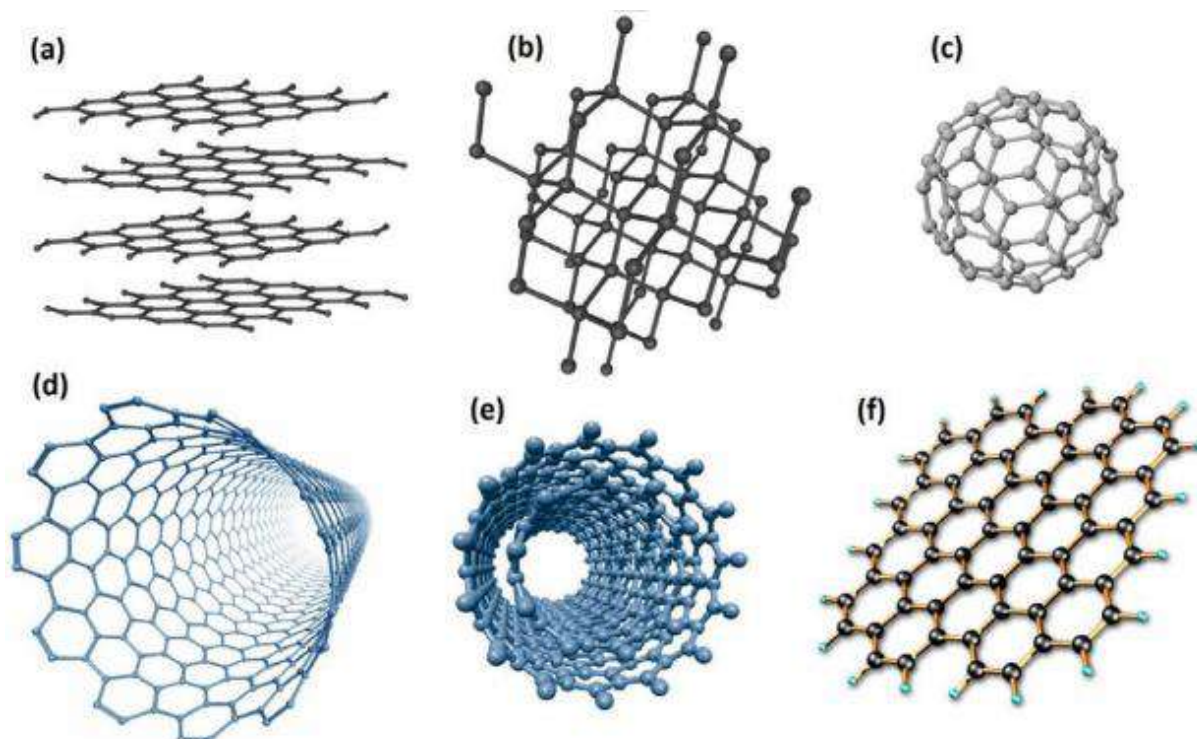


Figura 4. Representação esquemática de diferentes alótropos do carbono: a) grafite; b) diamante; c)fulereno; d) nanotubo de carbono parede simples; e) nanotubo de carbono de parede múltipla; f) grafeno (ZARBIN et al., 2013).

3.7. Grafeno

O termo grafeno é originário da palavra grega “Graphein” que significa escrever. O grafeno é um alótropo bidimensional de carbono, com uma rede de estrutura hexagonal (“favo de mel”) de espessura monoatômica com uma distância de carbono-carbono de 1,42 Å. Em outras palavras, é uma única camada de grafite com átomos de carbono hibridizados sp^2 . Sua altura da camada foi medida em apenas 0,33 nm. O grafeno é o bloco de construção básico de todos os outros materiais gráfiticos tais como: grafite tridimensional (3D), nanotubos de carbono unidimensionais (1D) e fulerenos de dimensão zero (0D). O grafeno tem recebido grande atenção por parte do meio científico devido às suas atraentes propriedades físicas e químicas, como área superficial muito alta, excelentes condutividades elétrica e térmica, estabilidade mecânica e eletroquímica superior, e boa transparência. É o material mais fino conhecido e, no entanto, também é um dos mais fortes (TIWARI et al., 2015).

O grafeno apareceu pela primeira vez em 1987 (Mouras et al., 1987) para descrever folhas únicas de grafite como um dos constituintes. O termo “camadas de grafite” foi substituído por “grafeno” pela comissão da IUPAC. O primeiro registro de isolamento de fragmentos de grafite exfoliado, que após analisado, demonstrou ser uma estrutura de monocamada de átomos de carbono, foi em 2004, por dois pesquisadores russos, Andre Geim e Konstantin Novoselov, da Universidade de Manchester (NOVOSELOV et al., 2004).

Ele pode ser obtido por diversos processos, entre eles se destacam: exfoliação mecânica do grafite, crescimento epitaxial do grafeno e exfoliação química do grafite, sendo este último mais amplamente utilizado. Nele, o grafeno é submetido a uma sucessão de etapas de oxidação, exfoliação e redução das folhas de grafite, possuindo como vantagem alto rendimento e um custo relativamente baixo. (MALDONADO, 2016)

Devido a estas propriedades notáveis e à facilidade de síntese do grafeno, ele tem sido amplamente utilizado em muitos campos, como nanocompósitos de polímeros, armazenamento e conversão de energia (por exemplo, supercapacitores, baterias, células de combustível e células solares), sensores químicos e eletrônicos flexíveis, e dispositivos ópticos (TIWARI et al., 2015).

Mais recentemente, o desenvolvimento de técnicas de preparação de formas gráficas mais finas, levou a obtenção das nanoplaquetas de grafeno (NPGs). Estas

são nanopartículas de grafite com estruturas em camadas, compostas por folhas de grafeno 2D empilhadas, unidas por forças de Van der Waals. Podem ser produzidas via exposição de grafite intercalado com ácido à radiação de micro-ondas, moagem de bolas e ultra-som (KASHI, et al., 2018, Young et al., 2012).

Verificou-se que a adição de NPGs a polímeros conduz a melhorias significativas nas propriedades mecânicas e elétricas em cargas mais baixas do que as necessárias com a grafite expandida. A definição de NPGs abrange todos os tipos de material gráfitico de plaquetas de 100 nm de espessura até o grafeno de camada única (YOUNG et al., 2012).

3.8. Compósito PBAT/cargas de Grafeno

MITTAL et al. (2014) investigaram as características estruturais e propriedades de nanocompósitos de poli(acido láctico) (PLA), poliamida (PA) e poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) (Ecoflex F Blend C1200) com quantidades variáveis de grafeno termicamente reduzido a partir de óxido de grafite (1, 2, 3 e 5 % em massa), obtidos por meio de mistura por fusão em uma extrusora de parafuso cônica. As temperaturas de mistura usadas foram de 145°C para o PBAT, 190°C para o PLA e 210°C para o PA e foram escolhidas com base nos fenômenos de fusão cristalina. A velocidade de rotação utilizada foi de 100 rpm. Os corpos de prova analisados foram obtidos através de injeção. O nanocompósito 5 %p/p. grafeno/PBAT apresentou um Módulo de Young 40% maior e uma resistência a tração 29 % menor do que o polímero puro. O limite de escoamento permaneceu constante (9 MPa) e o alongamento na ruptura caiu de 88,7 mm para 57,7 mm. Através da técnica ATR-FTIR (*Attenuated total reflectance - Fourier transform infrared spectroscopy*) foi demonstrado que a incorporação de grafeno ao biopolímero (PBAT) não resultou em efeitos significativos sobre a estrutura molecular, uma vez que os espectros obtidos foram similares. Quanto às propriedades térmicas, foram apresentadas uma ínfima variação da temperatura de fusão, em torno dos 120 °C, e um crescimento relevante da temperatura de cristalização (71 °C a 88 °C) , com a adição de nanoplaquetas de grafeno ao PBAT. E por meio de análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas imagens do tamanho e dispersão das plaquetas de grafeno sobre o polímero.

Kashi et al. (2016) estudaram as propriedades elétricas, térmicas e viscoelásticas de nanocompósitos de PBAT (Ecoflex® F Blend C1200) e NPGs comercial. Suas concentrações variaram de 0 a 15% em massa de NPGs (0,3,6,9,12 e 15%) e foram preparados através de mistura por fusão em uma câmara de mistura com rotor do tipo “roller”. As condições utilizadas foram 140 °C, 60 rpm e tempo de 10 minutos. Posteriormente os filmes dos nanocompósitos foram feitos por compressão. A partir da análise MEV foram demonstradas boas dispersões em baixas concentrações de NPGs e aglomerações físicas em teores maiores que 6%. Além disso, foram alcançadas melhorias nas propriedades de condutividade elétrica e estabilidade térmica em concentrações acima de 6%.

Ren et al. (2017) avaliaram as propriedades de barreira (O₂ e vapor d'água), propriedades mecânicas e estabilidade térmica de nanofolhas de óxido de grafeno (GONS) e PBAT (Ecoflex® F Blend C1200). Os nanocompósitos foram preparados com 0, 0,1, 0,25 e 0,5 % p/p de GONS e obtidos por coagulação em solução (DMF) e evaporação de solvente. O pó resultante foi então comprimido para formação de filme. A análise MEV demonstrou uma total exfoliação e dispersão do GONS na matriz de PBAT. Além disso, os resultados mostraram que, para concentração de 0,5 %p/p, os coeficientes de permeabilidade à O₂ e H₂O diminuíram cerca de 70% e 36 %, respectivamente. Quanto às propriedades mecânicas, foi constatado um aumento de 58,5 MPa para 72,2 MPa no módulo de Young e uma elevação de 24,6 MPa para 27,8 MPa na resistência à tração, ambas considerando polímero puro e a 0,5% p/p GONS/PBAT.

4. Metodologia Experimental

A Figura 5 apresenta o diagrama de blocos da metodologia utilizada na elaboração deste trabalho.

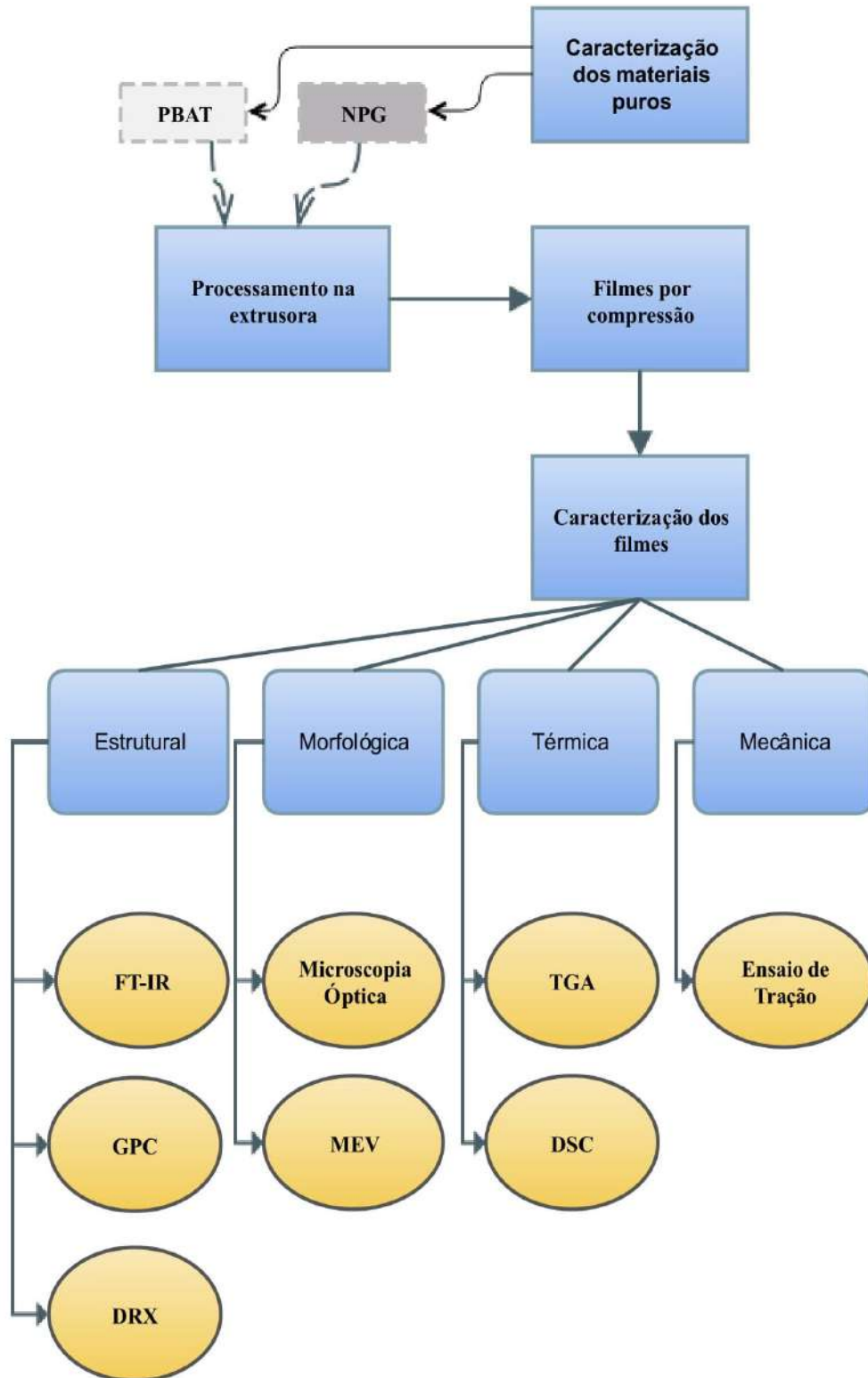


Figura 5. Diagrama de blocos com a esquematização geral do trabalho.

4.1. Materiais

4.1.1. PBAT

A matriz polimérica utilizada foi o PBAT comercial produzido pela Basf denominado de Ecoflex® F Blend C1200. Suas propriedades típicas podem ser observadas na tabela abaixo:

Tabela 1. Propriedades PBAT comercial (Ecoflex® F Blend C1200 - BASF).

<i>Propriedades</i>	<i>Unidades</i>	<i>Método</i>	<i>Ecoflex® F Blend C1200</i>
<i>Densidade mássica</i>	g / cm ³	ISO 1183	1.25 - 1.27
<i>Taxa de Vazão Mássiva - MFR 190 °C, 2,16 kg</i>	g / 10 min	ISO 1133	2.7 - 4.9
<i>Taxa de Vazão Volumétrica - MVR 190 °C, 2,16 kg</i>	mL / 10 min	ISO 1133	2.5 - 4.5
<i>Ponto de Fusão</i>	°C	DSC	110 - 120

A seguir encontram-se as propriedades típicas para um filme soprado, de 50 µm (Tabela 2):

Tabela 2. Propriedades para um filme de PBAT comercial (Ecoflex® F Blend C1200 - BASF) soprado, de 50 µm (Product Information - BASF).

Propriedades	Unidade	Método	Ecoflex® F Blend C1200
Transparência	%	ASTM D 1003	82
Resistência à tração	MPa	ISO 527	35 - 44
Tensão de ruptura	MPa	ISO 527	36 - 45
Alongamento na ruptura	%	ISO 527	560 - 710
Permeabilidade			
Oxigênio (23 °C, seco)	cm ³ /(m ² .d.bar)	ASTM D 3985	1200
Vapor d'água (23 °C, 85% umidade relativa)	g/(m ² .d)	ASTM F 1249	135

4.1.2. Grafeno (NPG)

A carga utilizada foi de Nanoplaquetas de Grafeno (NPG) comercial produzido pela Cheaptubes (USA). As propriedades intrínsecas estão descritas a seguir (Tabela 3):

Tabela 3. Propriedades das Nanoplaquetas de Grafeno (NPG) comercial (Product Information - Cheaptubes).

Propriedades	NPG
Pureza	>99% em massa
Diâmetro	1-2 µm
Grau	4
Área Superficial	>700 m ² /g

4.2. Preparação dos nanocompósitos

4.2.1. Mistura por extrusão

O PBAT, em formato de pellets, e o NPG foram secos adequadamente em estufa a 60 °C, por 24 h. Estes foram pesados em balança analítica e misturados em Becker de vidro nas proporções pré-estabelecidas (0,0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0 e 5,0% (p/p) de NPG). O aspecto adquirido após esta etapa pode ser visto na imagem na Figura 6, com o mesmo apresentando característica homogênea:



Figura 6. PBAT + Nanoplaquetas de Grafeno (NPG).

Posteriormente as composições foram processadas em uma mini-extrusora Thermo Scientific™ HAAKE™ de bancada, modelo Minilab II, conforme visto na Figura 7. Esta é uma extrusora de rosca dupla com reciclo. Utilizou-se as seguintes condições: tempo de reciclo de 5 minutos, 100 rpm e 145 °C, conforme verificado na literatura por Mittal et al. (2014).



Figura 7. Imagem da Mini-Extrusora Haake modelo Minilab II.

4.2.2. Preparação dos filmes

Após sair da extrusora em forma de filamento, o material foi peletizado e levado à prensa hidráulica para formação de filme, após ser novamente seco em estufa nas mesmas condições anteriores. Os parâmetros utilizados para a prensagem foram: 5 toneladas métricas de pressão por 5 minutos a 130 °C e posterior resfriamento em prensa fria por 3 minutos sob a mesma pressão. A prensa utilizada pode ser vista a seguir:



Figura 8. Imagem da prensa hidráulica.

4.3. Caracterização dos materiais e dos filmes

4.3.1. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

A caracterização estrutural dos materiais puros e dos filmes foi efetuada através da Análise Espectroscópica de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) utilizando um equipamento da marca PerkinElmer, modelo Frontier (Figura 9), com auxílio de um acessório de Refletância Total Atenuada (ATR). As amostras foram acondicionadas sobre o cristal de seleneto de zinco (ZnSe) do acessório e os espectros foram obtidos na faixa de 4000 até 600 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 60 varreduras. As bandas de vibração características do PBAT foram identificadas tendo como base o trabalho de Palsikowski (2015).



Figura 9. Imagem do equipamento de FT-IR.

4.3.2. Propriedades Térmicas

4.3.2.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

A degradação térmica dos materiais puros e dos filmes foi avaliada através de análise termogravimétrica (TGA), usando equipamento da marca TA Instruments, modelo Q500 (Figura 10). As amostras foram acondicionadas em cadinhos de platina e levadas ao forno do aparelho, onde foram aquecidas de 30 a 700 °C a uma taxa de 10 °C/min, em atmosfera inerte de nitrogênio, gerando um gráfico de temperatura versus porcentagem de massa total.



Figura 10. Imagem do equipamento de TGA.

4.3.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas no equipamento da marca TA Instruments, modelo Q1000, conforme visto na Figura 11. Cerca de 5 mg de amostra foram pesados em cadinhos de alumínio, que então foram fechados hermeticamente e levados ao aparelho.



Figura 11. Imagem do equipamento de DSC.

O procedimento foi realizado com base na norma ASTM D3418 e visa encontrar a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m) e temperatura de cristalização (T_c). Para apagar a história térmica das amostras, o equipamento de DSC foi programado para realizar um primeiro aquecimento de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Após o primeiro aquecimento, as amostras foram resfriadas rapidamente (taxa de $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) até $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ para impossibilitar a formação de regiões cristalinas nos materiais. Após o resfriamento, as amostras foram novamente aquecidas a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, para que pudesse ser observada a T_g . Em seguida, as amostras foram resfriadas até $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, de maneira a verificarmos a T_c . Por fim, houve um último aquecimento até $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, na mesma taxa, para encontrar a T_m das amostras. O gráfico típico é mostrado como temperatura versus fluxo de calor.

As entalpias de fusão (ΔH_m) e cristalização (ΔH_c) foram medidas a partir da área dos picos respectivos com o software do instrumento (CHIVRAC et al., 2006). O grau de cristalinidade (χ) foi calculado a partir da seguinte Equação 1:

$$\chi = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m100}} \cdot (100 - n) \quad (\text{Equação 1})$$

onde n é o valor da concentração de grafeno em cada amostra (em %), ΔH_m é a entalpia de fusão das amostras e ΔH_{m100} é a entalpia de fusão de PBAT 100% cristalino, o que corresponde a um valor de 114 J / g (BASTARRACHEA et al., 2010).

4.3.3. Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X permitiu determinar as fases cristalinas dos compostos sintetizados. A análise foi realizada em um difratômetro da marca Rigaku, modelo MiniFlex, com radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$), 30 kV e 15 mA, conforme Figura 12. O intervalo analisado foi de $2^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$, com passo de $0,05^\circ$, utilizando um tempo de contagem de 1 segundo por passo. A identificação das fases foi realizada com base nos dados do trabalho de Kashi et al. (2018).

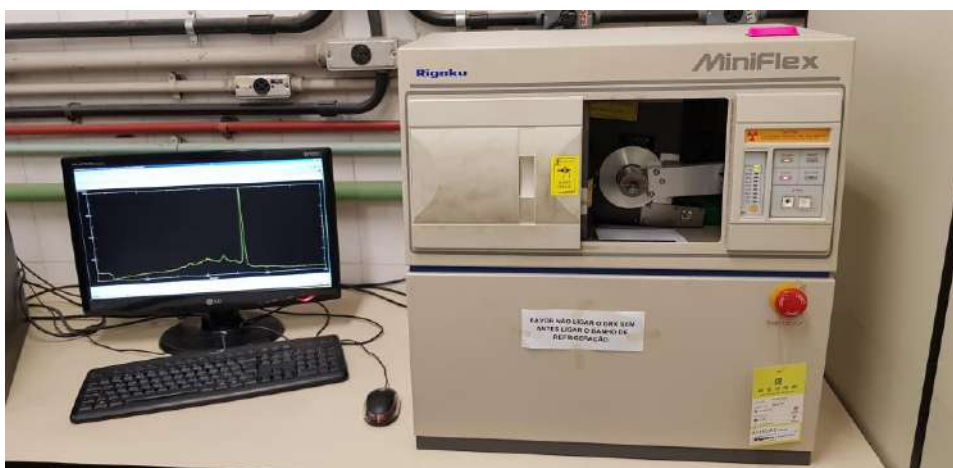


Figura 12. Imagem do equipamento de DRX.

4.3.4. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Os pesos moleculares médios e a distribuição dos pesos moleculares das amostras de PBAT e suas composições foram analisadas usando a técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC), também conhecida por cromatografia por exclusão de tamanho. Foi utilizado um cromatógrafo Prominence® UFLC Shimadzu

(Figura 13), com duas colunas em série: Shim-pack GPC-803C, 300 x 8.0 mm, limite de exclusão (MW): 7×10^4 e Phenogel™ 5 μm Linear (2), 300 x 7.8 mm, limite de exclusão (MW): 1×10^7 . A fase estacionária das colunas: empacotada com partículas esféricas porosas de copolímeros de estireno-divinilbenzeno. As amostras foram eluídas em clorofórmio (fase móvel).



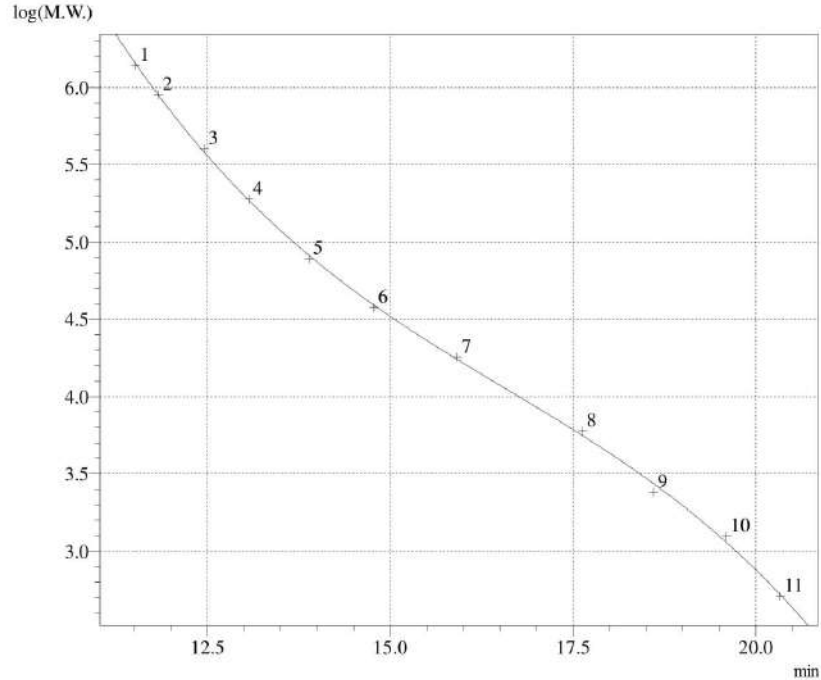
Figura 13. Imagem do equipamento de GPC.

Os pesos moleculares foram medidos, tendo como referência a curva de calibração que se encontra abaixo na Figura 14.

==== Shimadzu LCsolution GPC Calibration Curve ====

<Calibration Curve>

Detector Name : Detector A
 Ch# : Det.A Ch1
 Method File : C:\Users\usuario\Desktop\cloroformio 19-03-18\Método cloroformio 19-03-18
 Curve Fit Type : Third Order
 Function : $f(x) = -5.12234e-003 * X^3 + 0.2549687 * X^2 - 4.513475 * X + 32.14102$ (X=x-T.LIMIT)
 R²=0.9994868 Dispersion=0.0253879 T.LIMIT=0 min



#	Time(min)	Molecular Weight	Error(%)	Active	Virtual
1	11.515	1390000	-2.7462	Enabled	Disabled
2	11.827	900000	0.7805	Enabled	Disabled
3	12.450	402100	4.5532	Enabled	Disabled
4	13.061	189800	1.2698	Enabled	Disabled
5	13.889	78300	-4.7645	Enabled	Disabled
6	14.775	37900	-3.3236	Enabled	Disabled
7	15.917	18100	3.9275	Enabled	Disabled
8	17.629	5970	6.1413	Enabled	Disabled
9	18.605	2400	-13.7032	Enabled	Disabled
10	19.599	1250	8.7389	Enabled	Disabled
11	20.335	510	-2.7731	Enabled	Disabled

Figura 14. Curva de calibração do GPC.

4.3.5. Ensaio de Tração

Para a determinação das propriedades mecânicas dos filmes foram realizados ensaios de tração, utilizando um dinamômetro EMIC, modelo DL3000, (Figura 15), seguindo a norma ASTM D882-02.



Figura 15. Imagem do Dinamômetro EMIC.

Para a análise, foram empregados cinco corpos de prova para cada concentração de grafeno, padronizados em 10 mm de largura por 90 mm de comprimento, com uma distância inicial entre as garras de 50 mm. As espessuras dos corpos de prova foram medidas em um Medidor de Espessuras Analógico, tomando-se medidas em três pontos distintos e fazendo-se a média aritmética entre eles. Adotou-se uma velocidade de deslocamento da garra de 100 mm/min, respeitando o tempo de rompimento compreendido entre 30 s e 5 min. Para que os corpos de prova ficassem posicionados adequadamente, estes foram presos nas garras com auxílio de lixas ásperas.

A partir dos dados de força e deformação provenientes do ensaio, e com as informações de área e largura iniciais dos corpos de prova, pode-se traçar os gráficos de tensão por deformação.

A resistência à tração, limite de escoamento e alongamento na ruptura foram obtidos por meio de análise gráfica (tensão versus deformação). Já o Módulo de Young foi calculado a partir da Equação 3 a seguir:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F \cdot l_0}{A_0 \cdot \Delta l} \quad (\text{Equação 2})$$

E = Módulo de Young (MPa);

σ = Tensão (MPa);

ε = deformação relativa;

F = Força (N);

l_0 = Comprimento inicial (mm);

A_0 = Área inicial (mm²);

Δl = variação da deformação (mm).

4.3.6. Microscopia Óptica

A técnica de microscopia óptica permitiu observar as estruturas das amostras, antes difíceis de serem visualizadas a olho nu, fazendo uso da refração da luz oriunda de uma série de lentes. Imagens com 100x de ampliação foram obtidas através de um microscópio Olympus, modelo BX50, com câmera acoplada (Figura 16), a fim de verificarmos a aparente dispersão do grafeno na matriz polimérica.



Figura 16. Imagem do Microscópio Óptico, modelo BX50.

4.3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura permite obter imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Com ela é possível avaliar os aspectos topográficos, além de ser útil para verificar a composição e dispersão. Para a análise, foi feito um pré-tratamento da amostra, que consiste no seu resfriamento com nitrogênio líquido e posterior fratura da mesma. Esta, então, foi recoberta com ouro

(processo de metalização), a fim de adquirir capacidade condutora de elétrons e assim permitir a análise pelo MEV.

As imagens foram obtidas por um microscópio eletrônico da marca TESCAN, modelo VEGA3, como pode ser visto na Figura 17.



Figura 17. Imagem do microscópio eletrônico de varredura TESCAN, modelo VEGA3.

5. Resultados e Discussão

5.1. FT-IR

A partir do gráfico de transmitância por comprimento de onda, foi possível identificar as bandas características do PBAT puro (Figura 18). Com o auxílio da representação molecular do PBAT (Figura 19), e dos picos principais descritos na Tabela 4, bem como suas vibrações correspondentes (Palsikowski, 2015), foi possível confirmar a identidade da amostra.

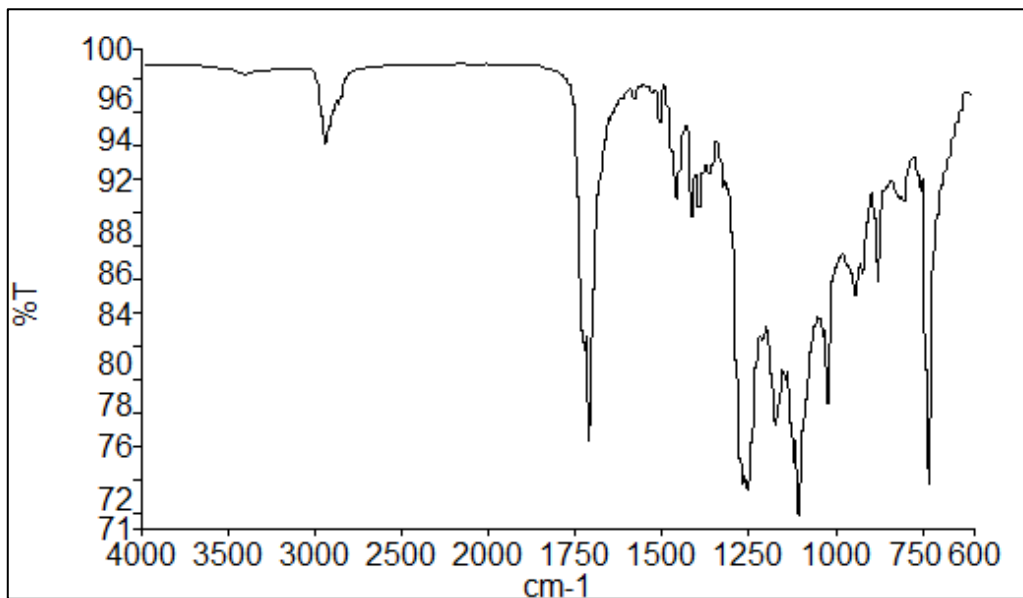


Figura 18. Espectro de FT-IR do PBAT.

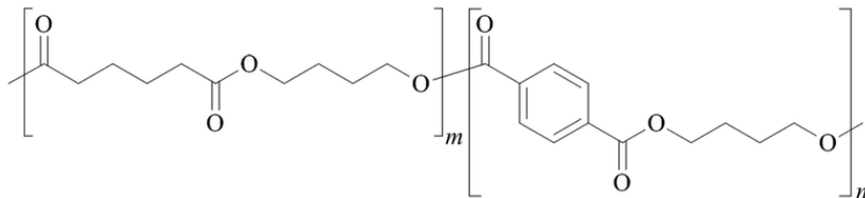


Figura 19. Representação da molécula de PBAT.

Tabela 4. Caracterização das bandas principais do espectro de FT-IR do PBAT.

Números de Onda (cm^{-1})	Grupos Funcionais	Vibração
2958	CH ₂	Modo de estiramento assimétrico (grupos aromáticos ou alifáticos)
1713	C=O	Modo de estiramento
1505	Anel de benzeno	Vibração de esqueleto
1455	CH ₂	Deformação angular no plano CH ₂
1250, 1166 e 1102	C-O na ligação éster	Modo de estiramento
1017	=C-H no anel de benzeno	Deformação angular no plano
935	C-OH	Deformação angular fora do plano
873, 726	=C-H no anel de benzeno	Deformação angular fora do plano

Os espectros dos nanocompósitos não revelaram quaisquer alterações nas bandas quando comparados ao verificado no PBAT puro, pois as bandas provenientes do grafeno não foram perceptíveis, como pode ser verificado na Figura 20.

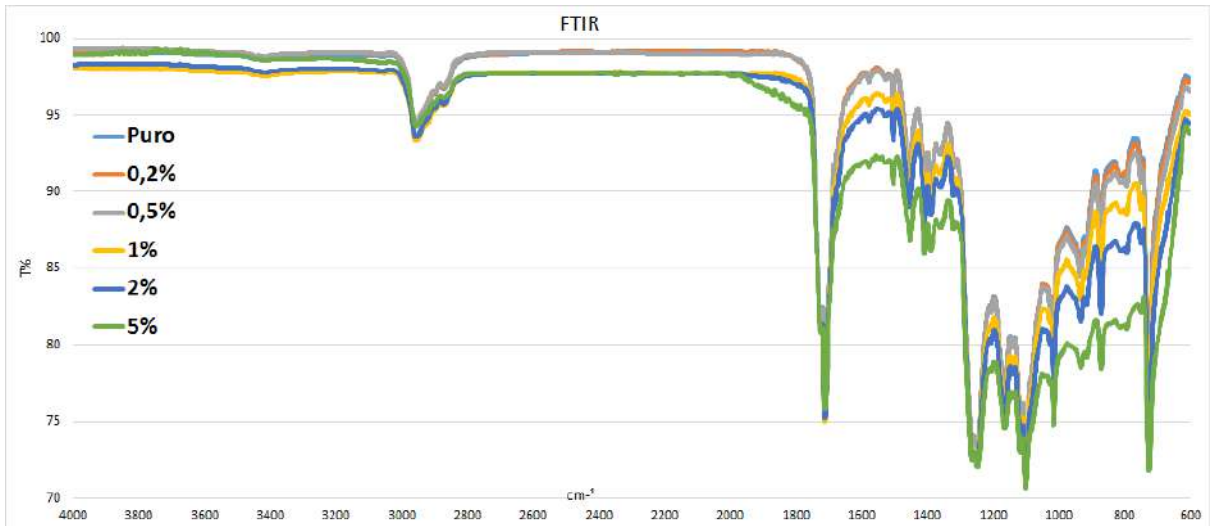


Figura 20. Sobreposição dos espectros de FT-IR das amostras.

5.2. TGA

Os termogramas dos filmes de PBAT puro e PBAT + NPG podem ser vistos abaixo (Figura 21) e indicam que o material se decompõe termicamente em apenas um estágio, havendo ao término da análise um resíduo que não foi decomposto.

Os nanocompósitos apresentaram perfis de termograma semelhantes, havendo uma pequena redução na temperatura de início da degradação (T_{onset}), correspondendo a cerca de 7 °C entre o puro e o com 2% de nanocarga, conforme visto na Tabela 5. Esta diminuição indica que houve uma sutil variação na estabilidade térmica do PBAT, demonstrando que o grafeno age como um catalisador, acelerando a decomposição do material.

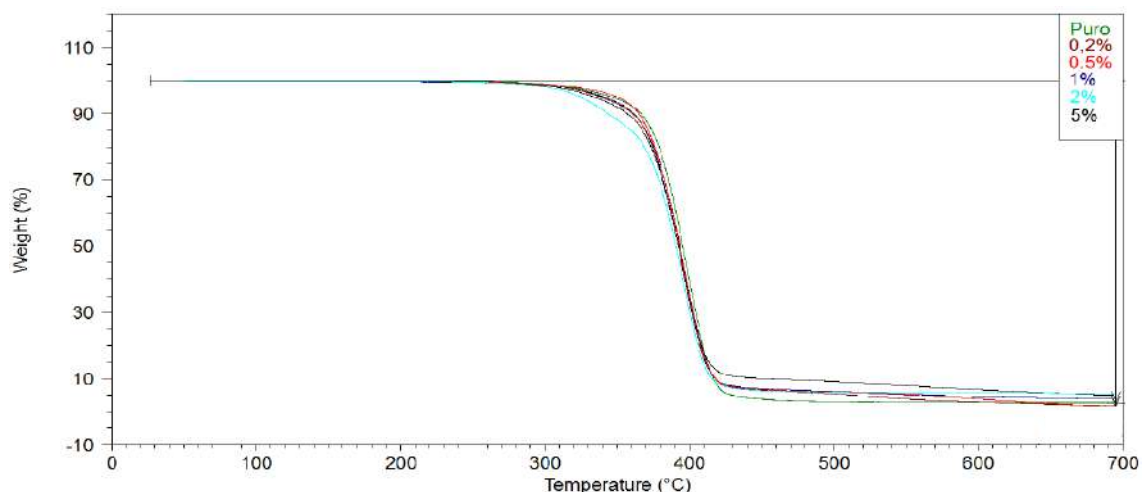


Figura 21. Sobreposição dos termogramas.

Tabela 5. T_{onset} e $T_{m\acute{a}x}$ para diferentes concentrações de NPG (0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0%) em PBAT.

Concentração de grafeno (% m/m)	T_{onset} (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)
0	373,3	398,8
0,2	370,6	398,2
0,5	370,0	395,2
1,0	369,1	396,3
2,0	366,4	395,6
5,0	368,0	394,9

5.3. DSC

As curvas de DSC de fluxo de calor versus temperatura podem ser vistas a seguir (Figuras 22 a 28) e os dados principais foram descritos na Tabela 6.

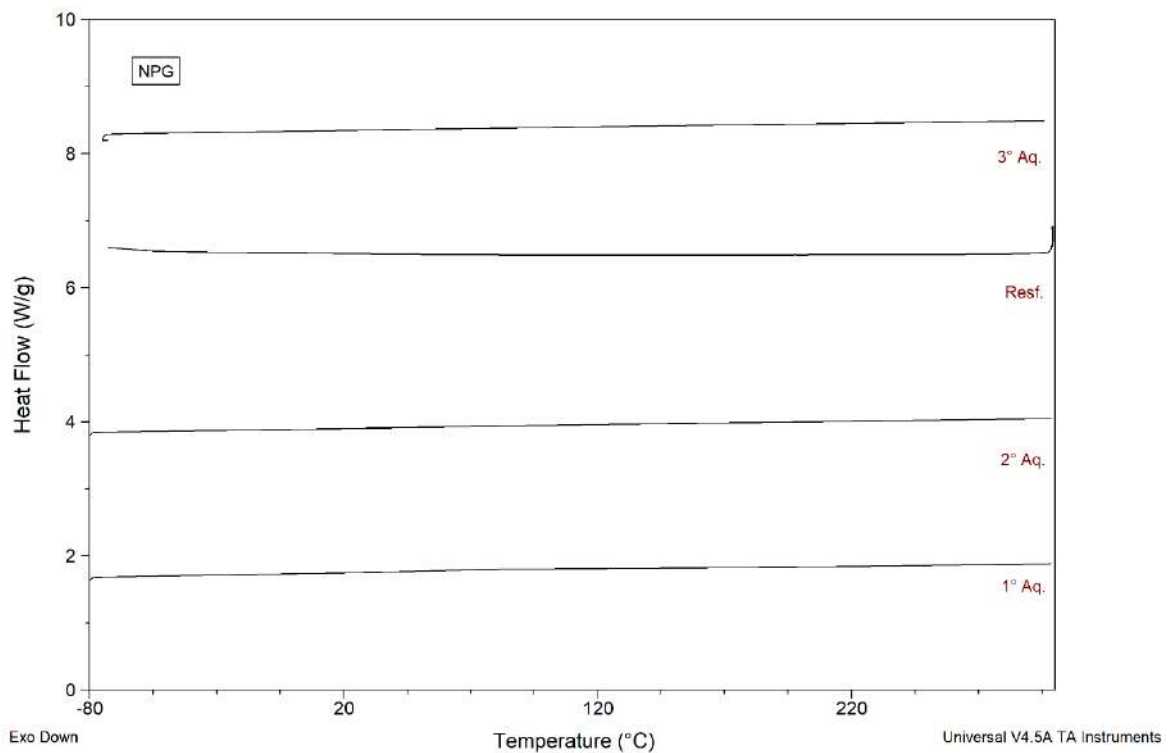


Figura 22. Curvas do DSC do NPG puro.

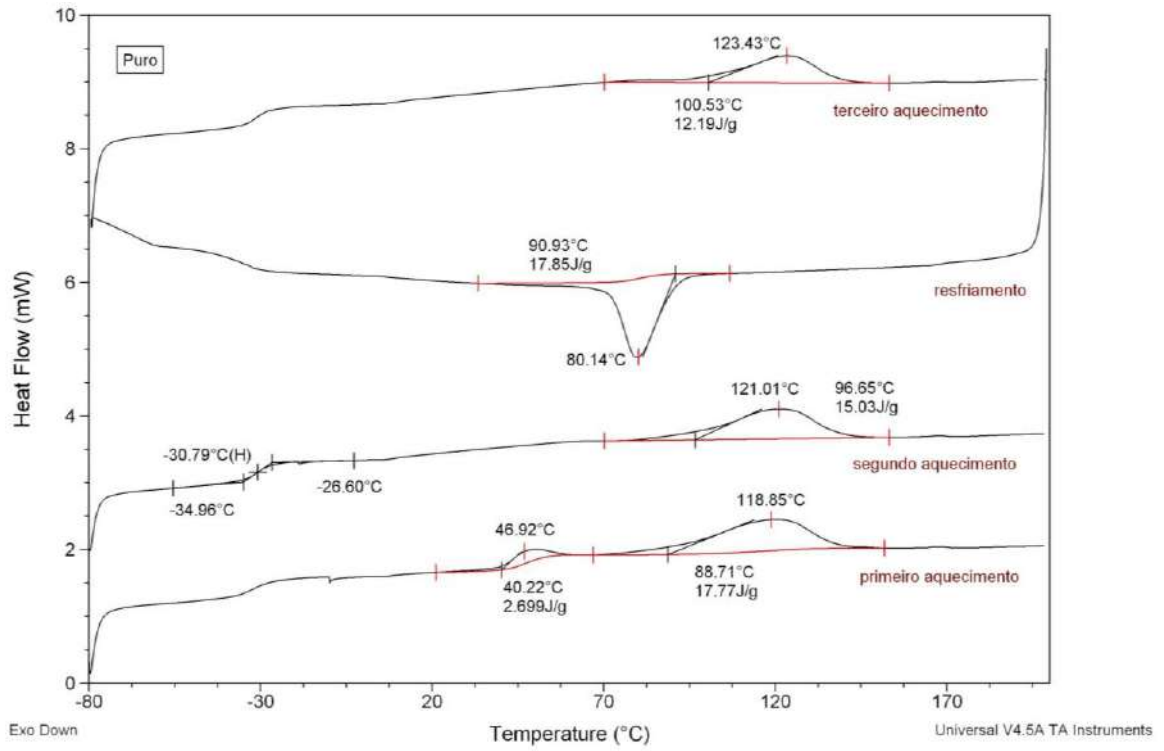


Figura 23. Curvas de DSC do PBAT puro.

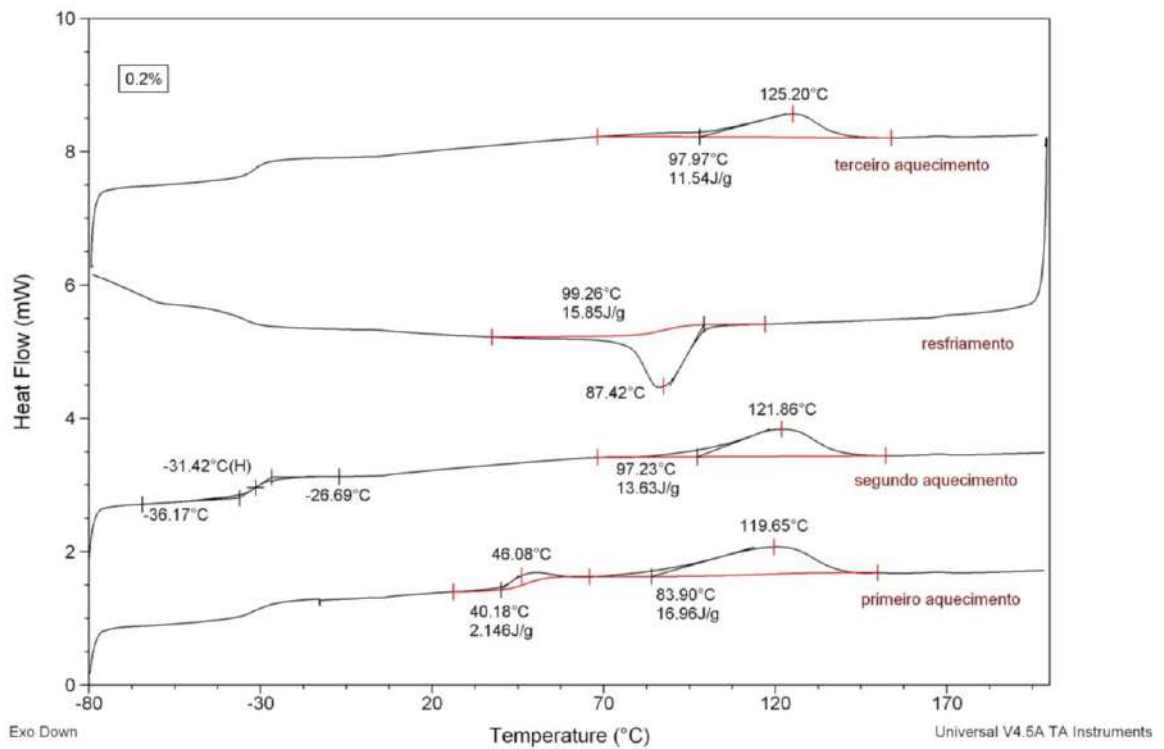


Figura 24. Curvas de DSC do NPG/PBAT 0,2% p/p.

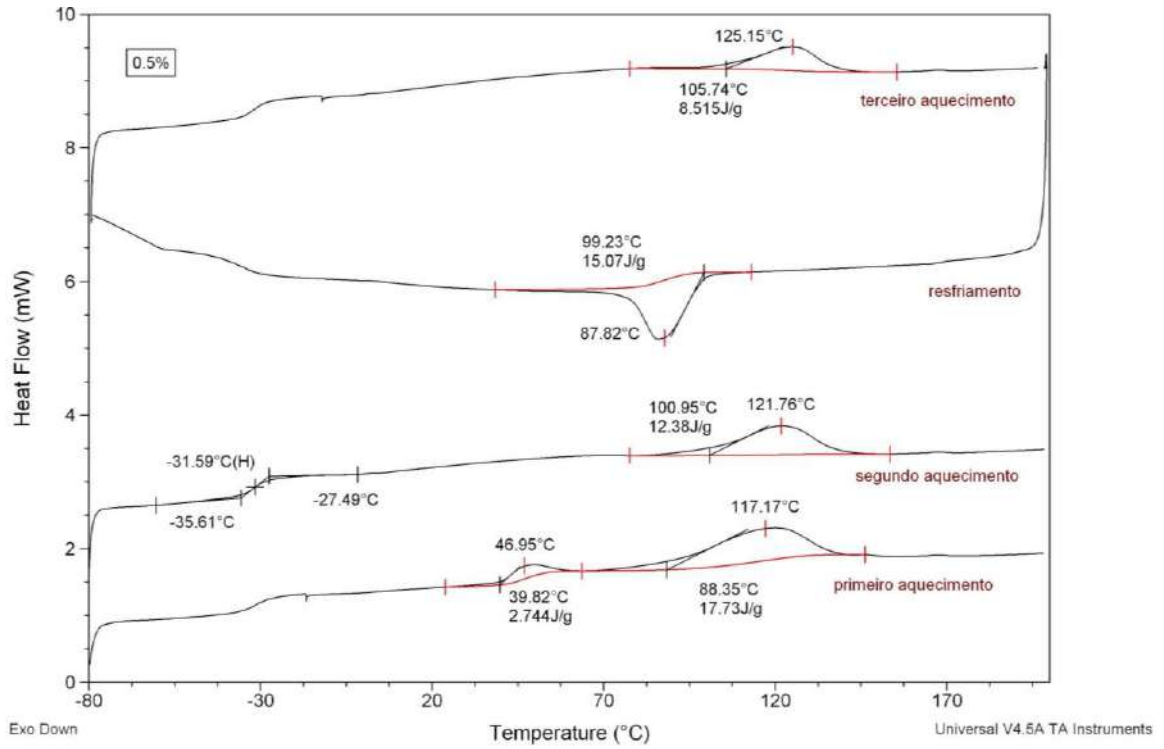


Figura 25. Curvas de DSC do NPG/PBAT 0,5% p/p.

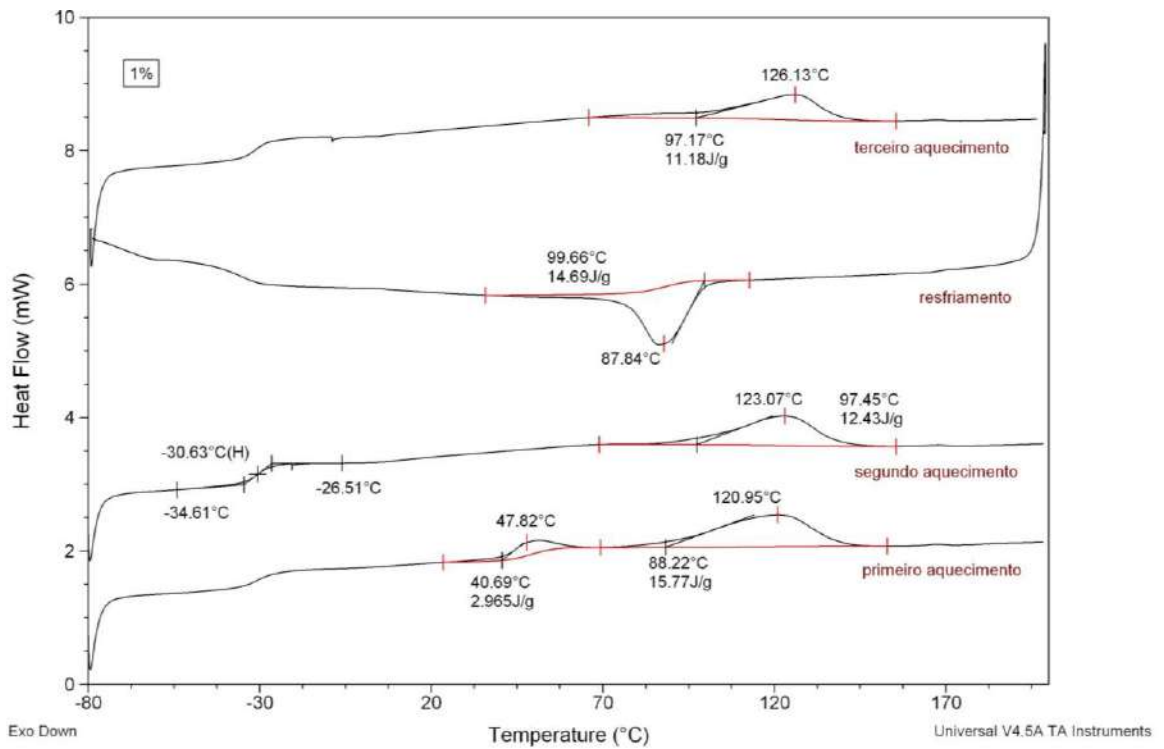


Figura 26. Curvas de DSC do NPG/PBAT 1% p/p.

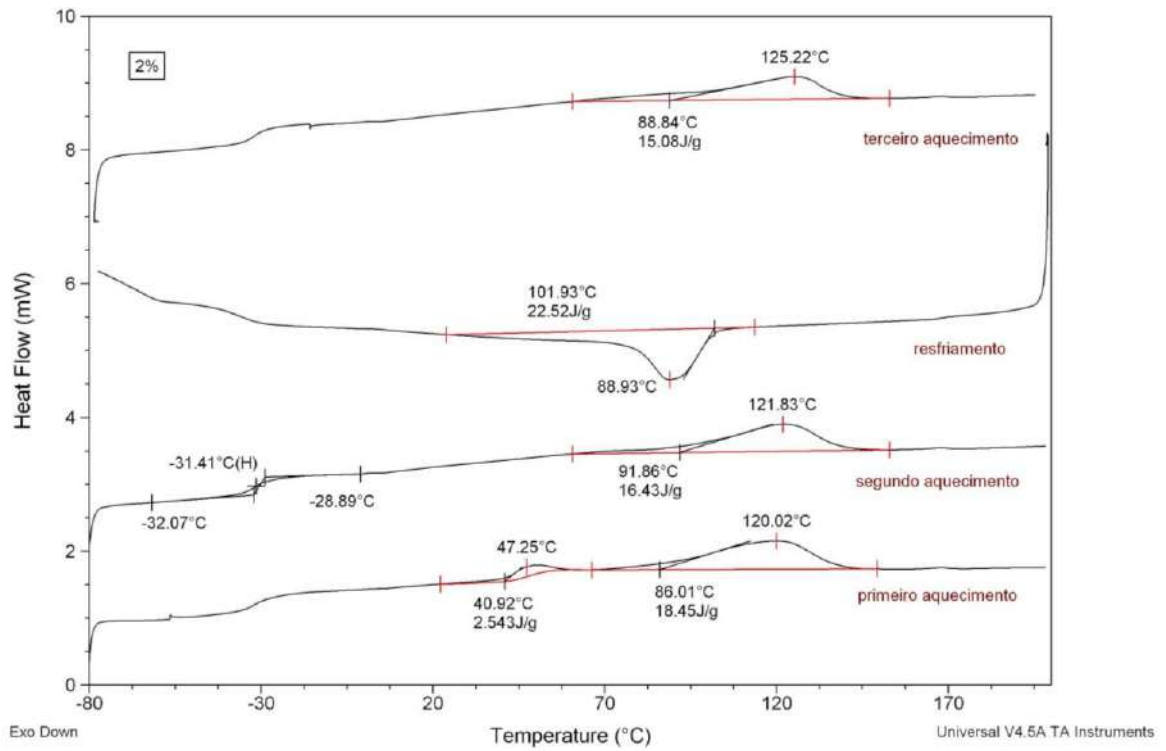


Figura 27. Curvas de DSC do NPG/PBAT 2% p/p.

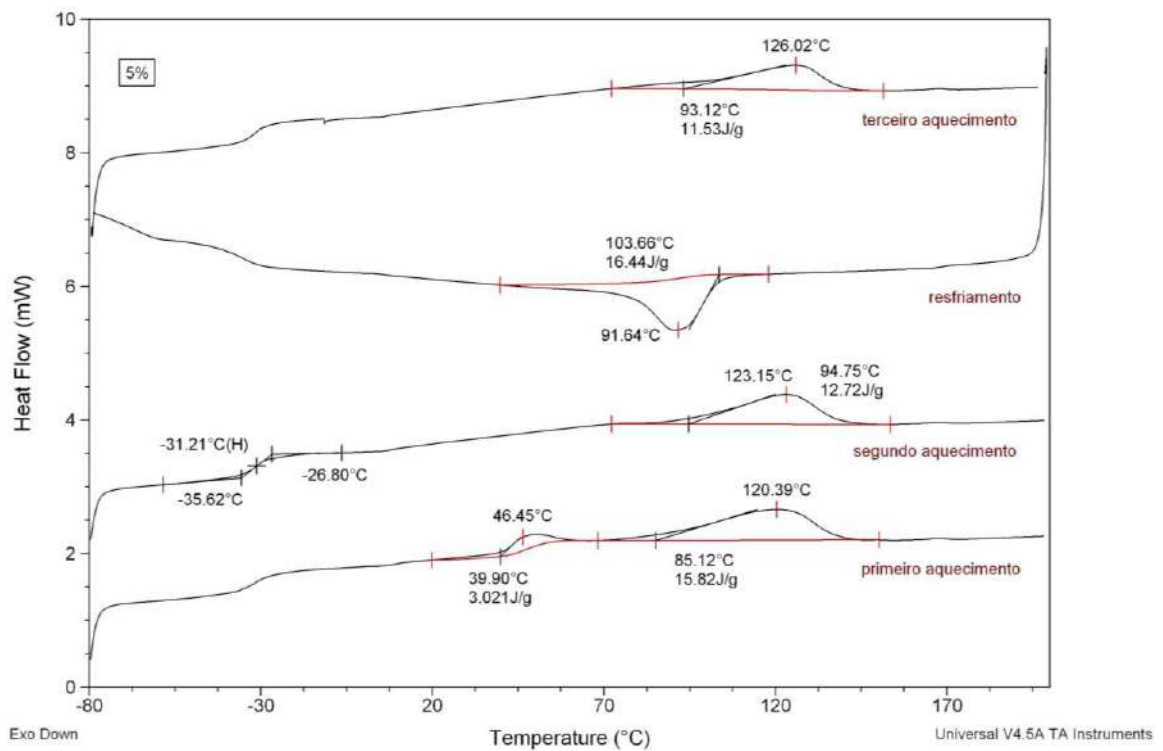


Figura 28. Curvas de DSC do NPG/PBAT 5% p/p.

Tabela 6. Temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m), temperatura de cristalização (T_c), entalpia de cristalização (ΔH_c) e cristalinidade (χ_m) para os nanocompósitos de NPG/PBAT (0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 % p/p).

Concentração de grafeno (% m/m)	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (2^o aq.) (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	χ_m (%)
0	-30,8	123,4	12,2	80,1	17,8	18,0
0,2	-31,4	125,2	11,5	87,4	15,8	16,7
0,5	-31,6	125,1	8,5	87,8	15,1	17,9
1,0	-30,6	126,1	11,2	87,8	14,7	16,3
2,0	-31,4	125,2	15,1	88,9	22,5	18,1
5,0	-31,2	126,1	11,5	91,6	16,4	15,7

A cristalinidade dos materiais foi calculada utilizando-se o primeiro aquecimento das amostras, visto que este auxilia em um melhor entendimento da estrutura original dos filmes. O valor de entalpia usado para este cálculo foi relativo à soma das duas energias envolvidas no processo de fusão, conforme pode ser verificado nas figuras 23 a 28. Pela pequena variação observada para cristalinidade, pode-se concluir que não houve mudança significativa.

Nota-se que houve uma manutenção nos valores de temperatura de transição vítrea dos nanocompósitos. Porém a temperatura de cristalização sofreu um aumento considerável, partindo de aproximadamente 80 °C no PBAT puro para cerca de 91 °C no nanocompósito com 5 % p/p. Isto demonstra que o grafeno pode estar servindo como locais adicionais de nucleação (agente nucleante), muito embora a entalpia média não tenha se alterado consideravelmente. Isto pode indicar que apesar de a quantidade de cristais formados praticamente não se alterar, a formação de estrutura cristalina ocorre de forma mais rápida durante o resfriamento. Há um ligeiro aumento da T_m , que sugere a minimização de defeitos principalmente na fronteira dos grãos, havendo uma maior perfeição cristalina. Estes cristais formados são, então, mais estáveis termicamente (FENG et al., 2014).

5.4. GPC

Foram analisados os pesos moleculares numérico médio (Mn) e o ponderal médio (Mw) das matrizes de PBAT dos nanocompósitos NPGs/PBAT (Tabela 7).

Tabela 7. Peso molecular numérico médio (Mn), Peso molecular ponderal médio (Mw) e Polidispersão (Mw/Mn) para os nanocompósitos de NPG/PBAT (0; 0,2; 0,5;1,0; 2,0; 5,0 % p/p).

Concentração de grafeno (% m/m)	Mn	Mw	Mw/Mn
0	22400	48100	2,15
0,20	37600	70800	1,88
0,50	38400	88200	2,29
1	39500	82200	2,08
2	34600	75000	2,17
5	32500	55000	1,69

O principal objetivo da análise foi verificar a possível mudança do peso molecular na matriz polimérica, PBAT, em função da adição da carga, podendo-se observar o aumento do mesmo, quando comparados os materiais após o processamento.

Segundo Lucas (2001), a presença de moléculas de baixo peso molecular de um polímero é mais perceptível pela análise do Mn, enquanto as com peso molecular mais elevados influenciam mais os valores de Mw.

Observa-se que ambos os pesos moleculares aumentaram nos compósitos, sendo que Mw variou mais que o Mn. Esse resultado não era esperado, já que o processamento do polímero na presença da nanocarga de carbono poderia produzir uma degradação com a diminuição de Mw e Mn. O resultado pode ser explicado, considerando que pode estar ocorrendo a eluição de pequenas partículas de grafeno solúvel no eluente da análise, juntamente com as moléculas de PBAT. É possível que essas pequenas partículas tenham passado pelo filtro utilizado para a filtração da solução polimérica antes da análise (poros de 0,45 mm) e que essas partículas de grafeno tenham tido algum tipo de interação (possivelmente através de interações tipo

π - π dos anéis aromáticos de ambas as moléculas) com o polímero, causando a variação no resultado.

5.5. Ensaio de Tração

Observando as imagens da Figura 29, pode-se verificar as mudanças no comportamento do corpo de prova frente à força desempenhada pelo equipamento ao longo do tempo. Na imagem A, vê-se o corpo de prova apenas preso pelas garras e pronto para o início da análise; após o início do deslocamento da garra superior, verifica-se na imagem B a formação do “pescoço”; já na imagem C, percebe-se o avanço da análise e o corpo de prova bastante alongado; por último, na imagem D, verifica-se o rompimento do corpo de prova, caracterizando o fim do teste.

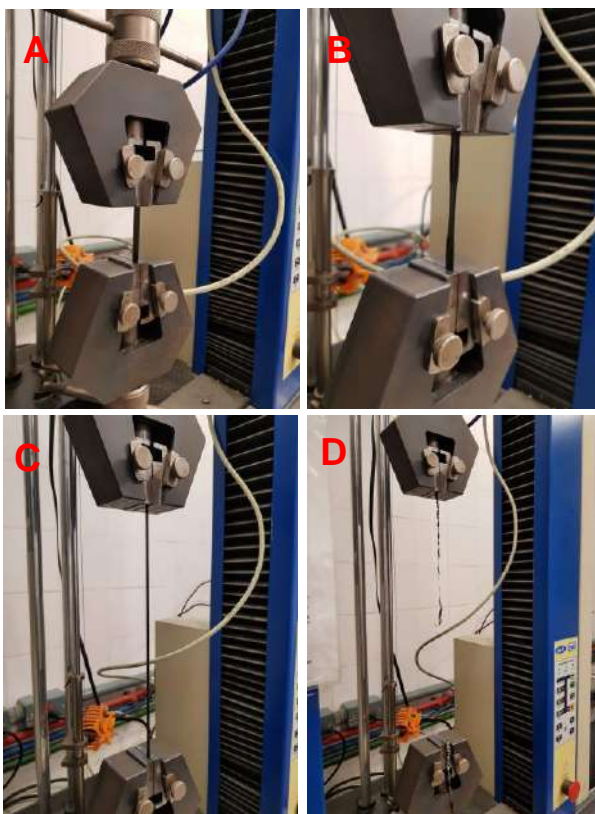


Figura 29. Imagens sequenciais do ensaio de tração (A à D).

Abaixo encontra-se uma figura esquemática (Figura 30) indicando o processo de análise de tração do filme, com o aspecto do corpo de prova juntamente com o perfil encontrado na curva de tensão-deformação.

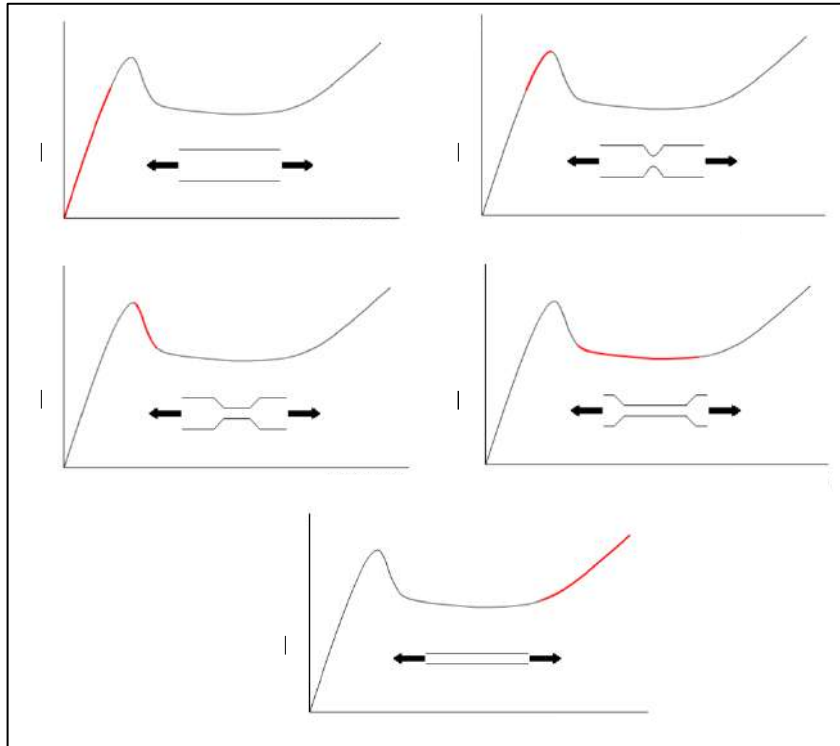


Figura 30. Curvas de tensão-deformação típicas com o aspecto do corpo de prova (<https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/polymers/stress-strain.php>).

As curvas de tensão-deformação das diferentes amostras foram sobrepostas e encontram-se na Figura 31 abaixo. Nestes foram representadas as medianas, sendo definidas a partir da propriedade de resistência à tração.

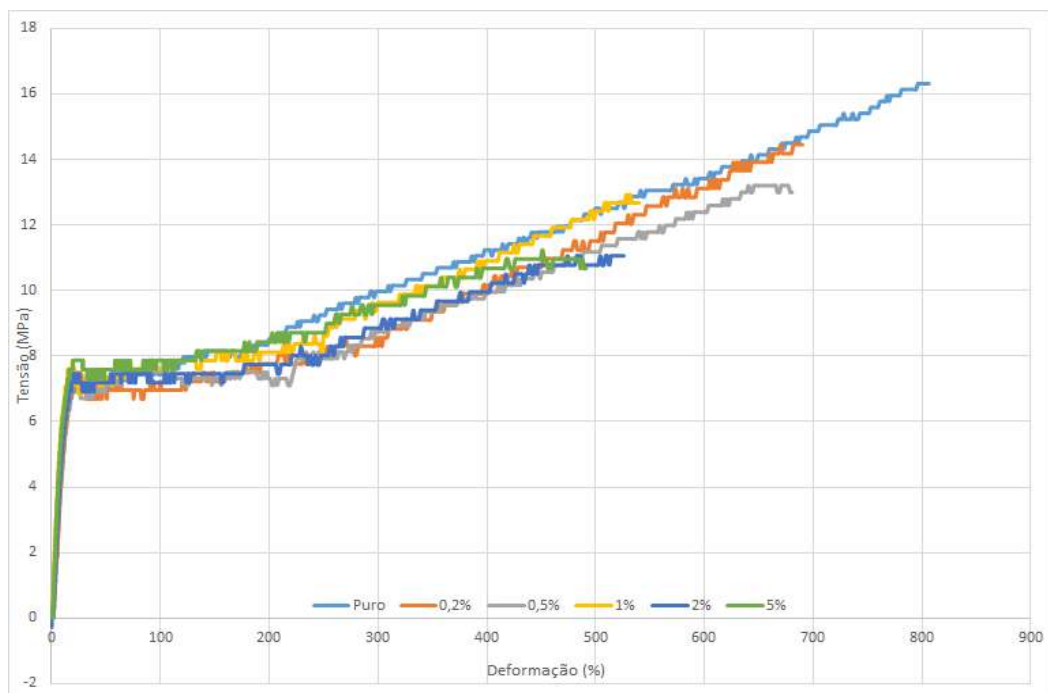


Figura 31. Sobreposição das curvas de Tensão-Deformação dos filmes.

Abaixo, na Tabela 8, encontram-se os valores obtidos para as propriedades mecânicas dos filmes. Nota-se que houve um aumento significativo no módulo de Young com a adição de carga, de cerca de 32 %, indicando um aumento de rigidez dos mesmos. Isto pode ocorrer devido às características mecânicas intrínsecas do grafeno.

À medida que houve um aumento nas concentrações de NPG nas matrizes de PBAT, percebe-se que, apesar de o desvio padrão estar elevado, houve uma tendência de diminuição do alongamento na ruptura, bem como da resistência à tração (aproximadamente 33 %). Isto pode indicar a existência de pontos fracos no material e um enrijecimento, devido à presença de aglomerações, levando a uma menor resistência mecânica (KASHI et al., 2018). Tais resultados também foram encontrados por Mittal et al. (2004).

Tabela 8. Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração.

Concentração de grafeno (% m/m)	Módulo de Young (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Limite de escoamento (MPa)	Resistência à tração (MPa)
Puro	47,3 ± 0,12	809 ± 145	7,2 ± 0,5	16,3 ± 2,7
0,2	52,5 ± 0,07	697 ± 65	7,5 ± 0,3	14,5 ± 1,4
0,5	51,3 ± 0,16	684 ± 104	7,5 ± 0,8	13,2 ± 1,6
1	61,6 ± 0,06	542 ± 110	7,8 ± 0,4	12,9 ± 1,1
2	55,2 ± 0,03	534 ± 86	7,5 ± 0,4	11,1 ± 1,1
5	62,4 ± 0,08	498 ± 125	7,9 ± 0,3	10,9 ± 1,8

5.6. Difração de Raios X

A Figura 32 apresenta a curva de DRX obtida para o NPG, onde pode-se observar um pico de difração em $2\theta = 26,5^\circ$, que é referente ao plano cristalográfico (002). A alta intensidade desse pico característico pode indicar uma estrutura multicamada do composto. Já na Figura 33, tem-se a curva do PBAT puro, em que verificamos os seguintes picos, com suas respectivas reflexões basais: $16,6^\circ$ (011), $17,5^\circ$ (010), $20,7^\circ$ (110), $23,2^\circ$ (100), $24,8^\circ$ (111) (KASHI et al., 2018).

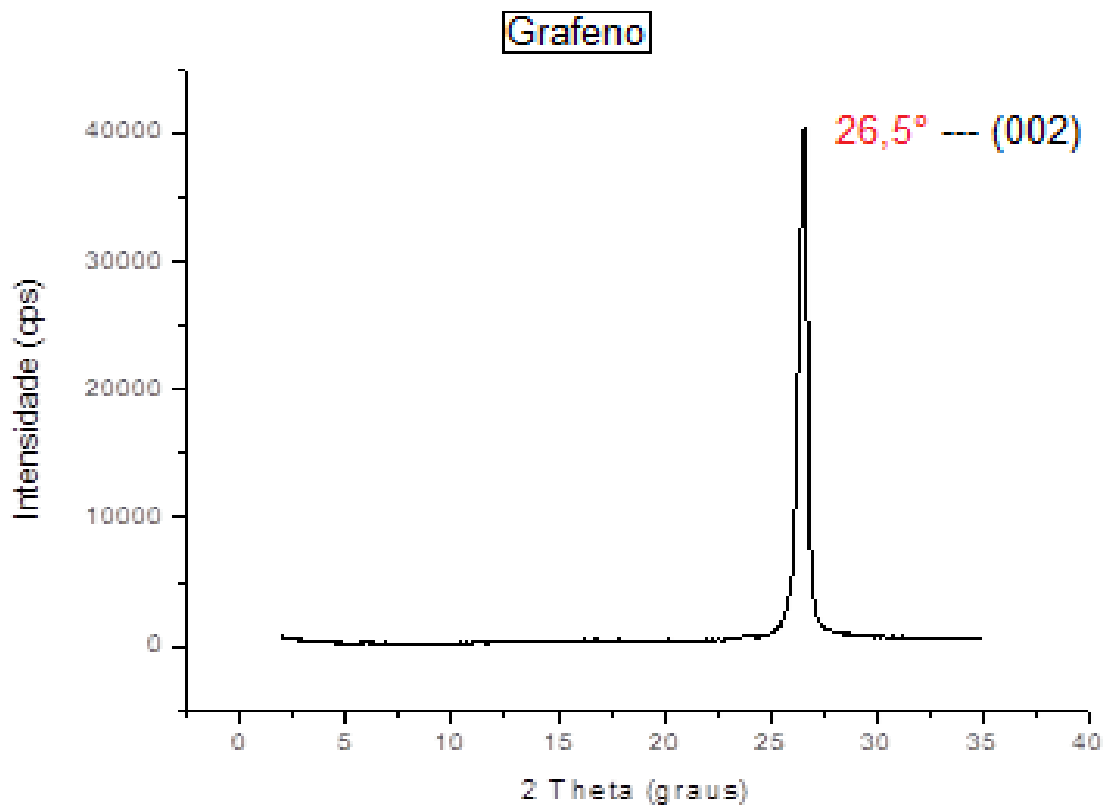


Figura 32. Difratoograma do NPG.

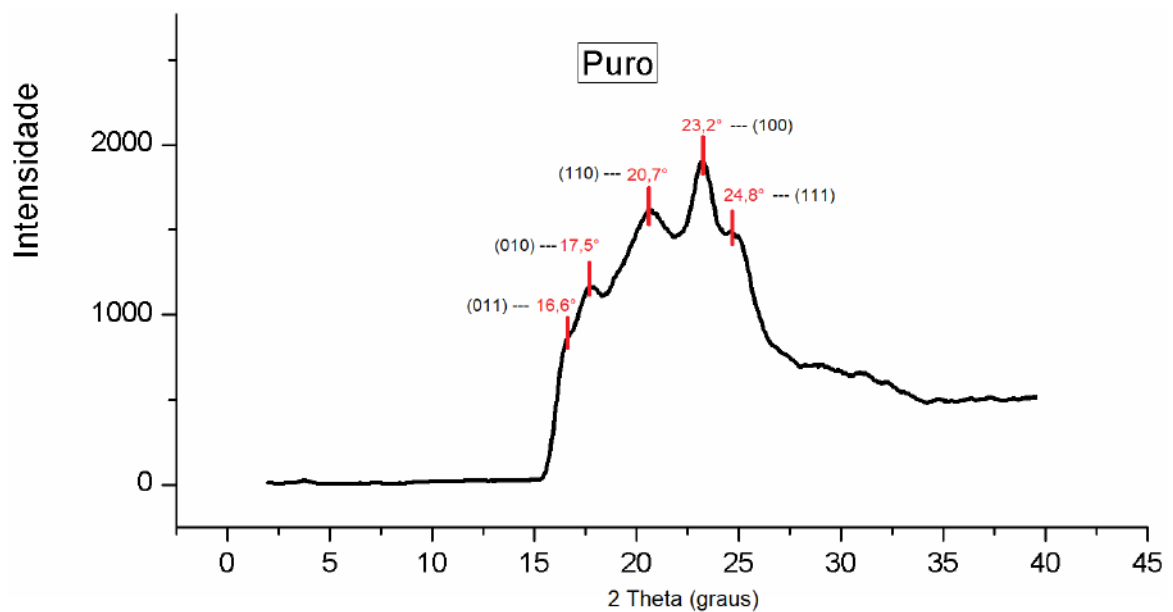


Figura 33. Difratoograma do PBAT puro.

A partir das curvas de DRX dos nanocompósitos (Figura 34), onde foram sobrepostos os difratogramas correspondentes a cada concentração de grafeno no PBAT, verifica-se o crescimento do pico de difração do grafeno. O aumento da intensidade visualizado pode estar associado a uma maior sobreposição de camadas

grafíticas com o aumento da concentração (WANG et al., 2008). Portanto, a maioria das camadas empilhadas de grafeno resistiram ao cisalhamento durante a mistura por extrusão, mantendo sua estrutura multicamadas original.

Pode-se observar também que não houve alteração significativa nos ângulos e nas intensidades dos picos do PBAT com NPGs incorporadas, demonstrando que possivelmente as mesmas não alteram substancialmente a estrutura semicristalina da matriz polimérica. Em um estudo sobre nanocompósitos de PBAT / montmorilonita, Chivrac et al. (2006) também não detectaram alterações perceptíveis na cristalinidade do PBAT com adição de argila.

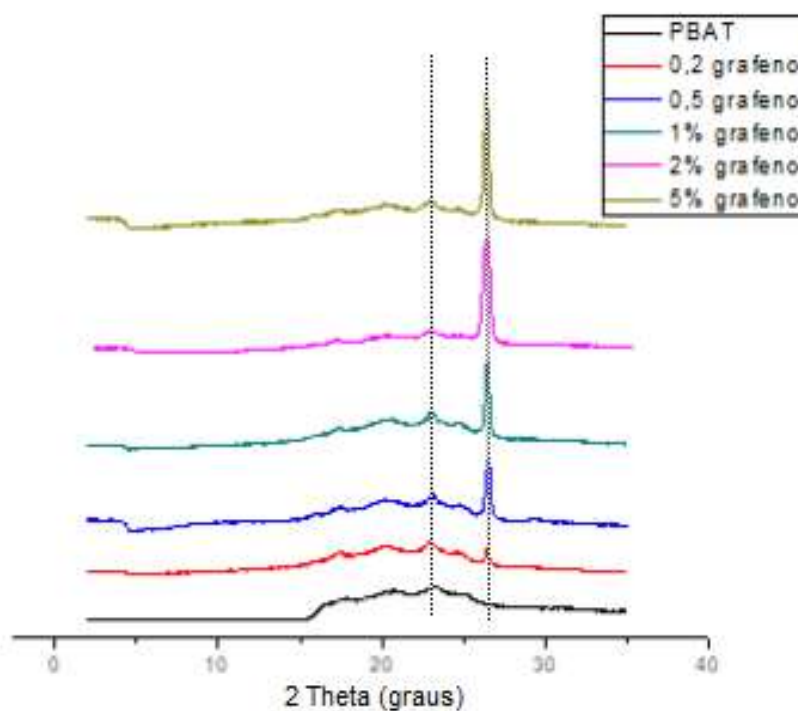


Figura 34. Difratogramas dos filmes de PBAT puro e de NPG/PBAT (0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0% p/p).

5.7. Microscopia óptica

Conforme pode-se notar nas imagens abaixo (Figura 35), houve a presença de alguns aglomerados de carga ao longo do nanocompósito, sendo possíveis fontes de imperfeição cristalina. Esta característica pode ser atribuída ao processamento na extrusora que não se mostrou suficiente para causar uma exfoliação adequada nas multicamadas de grafeno do NPG.

É notável que com o aumento da carga, há uma mudança visual na coloração em relação ao PBAT puro, indicando uma homogeneização/ dispersão do material, apesar de não ter ocorrido o cisalhamento adequado do NPG.

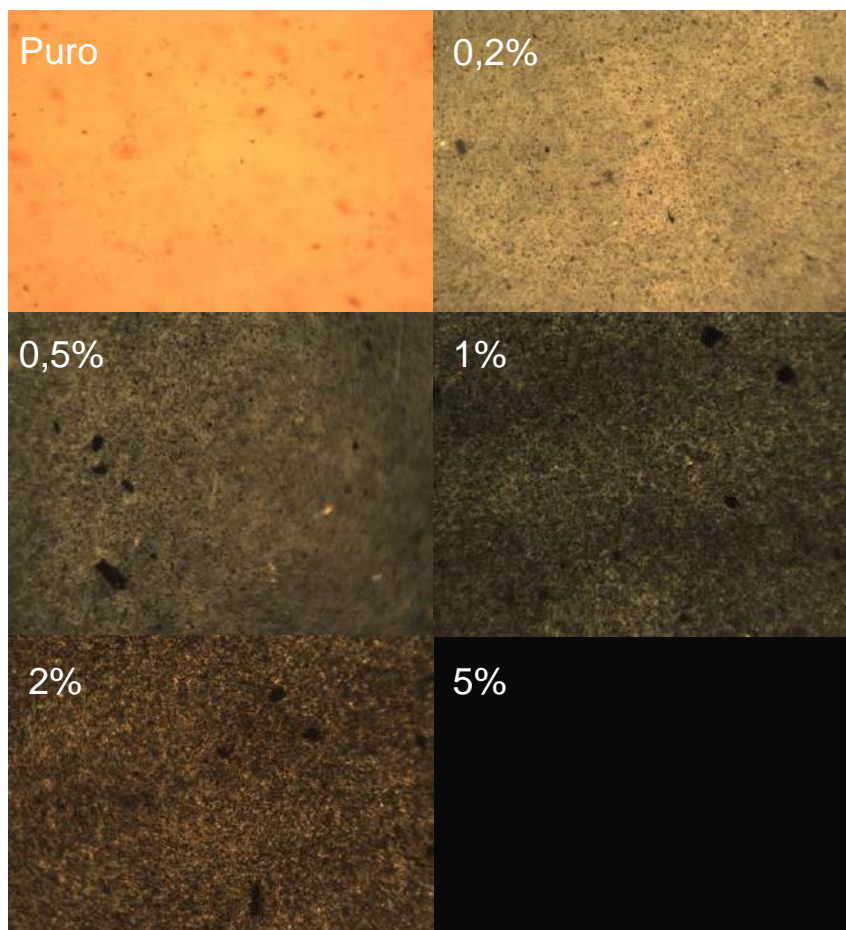


Figura 35. Imagens de microscopia óptica dos filmes de NPG/PBAT, com aumento de 100 vezes.

5.8. MEV

Na Figura 36, verificam-se imagens de MEV para o NPG puro, com 5000 e 15000 vezes de aumento, onde pode-se perceber o grafite em lâminas. Nota-se que estas multicamadas de grafeno encontram-se com larguras em torno de 2 μm , o que está de acordo com a ficha técnica do fabricante.

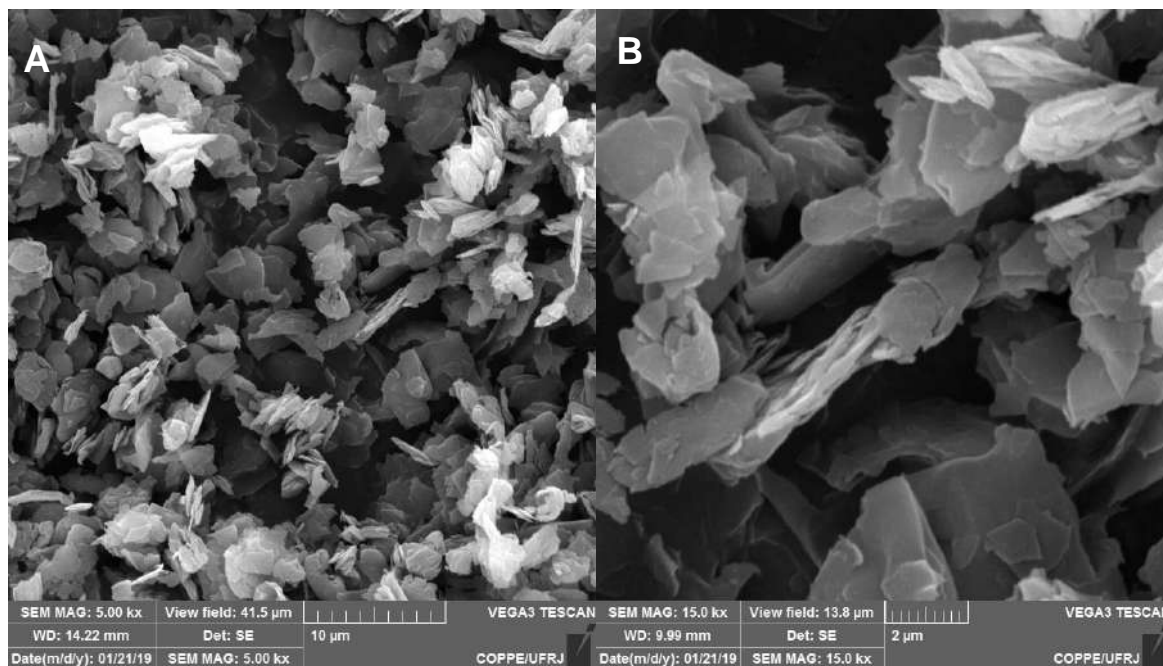


Figura 36. MEV do NPG com aumento de A) 5000 vezes e B) 15000 vezes.

A partir das imagens a seguir (Figura 37), com aumento de 5000 vezes, pode-se visualizar as fraturas em formato de escamas proporcionadas pela quebra através do nitrogênio líquido. Pequenas estruturas brancas podem ser observadas, possivelmente se tratando de aglomerados de NPG.

A limitação operacional (equipamento, material de cobertura etc.) não permitiu uma maior ampliação com resolução adequada, tornando-se difícil visualizar a interação do polímero com a carga.

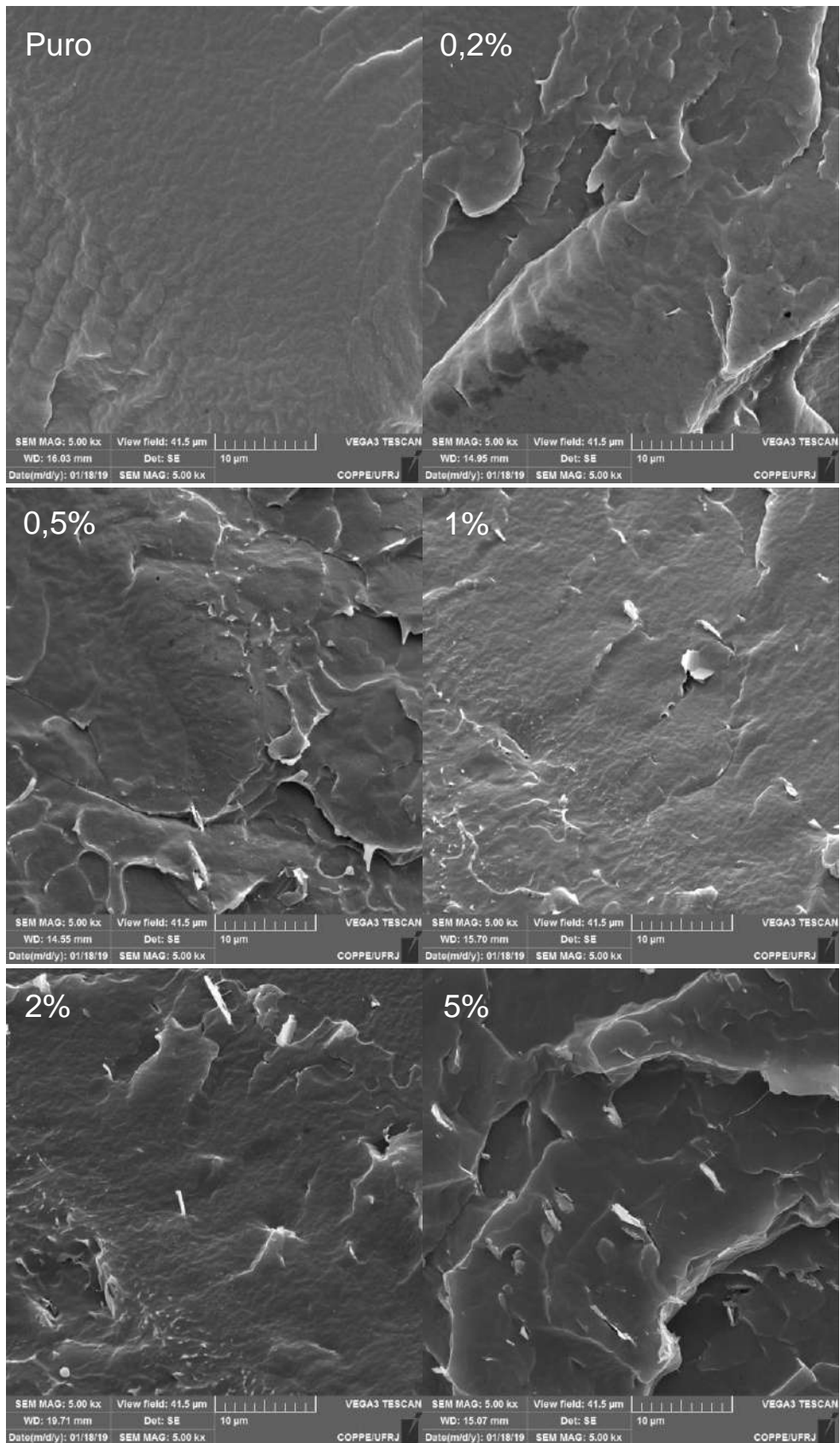


Figura 37. Imagens de MEV com aumento de 5000x dos filmes de nanocompósitos de NPG/PBAT A) Puro B) 0,2% C) 0,5% D) 1% E) 2% F) 5% (p/p).

6. Conclusões

A partir dos resultados obtidos por este estudo, pode-se concluir que as condições de processamento não foram adequadas para promover uma eficiente exfoliação da carga. Portanto, os filmes produzidos se assemelham mais a microcompósitos do que a nanocompósitos. A adição das NPGs promoveu um aumento do Módulo de Young, que ficou mais evidente na concentração de 5 % p/p, em que houve uma elevação de, aproximadamente, 33 %. Contudo, notou-se uma redução do alongamento e da tensão na ruptura, por conta de o material estar mais enrijecido.

As análises térmicas de DSC mostraram que a carga (NPG) possivelmente agiu como agente nucleante, favorecendo o aumento da temperatura de cristalização, em cerca de 9 °C, e da temperatura de fusão. Como não houve, em geral, alteração na entalpia, tem-se indícios de uma melhor perfeição cristalina no compósito. As análises de TGA apontaram que houve uma leve diminuição de estabilidade térmica. Além disso, os resultados do DRX mostraram que não houve alteração perceptível na estrutura semicristalina do polímero com adição de carga. A intensidade do pico de grafeno na análise corroborou com a conclusão de não formação do nanocompósito.

7. Sugestões

- Realizar um estudo sobre as condições de processamento do PBAT com cargas de NPG de maneira que haja uma correta dispersão do material e uma exfoliação efetiva.
- Efetuar os testes de permeabilidade nos filmes para avaliar as propriedades de barreira.
- Proceder com um estudo reológico para avaliar a deformação do material frente a forças cisalhantes.
- Investigar a performance do material quanto a condutividade térmica.

8. Referências

BASF AG. Press release for the exhibition K98, Dusseldorf, Germany, 1998.

BASF AG. BASF Safety data sheet. BASF SE, Ludwigshafen, Germany, 2006

BASTARRACHEA, Luis et al. Biodegradable Poly (butylene adipate-co-terephthalate) Films Incorporated with Nisin: Characterization and Effectiveness against *Listeria innocua*. **Journal of food science**, v. 75, n. 4, p. E215-E224, 2010.

BORDES, Perrine; **POLLET,** Eric; **AVÉROUS,** Luc. Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 2, p. 125-155, 2009.

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

CAMARGO, Pedro Henrique Cury; **SATYANARAYANA,** Kestur Gundappa; **WYPYCH,** Fernando. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. **Materials Research**, v. 12, n. 1, p. 1-39, 2009.

CAROLINO, Adriano de Souza, Estimativa do Percentual de Cristalinidade de Polímeros Semicristalinos derivados da Anilina através dos Padrões de Difração de Raios X, 2017

"**Certified Compostable and Biodegradable Co-Polyester - ecoflex®**". Disponível em:https://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU/portal/show/content/products/biodegradable_plastics/ecoflex. Acesso em 07-01-2018..

CHIVRAC, Frédéric et al. Aromatic copolyester-based nano-biocomposites: elaboration, structural characterization and properties. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 14, n. 4, p. 393-401, 2006.

DUBONOS, S. V., **GRIGORIEVA,** I. V., **FIRSOV,** A. A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, p.666-669, 2004.

FENG, Saihua et al. Crystallization and creep of the graphite nanosheets based poly (butylene adipate-co-terephthalate) biocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 587, p. 72-80, 2014.

GEYER, Roland; **JAMBECK**, Jenna R.; **LAW**, Kara Lavender. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science advances*, v. 3, n. 7, p. e1700782, 2017.ites **Science and Technology**, v. 72, n. 12, p. 1459-1476, 2012.

JIANG, Long; **WOLCOTT**, Michael P.; **ZHANG**, Jinwen. Study of biodegradable polylactide/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. **Biomacromolecules**, v. 7, n. 1, p. 199-207, 2006.

KASHI, S., Gupta, R. K., Kao, N., Hadigheh, S. A., & Bhattacharya, S. N. (2018). Influence of graphene nanoplatelet incorporation and dispersion state on thermal, mechanical and electrical properties of biodegradable matrices. **Journal of Materials Science & Technology**, 34(6), 1026–1034

KASHI, Sima et al. Electrical, thermal, and viscoelastic properties of graphene nanoplatelet/poly (butylene adipate-co-terephthalate) biodegradable nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 27, 2016.

KIJCHAVENGKUL, Thitisilp et al. Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 12, p. 2641-2647, 2010.

LANGE, J.; **WYSER**, Yves. Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging—a review. **Packaging Technology and Science: An International Journal**, v. 16, n. 4, p. 149-158, 2003.

LENZ, R.W. (1993) Biodegradable polymers. In: Langer R.S., Peppas N.A. (eds) Biopolymers I. **Advances in Polymer Science**, vol 107. Springer, Berlin, Heidelberg

NOVOSELOV, K. S., **GEIM**, A. K., **MOROZOV**, S. V., **JIANG**, D., **ZHANG**, Y.,

LIMA, Denille Brito de. Variações do grafeno: uma abordagem ab-initio de novas estruturas bidimensionais. 2012. **Tese de Doutorado**. Universidade de São Paulo.

LUCAS, Elizabete F.; **SOARES**, Bluma G.; **MONTEIRO**, Elisabeth EC. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Editora E-papers, 2001.

MALDONADO, Luiz Felipe et al. Interação polímero-grafeno: um estudo sobre biodegradação. 2016.

MARSH, Kenneth; **BUGUSU**, Betty. Food packaging—roles, materials, and environmental issues. **Journal of food science**, v. 72, n. 3, p. R39-R55, 2007.

MITTAL, Vikas; **CHAUDHRY**, Ali U.; **LUCKACHAN**, Gisha E. Biopolymer—thermally reduced graphene nanocomposites: structural characterization and properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 147, n. 1-2, p. 319-332, 2014.

MITTAL, Vikas; **CHAUDHRY**, A. U.; **MATSKO**, Nadejda B. “True” biocomposites with biopolyesters and date seed powder: Mechanical, thermal, and degradation properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 19, 2014.

MUELLER, Rolf-Joachim. Biological degradation of synthetic polyesters—enzymes as potential catalysts for polyester recycling. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 10, p. 2124-2128, 2006.

OYAMA, Hideko T. et al. Water-disintegrative and biodegradable blends containing poly (L-lactic acid) and poly (butylene adipate-co-terephthalate). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 49, n. 5, p. 342-354, 2011.

PASTRANA-MARTÍNEZ, Luisa et al. Nanotubos e grafeno: os primos mais jovens na família do carbono!. **QUÍMICA**, v. 128, p. 21-27, 2013.

PALSIKOWSKI, Paula Alessandra et al. Estudo do comportamento da biodegradação em solo de blendas compatibilizadas de PLA/PBAT e seus efeitos genotóxicos e mutagênicos. 2015.

PlasticsEurope, **Plastics—The Facts 2016: An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data** (PlasticsEurope, 2016).

“**Polymer stress-strain curve**”, disponível em: <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/polymers/stress-strain.php>, acessado em: 20/11/2018.

REN, Peng-Gang et al. Biodegradable graphene oxide nanosheets/poly-(butylene adipate-co-terephthalate) nanocomposite film with enhanced gas and water vapor barrier properties. **Polymer Testing**, v. 58, p. 173-180, 2017.

STANDARD, A. S. T. M. D3418: **ASTM Standard Test Method for Transition Temperatures of Polymers By Differential Scanning Calorimetry**, 2015.

STANDARD, A. S. T. M. D882/02. **ASTM standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting**, 2004.

TIWARI, Ashutosh et al. **Graphene materials: fundamentals and emerging applications**. John Wiley & Sons, 2015.

VACCIOLI, Kleber. Estudo da blenda PBAT/PLA com cargas. **Tese de Doutorado**. Universidade de São Paulo.

WANG, Guoxiu et al. Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 22, p. 8192-8195, 2008.

“**What is the Life Cycle of a Plastic Bottle?**”. Disponível em: <https://www.wisegeek.com/what-is-the-life-cycle-of-a-plastic-bottle.htm> Wise Geek. Visto 24 de Junho, 2018.

WITT, U. et al. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. **Chemosphere**, v. 44, n. 2, p. 289-299, 2001

YOUNG, Robert J. et al. The mechanics of graphene nanocomposites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 72, n. 12, p. 1459-1476, 2012.

ZARBIN, Aldo JG; **OLIVEIRA**, Marcela M. Carbon nanostructures (nanotubes and graphene): Quo Vadis?. **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533-1539, 2013.)