



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

FRANCISCO DE ASSIS SALES RIBEIRO

**FIBRAS ELETROFIADAS DE PLA/GO E PLA/RGO:
Propriedades mecânicas e espectroscopia vibracional**

Recife
2021

FRANCISCO DE ASSIS SALES RIBEIRO

**FIBRAS ELETROFIADAS DE PLA/GO E PLA/RGO:
Propriedades mecânicas e espectroscopia vibracional**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Área de concentração: Materiais não-metálicos

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão

Coorientador: Prof. Dr. Walter Mendes de Azevedo

Recife

2021

Catálogo na fonte
Bibliotecária Monick Raquel Silvestre da S. Portes, CRB4-1217

R484f Ribeiro, Francisco de Assis Sales
Fibras eletrofiadas de PLA/GO e PLA/RGO: propriedades mecânicas e espectroscopia vibracional / Francisco de Assis Sales Ribeiro. – 2021.
75 f.: il., fig., tab.

Orientador: Eduardo Henrique Lago Falcão.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência de Materiais, Recife, 2021.

Inclui referências e apêndice.

1. Materiais não-metálicos. 2. Eletrofiação. 3. Nanocompósito. I. Falcão, Eduardo Henrique Lago (orientador). II. Título.

620.19 CDD (23. ed.) UFPE - CCEN 2022-139

FRANCISCO DE ASSIS SALES RIBEIRO

**FIBRAS ELETROFIADAS DE PLA/GO E PLA/RGO:
Propriedades mecânicas e espectroscopia vibracional**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovado em: 04/08/2021

BANCA EXAMINADORA

Prof.º. Dr.º. Eduardo Henrique Lago Falcão
(Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof.ª. Dr.ª. Glória Maria Vinhas
(Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof.ª. Dr.ª. Ana Cláudia Vaz de Araújo
(Examinadora Externa)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Eduardo Falcão pela orientação, pelos ensinamentos que carregarei comigo eternamente, por toda atenção dedicada e, principalmente, pela paciência durante todo o tempo de realização desse trabalho.

Ao Prof. Walter Azevedo, pela coorientação, por ter cedido acesso ao Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES), pelo qual pude realizar a produção dos materiais.

A Ângela pela parceria amigável e as ideias compartilhadas em cada etapa.

A Aldebarã, que exerceu o papel de coorientador informal durante os experimentos, análises e interpretações.

A Thiago, pelas inúmeras vezes que me atendeu com total atenção e me ajudou desde o desenvolvimento do tema até os resultados finais da pesquisa.

A Karol por ter me proporcionado as primeiras experiências na produção do grafeno, ao qual me despertou interesse em trabalhar com esse material nessa pesquisa.

Aos demais participantes do grupo do Prof. Eduardo Falcão que, de forma direta ou indiretamente, contribuíram com a realização desse trabalho. Quero manifestar meu agradecimento a todos pela receptividade e companheirismo.

Ao Laboratório de Polímeros, onde realizei boa parte dos meus experimentos.

Aos meus pais, Joana D`arc e Gildenilton Ribeiro, e demais familiares, pelos cuidados, por sempre acreditarem na realização de meu sonho, e pela presença nos momentos mais difíceis quando precisei.

Aos técnicos, Edson (pelos MEVs), Simone (pelos espectros Ramans), Jefferson (pelos espectros de FT-IR), Yuri (pelos TGAs), Rubens (pelos ensaios mecânicos).

À Universidade Federal do Pernambuco (UFPE) pela oportunidade no curso.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”. (KING, M. L., 1964).

RESUMO

Fibras de poliácido láctico (PLA) preparadas por eletrofiação têm recebido atenção devido à sua alta área superficial, biocompatibilidade e biodegradabilidade. No entanto, a resistência mecânica relativamente baixa do PLA tem limitado suas aplicações. A inclusão do grafeno em materiais poliméricos é uma estratégia para melhorar seu desempenho mecânico. Neste trabalho, compósitos de PLA e óxido de grafeno (GO) foram obtidos via eletrofiação a partir de soluções de PLA em dimetilformamida e diclorometano, com adições de GO variando entre 1% e 4% por peso. Os compósitos foram também submetidos a condições redutoras para conversão *in situ* do GO em rGO (óxido de grafeno reduzido). Imagens de microscopia eletrônica dos filmes mostraram fibras relativamente homogêneas com diâmetro médio de 0,46 μm . Os ensaios mecânicos mostraram que o compósito com 1% de GO apresentou melhora em diversas propriedades: módulo de elasticidade (186,4%), alongamento na ruptura (229,4%) e tenacidade (445,6%), quando comparado às fibras de PLA puras. Concentrações mais elevadas de GO levaram a uma redução nas propriedades mecânicas, o que pode ser atribuído à aglomeração de GO e interferência nas interações das cadeias poliméricas. De forma geral, o tratamento nas condições redutoras causou uma piora nas propriedades mecânicas, exceto para o PLA puro, que não mostrou alteração. As análises de FTIR mostraram pequenos deslocamentos em alguns sinais, que podem estar relacionados às interações entre o GO e o PLA. No entanto, os deslocamentos desaparecem após o tratamento, sugerindo que pode ser devido à remoção dos grupos funcionais. As análises de Raman mostraram uma diminuição nos valores da razão das intensidades (I_D/I_G) das bandas D e G do GO quando ocorre o tratamento, reforçando indícios da redução *in situ* do GO. Esses resultados indicam que é possível melhorar significativamente as propriedades mecânicas das fibras de PLA eletrofiadas com a adição de pequenas quantidades de GO. Os resultados também sugerem que é possível obter a redução *in situ* do GO disperso no PLA.

Palavras-chave: poliácido láctico; grafeno; eletrofiação; propriedades mecânicas; nanocompósito.

ABSTRACT

Poly(lactic acid) (PLA) fibers prepared by electrospinning have received attention due to their high surface area, biocompatibility and biodegradability. The relatively low mechanical strength of PLA, however, has limited its applications. The inclusion of graphene in polymeric materials is a strategy to improve their mechanical performance. In this work, composites of PLA and graphene oxide (GO) were obtained via electrospinning from PLA solutions in dimethylformamide and dichloromethane, with GO additions ranging from 1% to 4% by weight. The composites were also subjected to reductive conditions for the *in situ* conversion of GO into rGO (reduced graphene oxide). Electron microscopy images of the films showed relatively homogeneous fibers with a mean diameter of 0.46 μm . Mechanical tests showed that the composite with 1% GO showed an improvement in several properties: modulus of elasticity (186,4%), elongation at break (229,4%) and tenacity (445,6%), when compared to the pure PLA fibers. Higher concentrations of GO led to a worsening in the mechanical properties, which can be attributed to the agglomeration of GO and interference with polymer chain interactions. In general, the treatment under reductive conditions caused a deterioration in the mechanical properties, except for pure PLA, which showed no change. FTIR analysis showed small shifts in some signals, which may be related to interactions between GO and PLA. These shifts reversed after treatment, suggesting that they may be due to the removal of functional groups. Raman analyses showed a decrease in the values of the intensity ratio between the D and G bands (I_D/I_G) of GO after the treatment, supporting that reduction of GO indeed took place. These results indicate that it is possible to significantly improve the mechanical properties of electrospun PLA fibers by adding small amounts of GO. The results also suggest that it is possible to carry out the *in situ* reduction of GO dispersed in PLA.

Keywords: poly(lactic acid); graphene; electrospinning; mechanical properties; nanocomposite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação estrutural do grafeno	17
Figura 2 –	Representação geral da obtenção do GO a partir da esfoliação química do grafite	18
Figura 3 –	Representação estrutural do óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido	20
Figura 4 –	Isômeros ópticos do ácido láctico	22
Figura 5 –	Síntese do PLA por condensação direta e polimerização do anel	23
Figura 6 –	Tipos de ensaios mecânicos: (a) tração; (b) compressão; (c) cisalhamento; (d) torção	28
Figura 7 –	Esquema de equipamento para a medida de propriedades mecânicas	29
Figura 8 –	Curva tensão-deformação	31
Figura 9 –	Imagem das fibras de PLA puro (a), PLA/GO (b) e PLA/rGO (c) ..	38
Figura 10 –	Imagem das fibras de PLA puro (a), PLA/GO 4% (b) e PLA/rGO 4% (c)	39
Figura 11 –	Imagem de MEV das fibras de PLA puro (a), PLA/GO 1% (b), PLA/GO 2% (c), PLA/GO 3% (d), PLA/GO 4% (e)	40
Figura 12 –	Imagens de MEV das fibras PLA/rGO 1% (a), PLA/rGO 2% (b), PLA/rGO 3% (c). PLA/rGO 4% (d)	41
Figura 13 –	Comparação entre os espectros de FTIR e Raman para o PLA Puro	42
Figura 14 –	FTIR do GO, PLA Puro, PLA com 1 % e 4% de GO, antes e após o tratamento	44
Figura 15 –	Espectros Raman para os compósitos PLA/GO (a) e PLA/rGO (b)	45
Figura 16 –	Curvas de tensão-deformação para os compósitos (a) PLA/GO e (b) PLA/rGO	47
Figura 17 –	Tensão máxima para os compósitos (a) PLA/GO e (b) PLA/rGO ...	51
Figura 18 –	Módulo de Young para os compósitos (a) PLA/GO e (b) PLA/rGO	52
Figura 19 –	Alongamento na ruptura para os compósitos (a) PLA/GO e (b) PLA/rGO	53
Figura 20 –	Tenacidade para os compósitos (a) PLA/GO e (b) PLA/rGO	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Propriedades mecânicas de alguns polímeros	33
Tabela 2 –	Descrição de todos os solventes usados na obtenção dos materiais .	34
Tabela 3 –	Comparação entre os espectros de FTIR e Raman para o PLA Puro	42
Tabela 4 –	Razão I_D/I_G e A_D/A_G para os compósitos PLA/GO e PLA/rGO	46
Tabela 5 –	Propriedades mecânicas do PLA puro, PLA tratado, PLA/GO e PLA/rGO	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	acrilonitrila butadieno estireno (do inglês <i>acrylonitrile butadiene styrene</i>)
BBB	biocarvão
CMF	nanofibrilas de celulose (do inglês <i>cellulose nanofibrils</i>)
DCM	diclorometano
DMF	N, N-dimetilformamida
DRX	difratometria de raios X
FTIR	espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (do inglês <i>Fourier Transform Infrared</i>)
GNPs	nanoplasmas de grafeno (do inglês <i>graphene nanoplates</i>)
GO	óxido de grafeno (do inglês <i>graphene oxide</i>)
HBD	dendrítico hiper-ramificado (do inglês <i>hyper-branched dendritic</i>)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MEV	microscopia eletrônica de varredura
PET	politereftalato de etileno (do inglês <i>polyethylene terephthalate</i>)
PEN	politereftalato de etileno (do inglês <i>polyethylene terephthalate</i>)
PETG	polietileno tereftalato glicol (do inglês <i>polyethylene terephthalate glycol</i>)
PHB	poli(hidroxibutirato)
PHBV	poli(hidroxibutirato-co-valerato)
PLA	poliácido láctico
PVA	acetato de polivinila (do inglês <i>polyvinyl acetate</i>)
PVC	policloreto de vinila (do inglês <i>polyvinyl chloride</i>)
rGO	óxido de grafeno reduzido (do inglês <i>reduced graphene oxide</i>)
RPM	rotação por minuto

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.2	OBJETIVOS EXPECÍFICOS	16
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1	GRAFENO	17
3.1.1	Óxido de grafeno	18
3.1.2	Óxido de grafeno reduzido	20
3.2	POLIÁCIDO LACTICO (PLA)	22
3.2.1	Compósitos e nanocompósitos com PLA	24
3.2.2	Compósitos de PLA/Grafeno	26
3.3	ENSAIOS MECÂNICOS	27
3.3.1	Ensaio de tração	29
3.3.2	Propriedades mecânicas obtidas a partir da curva tensão-deformação.....	30
4	MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1	MATERIAIS	34
4.2	OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFITE	34
4.3	PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE PLA/GO	35
4.4	PROCESSAMENTO DE ELETROFIAÇÃO	35
4.5	REDUÇÃO IN SITU DO ÓXIDO DE GRAFENO	36
4.6	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	36
4.6.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	36
4.6.2	Microscopia óptica	36
4.6.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) ..	37
4.6.4	Espectroscopia Raman	37
4.6.5	Ensaio mecânico de tração	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1	ANÁLISE VISUAL DAS FIBRAS ELETROFIADAS	38
5.1.2	Microscopia óptica	39
5.1.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	39
5.2	ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL	42

5.2.1	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	42
5.2.2	Espectroscopia Raman	45
5.3	ENSAIOS MECÂNICOS DE TRAÇÃO	47
6	CONCLUSÕES	57
7	PERSPECTIVAS	58
	REFERÊNCIAS	59
	APÊNDICE A – DADOS COMPLEMENTARES	75

1 INTRODUÇÃO

A fabricação de materiais ecologicamente corretos em forma de fibras tende a ampliar sua gama de aplicações desde campos biomédicos até dispositivos de armazenamento de energia (Sill, T. J.; Recum, 2008; Mao *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2021). Uma estratégia já bem estabelecida para a fabricação de fibras de diâmetros submicrométricos é a eletrofiação, que vem se destacando por ser uma técnica simples, de baixo custo e de fácil processamento (Doshi e Reneker, 1995; Fong *et al.*, 1999; Tana *et al.*, 2005).

Durante o processo de eletrofiação, é aplicada uma tensão entre a ponta de uma seringa, onde contém a solução do polímero, e o coletor, no qual serão depositadas as fibras. À medida que a tensão aumenta, inicia-se a quebra do equilíbrio entre a repulsão coulombiana e a tensão superficial (Liu *et al.*, 2017). Em consequência disso, um jato líquido estável pode ser descarregado da ponta do cone de Taylor até o coletor. Com o emaranhado das moléculas do polímero, a sobreposição da corrente e a força elétrica lateral, esses fatores resultam no afinamento do jato e evaporação substancial do solvente que deixa para trás a deposição do polímero na forma de fibras (Shenoy *et al.*, 2011).

As características das fibras obtidas pela técnica de eletrofiação dependem muito do controle dos parâmetros de processamento, tais como tensão aplicada, taxa de fluxo, distância da agulha ao coletor, viscosidade da solução, densidade de carga líquida transportada pelo jato de eletrofiação e alguns parâmetros ambientais como umidade e temperatura (Dong *et al.*, 2014; Huang e Thomas, 2018). Observações experimentais vêm mostrando que, para evitar a formação de fibras frisadas, é preciso que a concentração do polímero esteja respeitando seu valor crítico. Abaixo desse valor ocorrerá a formação de fibras frisadas devido à instabilidade de Rayleigh (Gupta *et al.*, 2003; Shenoy *et al.*, 2005).

Diversos polímeros têm sido estudados para a fabricação de fibras via eletrofiação, como PVC, PVA, ABS e PET (Bilginer e Yildiz, 2020; Le *et al.*, 2021; Jiang *et al.*, 2020; Mu *et al.*, 2021). Dentre eles, o PLA vem se destacando como um dos polímeros mais reportados na literatura para esse fim, por possibilitar a produção de fibras bem definidas e com alto grau de homogeneidade (Casasola *et al.*, 2014; Casasola *et al.*, 2016). Inclusive, estudos mostraram que a escolha cuidadosa do sistema de solvente pode garantir a produção de fibras livres de defeitos e com características únicas, como rugas, nanoporos na superfície e no interior (Wannatong *et al.*, 2004; Huang e Thomas, 2018).

O PLA é um poliéster alifático derivado de fontes renováveis, comumente usado em aplicações biomédicas em razão de sua biocompatibilidade e excelente biodegradabilidade (Elmowafy *et al.*, 2019). Por oferecer propriedades que conferem a de um polímero ambientalmente amigável, diversos estudos buscam ampliar sua gama de aplicações; entretanto, o PLA apresenta algumas desvantagens que limita seu uso (Sonchaeng *et al.*, 2018). Entre as limitações do PLA, destacam-se propriedades mecânicas relativamente baixas que o torna inviável para aplicações que exigem esforços mecânicos (Nampoothiri *et al.*, 2010; Sonchaeng *et al.*, 2018).

A baixa resistência mecânica de nanofibras de PLA leva a uma má operabilidade e, portanto, dificulta muito sua aplicação (Mao *et al.*, 2018). Uma das estratégias para melhorar as propriedades mecânicas de polímeros consiste na incorporação de cargas ou reforços para formar compósitos poliméricos (Baneshi *et al.*, 2021). Fibras e nanoestruturas de carbono estão entre as cargas mais utilizadas para tal fim. O óxido de grafeno, um precursor bastante estudado do grafeno, tem sido incorporado ao PLA, no qual vem apresentando resultados promissores, principalmente, no desempenho mecânico (Pinto *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2015; Mao *et al.*, 2018).

O óxido de grafeno é um derivado do grafeno que, por apresentar grupos funcionais em sua superfície, interage com diversas matrizes poliméricas, sendo considerado um potencial de enchimento para compósitos poliméricos (Ye e Feng, 2013). Por outro lado, os grupos funcionais presentes (como hidroxilas, carboxilas e epóxi) atribuem um caráter hidrofílico, o que facilita a dispersão em solventes polares aquosos, como água (Pavoski *et al.*, 2017). O óxido de grafeno é isolante por consequência da ausência de elétrons π -conjugado; entretanto, essa rede de elétrons pode ser parcialmente restaurada por processos de redução obtendo o óxido de grafeno reduzido que é condutor (Konios *et al.*, 2014).

A incorporação de óxido de grafeno reduzido em PLA é sempre um desafio, devido à dificuldade em conseguir uma dispersão homogênea na matriz polimérica. Visto isso, Silva *et al.* (2020) conseguiram preparar eletrodos de PLA/rGO sob condições de redução *in situ*. Após observarem um notável aumento na corrente elétrica e menor resistência à transferência de elétrons para o eletrodo proposto, esses resultados sugerem que é possível a incorporação do óxido de grafeno reduzido a partir do óxido de grafeno disperso na matriz polimérica.

Tendo em vista que é possível melhorar as propriedades do PLA incorporando óxido de grafeno, pouco tem sido investigado com óxido de grafeno reduzido. Contudo, até o presente momento não é reportado na literatura fibras eletrofiadas de PLA com óxido de grafeno reduzido; assim como também não é reportado um estudo das propriedades mecânicas mais detalhado de fibras de PLA/GO, sendo que é um trabalho de grande interesse em pesquisas acadêmicas e industriais, pelas inúmeras aplicações que esse compósito possibilita.

Além do mais, como o PLA é relativamente hidrofóbico, espera-se que as fibras possam apresentar resistência ao tratamento em solução de borohidreto de sódio, evitando o colapso. E, por apresentar elevada área superficial, existe a possibilidade de facilitar a entrada do agente redutor em meio as fibras até entrar em contato com o GO, promovendo a conversão do GO em rGO diretamente na matriz polimérica.

Neste trabalho, foram preparadas fibras de PLA por eletrofiação a partir de soluções de dimetilformamida (DMF) e diclorometano (DCM), contendo entre 1 e 4% de GO em relação à massa do PLA. Os materiais foram também submetidos a tratamento com borohidreto de sódio, a fim de verificar a possibilidade de converter o GO a rGO *in situ*. As caracterizações dos materiais incluíram a microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia vibracional (FTIR e Raman) e ensaios mecânicos de tração.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL:

O objetivo geral deste trabalho consiste na obtenção de fibras via eletrofiação de PLA, PLA/GO e PLA/rGO e no estudo de suas propriedades mecânicas e espectroscopia vibracional.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

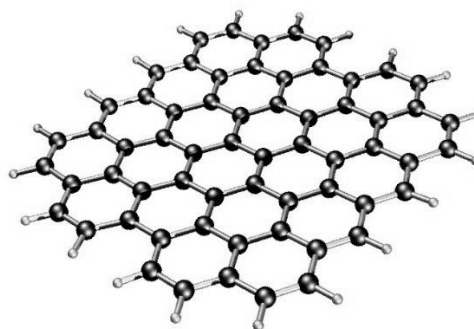
- Otimização dos parâmetros de eletrofiação para obtenção das fibras;
- Tratamento das fibras obtidas com solução de borohidreto de sódio, para verificar seu efeito sobre o PLA e PLA/GO;
- Caracterização dos materiais por microscopia óptica e eletrônica;
- Caracterização dos materiais por espectroscopia vibracional (FTIR e Raman), para entendimento das interações reforço-polímero e dos efeitos do tratamento com borohidreto de sódio;
- Realização de testes mecânicos nos materiais para determinação de propriedades relevantes como módulo de Young, alongamento na ruptura, tensão máxima e tenacidade.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 GRAFENO

O grafeno é um dos materiais carbonáceos que mais vem despertando interesse em muitos campos de estudos, devido apresentar excelentes propriedades físicas e químicas (Rafiee *et al.*, 2019). De acordo com a definição da IUPAC, o grafeno é considerado como uma única folha de átomos de carbono com hibridização sp^2 . Esses átomos de carbono estão ligados covalentemente, formando uma rede plana bidimensional, como pode ser visto na Figura 1 (Pavoski *et al.*, 2017).

Figura 1 - Representação estrutural do grafeno.



Fonte: Adaptada de Tang *et al.*, 2010.

Com relação a sua estrutura, os autores assemelham muito a estrutura de um favo de mel, pela forma como os átomos de carbono estão distribuídos (Novoselov *et al.*, 2004). Os átomos de carbono apresentam 4 elétrons de valência, incluindo mais 3 elétrons (elétron 2s, elétron 2p_x e elétron 2p_y), levando à formação de orbitais híbridos sp^2 , no qual o elétron restante (responsável pela ligação π) está livre para se mover no plano de átomos de carbono (Berger *et al.*, 2004; Yu *et al.*, 2020). Essa estrutura eletrônica atribuída ao grafeno faz dele um excelente condutor elétrico.

Novoselov e Geim receberam o Prêmio Nobel de Física em 2010 por reportarem a obtenção do grafeno e pelo estudo de propriedades elétricas (Novoselov *et al.*, 2004). Esses autores descobriram que, além ser possível a produção de grafeno em poucas camadas por meio de clivagem mecânica (método *Scotch tape*), foi constatado que o grafeno apresenta uma condutividade a temperatura ambiente maior do que qualquer material. Estudos subsequentes mostraram que o grafeno é 200 vezes mais resistente do que o aço e apresenta uma transparência de cerca de 97,3% (Salavaganione *et al.*, 2011; Poroski *et al.*, 2017).

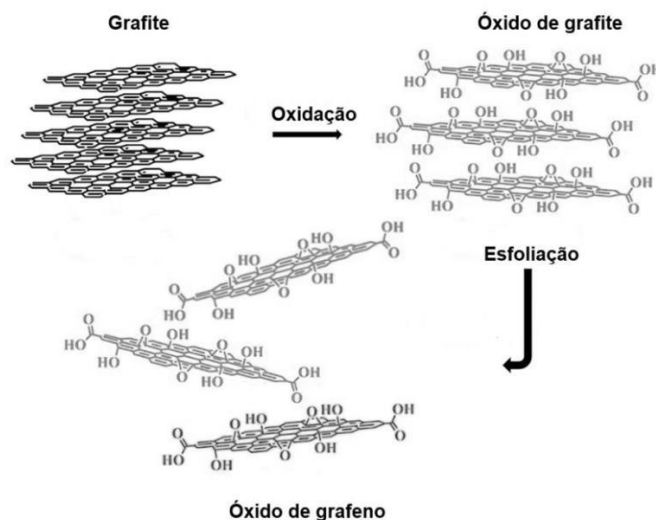
Antes do trabalho de Novoselov, Geim e colaboradores, considerava-se que o grafeno e outros materiais de espessura monoatômica seriam instáveis. Então, embora antes conhecido apenas como um modelo teórico, atualmente, um grande número de grupos de pesquisa vem desenvolvendo vários métodos para se obter grafeno em grande escala, incluindo seus principais derivados, como óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) (Liao *et al.*, 2018; He *et al.*, 2016; Deokar *et al.*, 2015; Skakalova *et al.*, 2018). As excelentes propriedades mecânicas, elétricas e ópticas do grafeno e seus derivados os tornam um material atraente que possibilitam inúmeras aplicações tecnológicas (Liao *et al.*, 2018).

3.1.1 Óxido de grafeno:

O óxido de grafeno (GO) é um derivado do grafeno, com estrutura bidimensional similar, mas apresentando defeitos e grupos oxigenados decorrentes do processo de preparação. O GO, tipicamente, apresenta uma proporção entre carbono e oxigênio em torno de 2,0, podendo chegar próximo a 3,0 (Cheng *et al.*, 2013). Pode haver também hidrogênio na composição do GO (Rafiee *et al.*, 2019).

A produção do GO é realizada a partir da oxidação do grafite, onde os grupos oxigenados irão promover uma diminuição das interações entre as camadas de grafeno que formam o grafite, aumentando a distância interplanar entre as camadas e produzindo o óxido de grafite (Pavoski *et al.*, 2017). Após isso, o material oxidado é submetido, por exemplo, a tratamento ultrassônico, provocando a separação das folhas (Figura 2). Logo, essas folhas (até no máximo 10 folhas empilhadas) serão denominadas óxido de grafeno (Cheng *et al.*, 2013).

Figura 2 - Representação geral da obtenção do GO a partir da esfoliação química do grafite.



Fonte: Adaptada de Georgakilas *et al.*, 2016.

Os principais grupos funcionais oxigenados presentes no óxido de grafeno são carbonila, carboxilato, hidroxila e epóxi. Esses grupos se localizam tanto nas bordas como dentro dos planos dos domínios gráfiticos, comprometendo a rede aromática. Isso produz um material sem a condutividade característica do grafite ou do grafeno. (Marcano *et al.*, 2010; Skakalova *et al.*, 2018). Por outro lado, os grupos atribuem ao GO um caráter hidrofílico, facilitando a dispersão do material em água (Pavoski *et al.*, 2017). As ligações π -conjugadas podem ser parcialmente restauradas removendo-se os grupos funcionais por processos de redução (Yalcin *et al.*, 2015). Com isso, o material passa a adquirir o seu caráter condutor e uma estrutura próxima à do grafeno puro, porém com uma quantidade significativa de defeitos (Silva *et al.*, 2017).

Em geral, desde muito tempo já se vem desenvolvendo métodos para a esfoliação do grafite em fase líquida. Todos esses métodos envolvem agentes oxidantes fortes em meio ácido para a formação de uma suspensão coloidal (Brodie *et al.*, 1859; Staudenmaier, 1898; Hummers e Offeman, 1958). Uma das vantagens do grafeno obtido pela esfoliação do grafite é a possibilidade de produção em grande escala. Além disto, estudos mostram que o método de preparação afeta significativamente as propriedades do GO (Poh *et al.*, 2012).

Em 1859, Brodie relatou, pela primeira vez, a produção de óxido de grafite, adicionando clorato de potássio e ácido nítrico em uma pasta de grafite. Após observar um aumento na massa do grafite, foi determinado que o material era constituído de carbono, oxigênio e hidrogênio (Brodie, 1859). Após 40 anos, Hoffman modificou o método de Brodie, substituindo parte do nitrato de potássio por ácido sulfúrico concentrado. Entretanto, a mistura era muito perigosa devido ao risco de explosão (Staudenmaier, 1898).

Em 1958, Hummers e Offeman (1958) desenvolveram um método alternativo mais rápido e seguro, o qual é hoje denominado método de Hummers. Esse método fez uso do nitrato de sódio (NaNO_3) e permanganato de potássio (KMnO_4) dissolvidos em ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado. A reação entre esses dois compostos produz o heptóxido de dimanganês (Mn_2O_7), que é altamente reativo e responsável pela oxidação do grafite. Segundo Chowdhury *et al.* (2014), o nitrato de sódio é responsável pela oxidação das folhas na parte basal, resultando na incorporação de grupos epóxi e também na funcionalização do grupo hidroxila. Já o heptóxido de dimanganês é responsável pela oxidação nas bordas das folhas, resultando na inserção de grupos ácidos carboxílicos.

Essas reações que ocorrem no método de Hummers causam menos riscos de explosão, comparado aos métodos anteriores. Entretanto, são produzidos gases nocivos, como ClO_2 , NO_2 e N_2O_4 e subprodutos contendo manganês. Além disso, os produtos contêm íons Na^+ e

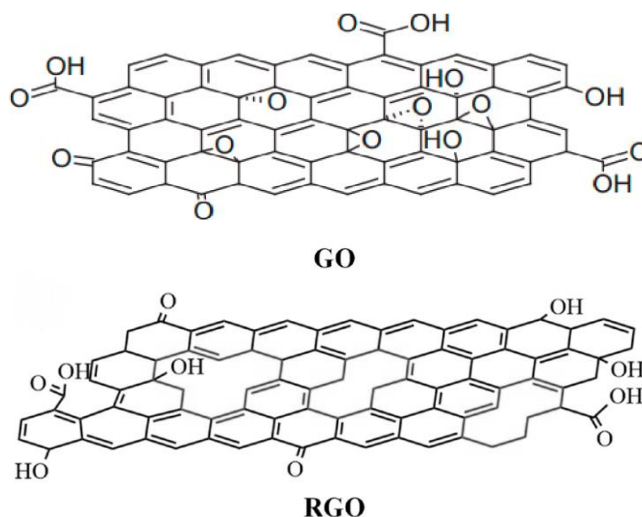
NO_3^- , que são de difícil remoção (Yu *et al.*, 2020). Com base nisso, diversos grupos de pesquisa vêm desenvolvendo métodos alternativos para a produção de grafeno *in situ*, que minimizem ou eliminem esses problemas, especialmente, a liberação de gases nocivos (Dreyer *et al.*, 2010).

Atualmente, existem diversas versões modificadas do método de Hummers, que são mais frequentemente usados para a oxidação do grafite (Kovtyukhova *et al.*, 1999; Park e Ruoff, 2009; Marcano *et al.*, 2010; Yu *et al.*, 2016; Minitha *et al.*, 2017). De forma geral, todas essas versões envolvem oxidantes fortes em meio ácido com algumas modificações que buscam uma produção mais eficiente do óxido de grafeno.

3.1.2 Óxido de grafeno reduzido

A remoção dos grupos oxigenados do GO leva o material a recuperar uma estrutura conjugada próxima à do grafeno puro (Figura 3), resultando no óxido de grafeno reduzido, rGO, (Konios *et al.*, 2014). O processo de redução possibilita a restauração da rede de elétrons π , que por sua vez recupera as propriedades elétricas (Paredes *et al.*, 2009); entretanto, após a redução é esperado que o material apresente defeitos estruturais na rede cristalina que pode afetar negativamente as propriedades elétricas (Pavoski *et al.*, 2017).

Figura 3 - Representação estrutural do óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.



Fonte: Adaptada de Ma *et al.*, 2017.

Segundo Pei e Chang (2012), os grupos oxigenados presentes no plano basal são os principais a afetar negativamente a condutividade, enquanto os grupos que se encontram nas bordas influenciam menos. Espera-se que a redução do GO atinja dois objetivos principais: a

remoção dos grupos oxigenados e a diminuição de desordem estrutural. Nesse ponto, o rGO pode exibir propriedades semelhantes às do grafeno puro, incluindo uma alta condutividade elétrica (Tarcan *et al.*, 2020).

Após a redução do GO, mudanças visuais podem ocorrer. Como o processo de redução pode melhorar drasticamente a condutividade elétrica do GO, o aumento dos portadores de cargas pode melhorar a reflexão da luz incidente, fazendo com que a amostra de rGO apresente um brilho metálico (Pei e Chang, 2012). A redução do GO também pode resultar em uma mudança na cor da amostra, passando de marrom para preto. Alguns autores atribuem essa mudança de cor ao termo “re-grafitização”, referindo-se à restauração parcial da rede conjugada, tornando-se próxima à do grafite (Stankovich *et al.*, 2007).

É importante entender também que o processo de redução influencia na qualidade do rGO (Tarcan *et al.*, 2020). Existem dois métodos principais de redução: a redução química e a térmica. Na redução química, o processo pode ocorrer em temperatura ambiente ou com aquecimento moderado (Pei e Chang, 2012). Geralmente, nesse método, usam-se agentes redutores como hidrazina (Morimoto *et al.*, 2016), ácido ascórbico (Fernandez *et al.*, 2012) ou borohidreto de sódio (Shin *et al.*, 2009). O uso de temperaturas relativamente baixas torna o método mais barato. Por outro lado, a remoção de subprodutos e reagentes residuais pode ser difícil.

Já na redução térmica, o GO é submetido a altas temperaturas sob atmosfera inerte ou redutora. Este processo causa a degradação dos grupos oxigenados e libera gases como CO e CO₂ (Tarcan *et al.*, 2020). A vantagem desse método é a eliminação da etapa de purificação, uma vez que não há outros reagentes e os subprodutos são gasosos. Embora o tratamento térmico seja eficaz na remoção de muitos grupos oxigenados, a alta temperatura pode danificar a rede gráfica em consequência da liberação violenta de gases e do próprio processo de degradação (Singh *et al.*, 2016). Além do mais, torna-se um método mais caro por causa do consumo alto de energia (Silva *et al.*, 2020).

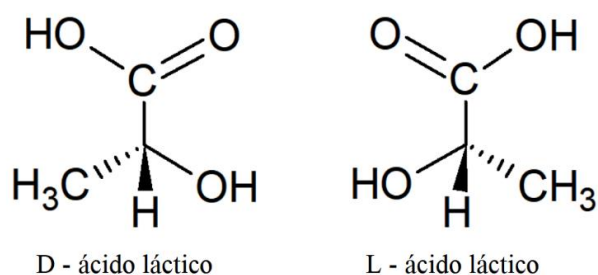
De forma geral, os métodos para se obter um material semelhante ao grafeno puro pela redução do GO ainda estão sendo explorados. Alternativas promissoras envolvem a redução eletroquímica, redução hidrotérmica, redução induzida por energia solar, redução guiada por seriografia, redução induzida por radiação (Marrani *et al.*, 2019; Fan *et al.*, 2020; Mohandos *et al.*, 2017; Ma e Tsukruk, 2017; Kumar *et al.*, 2011). Segundo Tarcan *et al.* (2020), a diversidade de processos de redução levará a produção de rGO com propriedades altamente diferente, dependendo do grau de redução.

3.2 POLIÁCIDO LÁCTICO (PLA)

O poliácido láctico (PLA, também chamado de ácido polilático ou poli (ácido láctico)) é um poliéster termoplástico alifático formado pela ligação de moléculas de ácido láctico. Esta molécula é de origem biológica, derivada de fontes renováveis, como amido de milho, cana de açúcar e vários outros resíduos de biomassa (Nofar *et al.*, 2018). Além de seu monômero ser de origem natural, seus processos de produção podem ser via polimerização enzimática, garantindo um meio de produção sustentável (Singhvi *et al.*, 2019). Este biopolímero tem tido grande sucesso comercial, devido a sua baixa toxicidade, boa biocompatibilidade, biodegradabilidade e propriedades mecânicas desejáveis (Jem e Tan, 2020).

O ácido láctico é um ácido orgânico de origem natural que foi descoberto em 1970 pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele (Juturu e Wu, 2016). Sua molécula é quiral, apresentando dois enantiômeros (isômeros ópticos, L e D-ácido láctico), como mostra a Figura 4. É um dos ácidos carboxílicos de maior ocorrência na natureza, e pode ser produzido por uma variedade de enzimas presentes nos organismos vivos (Jem e Tan, 2020). Por ser um composto orgânico contendo as funções ácido carboxílico (-COOH) e álcool (-OH), é considerado um monômero com potencial em conversões químicas, participando de vários processos bioquímicos (Varadarajan e Miller, 1999).

Figura 4 - Isômeros ópticos do ácido láctico.

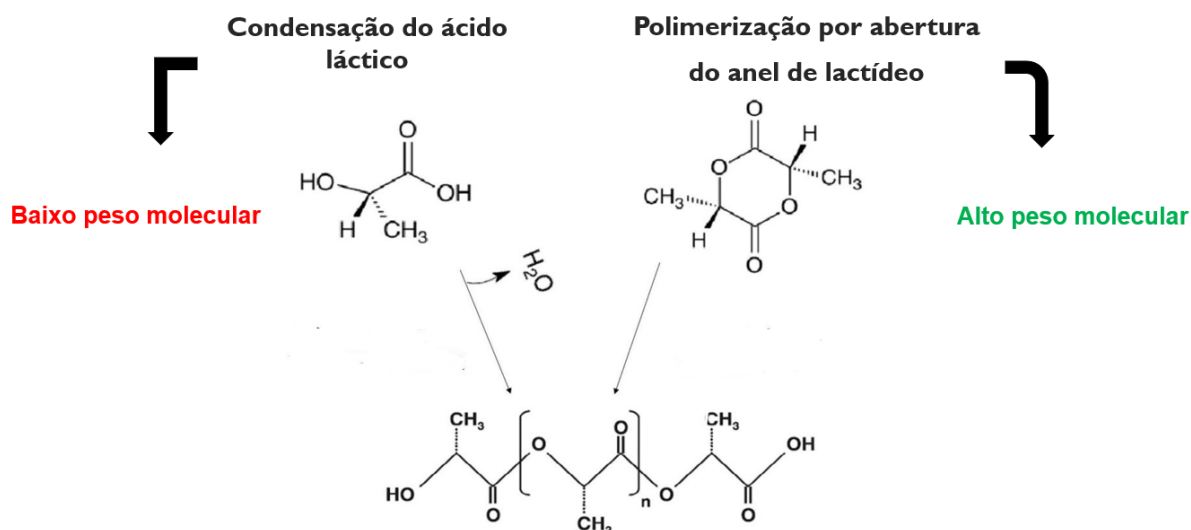


Fonte: Autoria própria (2021).

A síntese do PLA pode ser realizada diretamente a partir do seu monômero (ácido láctico) e revertida quando o polímero é degradado hidroliticamente (Singhvi *et al.*, 2019). Como mostrado na Figura 5, o PLA pode ser sintetizado pela condensação direta do ácido láctico, com eliminação de uma molécula de água por ligação formada, ou pela polimerização por abertura do anel, constituído pelo dímero (Nofar *et al.*, 2019). O método de polimerização por abertura do anel é usado para produzir PLA de alto peso molecular (Singhvi *et al.*, 2019).

Quando a síntese é realizada por condensação, água é produzida como um subproduto indesejado, e pode afetar o rendimento da polimerização (Auras *et al.*, 2014).

Figura 5 - Síntese do PLA por condensação direta e polimerização do anel.



Fonte: Adaptada de Auras *et al.*, 2014.

Para a produção de PLA de boa qualidade e com alto rendimento, os dois métodos dependem do grau de pureza do ácido láctico (Jem e Tan, 2020). Apesar de ser encontrado naturalmente, o ácido láctico utilizado na síntese do PLA, é produzido industrialmente por processo de fermentação. Segundo Jem *et al.*, 2010, a purificação do monômero no processo de fermentação industrial é indispensável para garantir o PLA de qualidade desejável. Com o controle da temperatura em combinação com o tipo e a concentração do catalisador, é possível controlar a razão das unidades de L – ácido láctico e D – ácido láctico (Gupta *et al.*, 2007). O PLA totalmente amorfo pode ser obtido com teor alto de D – ácido láctico (> 20%), enquanto o PLA cristalino pode ser produzido com teor baixo (<2%) (Cicero *et al.*, 2002).

O PLA apresenta uma completa biodegradabilidade, não poluindo o meio ambiente, evitando assim impactos ambientais associados ao seu descarte (Xiang *et al.*, 2017). A degradação do PLA ocorre por uma série de processos na natureza como oxidação, fotodegradação, hidrólise, enzimólise, biodegradação ou termólise. (Nampoothiri *et al.*, 2010). Segundo Elsayy *et al.* (2017), os parâmetros que podem ser usados para monitorar todo o processo de degradação podem incluir a perda de resistência mecânica e a redução do peso molecular.

Além do PLA apresentar um bom custo de processamento, o mesmo exibe propriedades mecânicas e físicas atraentes, como alta resistência, boa dureza e propriedades de barreira (Nofar *et al.*, 2019). Essas propriedades tornam o PLA um ótimo candidato para aplicações como embalagens de alimentos, impressão de materiais 3D, filmes agrícolas e construção de produtos para indústria automotiva (Xiang *et al.*, 2017). Por apresentar biocompatibilidade e características não tóxicas, o PLA é comumente usado para aplicações biomédicas, como engenharia de tecidos, administração de drogas e vasos sanguíneos. (Kramschuster e Turg, 2010; Wu *et al.*, 2016).

Embora o PLA apresente diversas vantagens com relação as suas propriedades e aplicações, ele também apresenta desvantagens significativas que podem limitar suas aplicações, como fragilidade, baixa estabilidade térmica, baixa tenacidade e baixo alongamento na ruptura (Nampoothiri *et al.*, 2010; Sonchaeng *et al.*, 2018). Por estes motivos, estudos que visam o melhoramento das propriedades mecânicas do PLA estão sendo intensivamente pesquisadas. Entre as diversas abordagens sendo consideradas, destacam-se misturas com outros polímeros, incorporação de aditivos, e formação de nanocompósitos (Nampoothiri *et al.*, 2010; Muller *et al.*, 2017; Bijarimi *et al.*, 2021).

3.2.1 Compósitos e nanocompósitos com PLA

Compósitos são uma mistura artificial de materiais quimicamente diferentes, formando um único material com interfaces distintas de cada material constituinte. A combinação das propriedades de ambas as fases constituintes no compósito resulta em um material com propriedades melhoradas. Normalmente, os materiais compósitos são constituídos por duas fases: a matriz, comumente chamada por fase contínua e a fase dispersa, também chamada de carga ou reforço (Callister, 2009).

Nanocompósitos são materiais compósitos que apresentam pelo menos um de seus constituintes com pelo menos uma dimensão em escala nanométrica (Travan *et al.*, 2010). Os constituintes apresentam diferentes estruturas e composições; logo os materiais construídos a partir deles podem ser multifuncionais (Singh e Agarwal, 2016). De todos os nanocompósitos investigados, os nanocompósitos poliméricos têm sido amplamente estudados para uma variedade de aplicações, uma vez que os polímeros apresentam um baixo custo de fabricação (Wagner e Vaia 2004).

Avanços na pesquisa de materiais que apresentam estruturas em escala nanométrica, motivados pela nanotecnologia, estimularam o desenvolvimento de materiais nanoestruturados com propriedades aprimoradas (Thostenson *et al.*, 2005). Nesse sentido, os

nanocompósitos estão sendo uma das áreas de pesquisa em constante evolução, atraindo a atenção de muitos cientistas e engenheiros (Singh e Agarwal, 2016).

Nos últimos anos, tem-se incorporado diversas compostos ao PLA com o intuito de melhorar suas propriedades, por este ser um material ecologicamente correto, porém apresentar algumas desvantagens. Dentre as desvantagens que os pesquisadores mais buscam solucionar destacam-se a fragilidade, baixa resistência ao calor e baixa ductilidade (Armentano *et al.*, 2015).

Estudos recentes mostraram que a mistura do PLA com outros biopolímeros para a formação de compósitos ternários obteve melhorias nas propriedades mecânicas do PLA. Yu *et al.* (2021) investigaram os efeitos da mistura PLA com nanocristais de celulose e nanopartículas de ZnO, formando um compósito ternário para embalagens ativas, e observaram melhorias na resistência a tração de 40,5%, comparado ao PLA puro. Observaram também melhorias de 43,6% nas propriedades de barreira de oxigênio, e 26,3% como barreira de vapor de água. No entanto, a estabilidade térmica diminuiu em comparação com o filme de PLA puro. Os autores atribuíram essa diminuição à ação do ZnO que, em altas temperaturas, catalisa reações de transesterificação intermolecular, gerando PLA com pesos moleculares mais baixos.

Aydemir e Gardne (2020) prepararam um compósito ternário de PLA com poli(hidroxibutirato) (PHB) reforçado com nanofibrilas de celulose (CNF). A estabilidade térmica dos compósitos foi melhorada, comparado aos seus componentes puros; entretanto, foi observada uma perda de peso igual para todas as amostras entre si. As propriedades mecânicas mostraram melhorias significativas. No entanto, nos compósitos com adição máxima de CNFs (4%), não houve melhorias. As melhorias só foram significativas nos compósitos com percentuais menores. Essa diminuição nas medidas mecânicas foi atribuída às aglomerações de CNFs. Resultados semelhantes foram observados nas medidas reológicas, melhorias só ocorreram nos compósitos com 1% de CNFs.

Zhang e Sun (2004) investigaram o melhoramento das propriedades mecânicas incorporando o polímero dendrítico hiper-ramificado (HBD). Os resultados sugeriram interações por pontes de hidrogênio entre o PLA e o HBD. Houve um melhoramento de 24,2% na resistência à tração, e 5,6% no alongamento na ruptura. Entretanto, o aumento na quantidade de HBD reduziu as medidas mecânicas. Melhoramentos tanto no alongamento na ruptura como na tração também foram vistos no trabalho de Ma *et al.* (2013), ao incorporar PHBV, um copolímero disponível comercialmente.

Alguns autores também relataram melhorias nas propriedades mecânicas com a incorporação de biocarvão (BC). Arrigo *et al.* (2020) observaram um aumento nos valores do módulo de tração em função da carga de BC. Entretanto, a resistência à tração do PLA contendo BC diminuiu em comparação com o PLA puro. Ngoen e Noipitak (2020) observaram comportamentos semelhantes ao incorporar o BC. Os resultados mostraram que a incorporação do pó de BC promoveu melhorias significativas no módulo de elasticidade, comparado ao PLA puro, mas a resistência à tração e o alongamento na ruptura diminuíram.

3.2.2 Compósitos de PLA/Grafeno

Vários trabalhos vêm reportando a incorporação de reforços de grafeno em compósitos de PLA, como alternativas para melhorar as propriedades e amenizar as desvantagens. O grafeno produzido a partir do grafite pode ser usado como nanoreforço para diversas matrizes poliméricas. Além do mais, o grafeno vem se mostrando como um nanoreforço de baixo custo, comparado aos nanotubos de carbono de paredes simples ou paredes múltiplas (Chieng *et al.*, 2012; Chieng *et al.*, 2014).

Kim *et al.* (2019), estudaram os efeitos de nanoplacas de grafeno eletricamente condutoras (GNPs) nas propriedades mecânicas do PLA. Os resultados mostraram melhorias na resistência à tração e na deformação máxima de 44% e 57%, respectivamente. Segundo esses autores, as melhorias são atribuídas ao efeito de endurecimento do compósito, permitindo a transferência de tensão para os GNPs. Entretanto, a deformação e a resistência do compósito diminuíram com adições de 2% em peso de CNPs e a elasticidade diminuiu com adições de 4% em peso. E com 10% em peso, o compósito tornou-se extremamente quebradiço, sem nenhuma flexibilidade. Segundo Zhao *et al.* (2010), no qual abordou um sistema semelhante, altas concentrações de GNPs promove conexões diretamente tocadas entre os GNPs, que são mais escorregadinhas, comparadas as conexões GNPs-PLA.

Pinto *et al.* (2012) estudaram a incorporação de óxido de grafeno (GO) e nanoplacas de grafeno (GNP) na matriz de PLA e seus efeitos nas propriedades mecânicas do compósito resultante. Foram observadas melhorias significativas nas propriedades usando uma carga de 0,4%. Entretanto, maiores percentuais de cargas comprometeram o desempenho do material, em consequência das aglomerações. Comparando os compósitos com 0,4% de reforço com o PLA puro, o módulo de Young aumentou 117%, e a resistência a tração, 95%. Os resultados foram muitos semelhantes, tanto para o GO como para o GNP. Contudo, o GO mostrou resultados ligeiramente melhores. Segundo os autores, isso se deu porque o GO contém grupos funcionais que favorecem as interações com os grupos hidrofílicos de PLA.

Zhang *et al.* (2015) incorporaram grafeno funcionalizado com octadecilamina em filmes de PLA. Os nanocompósitos mostraram resultados melhorados, apresentando aumentos de 34% na resistência à tração e 44% no módulo de Young. Essas melhorias foram atribuídas à dispersão homogênea na matriz de PLA, devido à presença dos grupos alquila presentes nas cadeias funcionalizadas do GO. Esses resultados indicam que grupos funcionais na estrutura do grafeno contribuem significativamente para as interações entre a carga de reforço (grafeno) e a matriz polimérica (PLA) e, conseqüentemente, melhorias nas propriedades mecânicas.

Gao *et al.* (2017) investigaram a influência do tamanho das nanoplaquetas de grafeno na matriz de PLA. Os tamanhos das cargas foram classificados como GNP-S (pequeno, com espessura de 2 nm) e o GNP-L (grande com espessura de 7 nm). Os percentuais de adição foram 5, 7, 10, 13 e 15%. Os resultados mostraram que as nanocargas GNP-L fragilizaram mais o PLA, e não provocaram nenhuma mudança significativa nas propriedades elétricas. Por outro lado, os sistemas PLA/GNP-S mostraram melhor condutividade elétrica e conservação na ductilidade do PLA nos sistemas com 5% de nanocarga. Esses resultados mostram que o tamanho das partículas de grafeno interfere nas propriedades mecânicas e elétricas do PLA.

Mao *et al.* (2018) estudou nanofibras de PLA/GO e investigou suas morfologias, estruturas e propriedades mecânicas. Os resultados mostraram fibras relativamente homogêneas, que apresentaram uma melhoria na resistência à tração e alongamento na ruptura. Além disso, o carregamento e a liberação do fármaco pelas membranas de nanofibras foram avaliados, e mostraram que diferentes drogas podem ser encapsuladas separadamente nas estruturas dos núcleos das fibras.

Como foi observado, cada vez mais está sendo explorada a busca por materiais ecologicamente corretos baseado em PLA, com propriedades mecânicas e elétricas melhoradas. Até o presente momento, porém, não foram encontrados na literatura trabalhos reportando estudos mais detalhados das propriedades mecânicas de fibras eletrofiadas de PLA/GO. Além disso, não foram encontrados estudos sobre o uso de condições redutoras do GO em fibras eletrofiadas.

3.3 ENSAIOS MECÂNICOS

Ensaio mecânico está relacionado há como o material se comporta quando submetido a uma força externa. A quantificação das propriedades mecânicas do material é obtida através dos ensaios mecânicos. Os ensaios podem ser realizados de forma rápida, isto

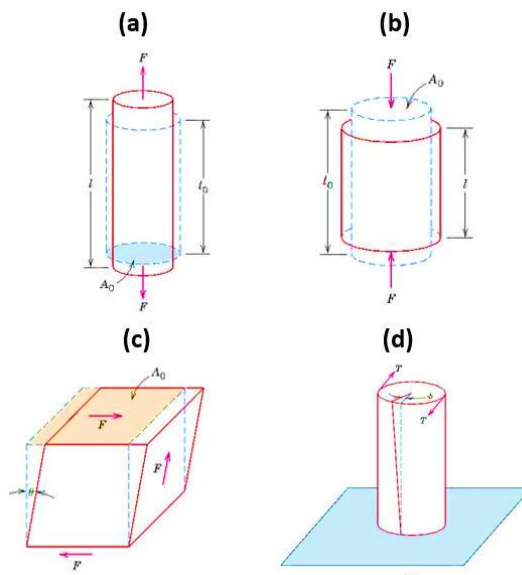
é, serem de curta duração, assim como de longa duração. A natureza da resposta é dependente tanto da estrutura química do material como da temperatura e demais condições de operação (Canevarolo, 2010).

Outro motivo importante da realização dos ensaios mecânicos é o controle da qualidade de um material e, mediante isso, verificar se este apresenta as especificações esperadas. Essas verificações são realizadas cuidadosamente em laboratórios que reproduzem da forma mais fiel possível perante as condições de serviço. As cargas aplicadas podem ser de tração, cisalhamento ou compressão (Callister, 2009).

A Figura 6 destaca os quatro principais tipos de ensaios: (a) ensaio de tração, que tende a alongar a peça no mesmo sentido da força aplicada; (b) compressão, que tende a comprimir a peça no sentido da força; (c) cisalhamento, que consiste em deslocar paralelamente, em sentidos opostos, duas seções de uma peça; e (d) torção, que se caracteriza como o movimento rotacional entre duas partes da peça.

Todos esses testes permitem saber como os materiais reagem aos tipos de esforços aplicados, quais são os seus limites de resistências e sob que condições eles se rompem.

Figura 6 - Tipos de ensaios mecânicos: (a) tração; (b) compressão; (c) cisalhamento; (d) torção.



Fonte: Adaptada de Callister, 2009.

Independentemente da direção externa da aplicação da força, internamente no material, ocorre o mesmo fenômeno que é chamado de movimentação de discordâncias. Esta movimentação é caracterizada pelo efeito que ocorre quando os átomos ficam desalinhados,

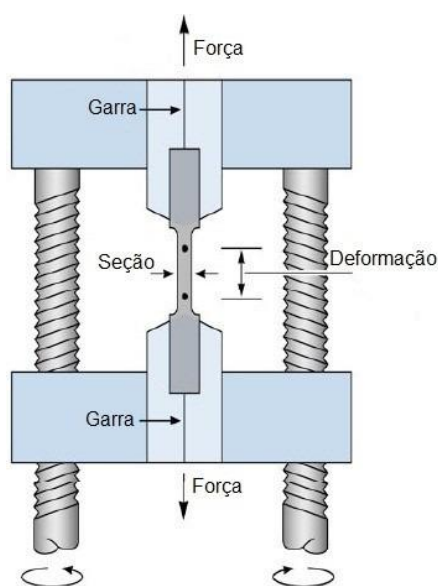
provocando uma distorção na rede cristalina (Padilha, 1997). Sendo assim, independente de qual for o tipo de ensaio mecânico, o fenômeno de distorção será o mesmo.

3.3.1 Ensaios de tração

Nos ensaios de tensão-deformação, aplica-se uma tração contínua na peça. Nesse teste a amostra é deformada, usualmente, até a fratura. Como visto na Figura 7, inicialmente, o corpo de prova de cada amostra é preso nas garras de fixação. Cada corpo de prova obedece a geometrias correspondentes a cada tipo de ensaio. Isso pode distinguir corpos de prova que são preparados para controle de qualidade (Marinucci, 2011).

A máquina é projetada para alongar o corpo de prova em uma determinada taxa constante, que é controlada pelo mecanismo de direcionamento. Em seguida, é aplicada uma força axial de tração, provocando a deformação do corpo de prova, ou seja, o aumento do comprimento e, conseqüentemente, a diminuição da área da seção transversal (Canevarolo, 2010).

Figura 7 - Esquema de equipamento para a medida de propriedades mecânicas.



Fonte: Mardoqueu, 2019.

Os principais parâmetros que são usados para quantificar a resistência mecânica dos polímeros e compósitos poliméricos são: módulo de Young (ou módulo de elasticidade), tensão máxima na ruptura, deformação máxima na ruptura e tenacidade (Zimmermann, 2014).

Geralmente, ao realizar os ensaios de tração, o equipamento gera uma curva força-deformação. Esta curva registra a tensão aplicada, no eixo y, em função da deformação

(absoluta ou relativa) observada no eixo x. No entanto, para minimizar o impacto que os fatores geométrico, cargas e alongamento causem nos resultados das análises, essas medidas são normalizadas para os respectivos parâmetros de tensão de engenharia e deformação de engenharia. A tensão (σ) de engenharia é definida pela equação:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} = \frac{(N)}{(mm^2)} = (MPa)$$

em que F é a carga instantânea aplicada na direção perpendicularmente à seção transversal do corpo de prova, em newton (N), e A_0 é a área da seção transversal antes de ser aplicada a carga, expressa em m^2 . Como os ensaios são realizados com corpos de prova geralmente pequenos, a unidade de área é convertida para mm^2 . Nesse caso, a unidade de tensão, que seria N/m^2 , passaria a ser N/mm^2 , equivalente ao MPa ($1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ N/m}^2$) (Callister, 2009).

A deformação de engenharia (ϵ) é definida de acordo com a equação:

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l_i - l_0}{l_0}$$

em que l_0 é o comprimento original da peça, e l_i é o comprimento instantâneo. Fazendo a relação, temos a diferença do comprimento instantâneo pelo comprimento inicial, que é o comprimento original antes da carga ser aplicada, dividido pelo comprimento original. A deformação de engenharia não possui unidades sendo, na maioria das vezes, expresso em porcentagens (Callister, 2009).

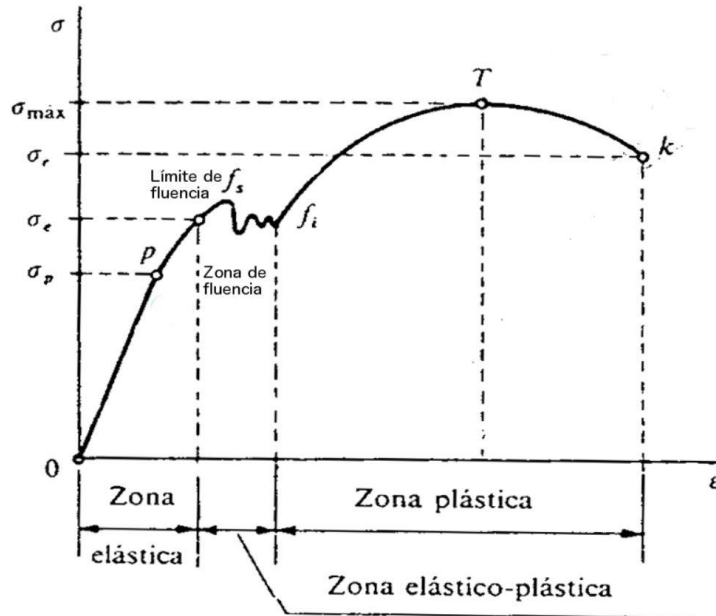
É importante enfatizar que essas medidas de tensão deformação são dependentes das dimensões do corpo de prova. Assim, por exemplo, se a área da seção transversal for dobrada, serão necessárias duas vezes o valor da tensão aplicada para uma mesma resposta.

3.3.2 Propriedades mecânicas obtidas a partir da curva tensão-deformação

A curva tensão-deformação de um material representa a relação entre tensão aplicada no corpo de prova e a deformação desse material sob carregamento, permitindo-nos analisar as propriedades (Lin e Kang, 2021). Depois de obtido o grau de deformação de uma estrutura e a magnitude da tensão imposta sobre ela, é obtido o gráfico da tensão (no eixo y) em função

da deformação (eixo x), como mostrado na Figura 8. A partir desse gráfico é possível determinar muitas das propriedades mecânicas dos materiais.

Figura 8 - Curva tensão-deformação.



Fonte: Wikipédia, 2021.

Quando a tensão e a deformação são proporcionais entre si, representado pela região linear (Figura 8), essa relação de proporcionalidade é definida como a lei de Hooke, podendo ser descrita pela equação:

$$\sigma = E\epsilon$$

A constante de proporcionalidade (E) é chamada de módulo de elasticidade, ou módulo de Young, cuja unidade é o GPa. Quando um material sofre deformação, no qual a tensão e a deformação são proporcionais entre si, esse processo é chamado de deformação elástica. A inclinação desse segmento nos fornece o valor do módulo de elasticidade e pode ser calculado a partir da lei de Hooke, sendo a razão da variação da tensão aplicada ($\sigma_1 - \sigma_0$) pela variação da deformação elástica ($\epsilon_1 - \epsilon_0$), como mostra a equação a seguir:

$$E = \frac{\sigma_1 - \sigma_0}{\epsilon_1 - \epsilon_0} = \frac{\text{MPa}}{(\%)} = (\text{GPa})$$

Esse valor mede a rigidez de um material, que é a resistência à deformação elástica. Na deformação elástica não ocorre quebra das ligações entre os átomos. Quando a carga aplicada cessa, o corpo de prova retorna a sua forma (Truesdell e Noll, 2004).

A Figura 8 mostra a zona de fluência. Nesta região, é encontrado o limite de proporcionalidade e o limite inicial de escoamento até o ponto mínimo de escoamento, dando início à deformação plástica. Do ponto de vista atômico, a deformação plástica ocorre devido à quebra de ligações químicas entre os átomos vizinhos originais, seguida da formação de ligações com os novos átomos vizinhos. Em consequência desse fenômeno, quando a tensão é removida, os átomos não retornarão às suas posições originais. Ao contrário da deformação elástica, a deformação plástica é irreversível.

O ponto T, no gráfico tensão deformação (Figura 8), representa a tensão máxima, na zona de deformação plástica, que o material suporta. O ponto K representa o ponto de ruptura, que está relacionado à resistência máxima suportada pelo material. Geralmente, entre esses dois pontos (T e K), há uma diminuição da área da seção transversal, o que acelera o processo de deformação até a ruptura do corpo de prova.

A partir do gráfico tensão-deformação, ainda podemos extrair uma propriedade muito importante, que é a ductilidade. Ela mede o grau de deformação plástica suportado até a fratura. Quando um material sofre deformação plástica muito baixa, esse material é denominado frágil. A ductilidade pode ser calculada pela equação a seguir:

$$\%EL = \frac{l_f - l_0}{l_0} \times 100$$

em que l_f representa o comprimento no momento da fratura e l_0 o comprimento inicial antes da tensão ser aplicada.

Outra propriedade indicativa da resistência de um material é chamada de tenacidade. A tenacidade é a capacidade máxima que um material apresenta em receber energia para quebrar completamente a amostra. A tenacidade é medida pela área completa da curva tensão-deformação (Lin e Kang 2021). Essa propriedade tem relação com a ductilidade dos materiais, onde seu valor é obtido calculando a área total da curva tensão-deformação até o ponto de fratura. Sua unidade é expressa em energia por unidade de volume (J/m^3).

Algumas medidas mecânicas podem ser realizadas atingindo-se ou não a resistência total do corpo de prova. Por exemplo, tensão máxima, módulo elástico (ou módulo de Young), deformação no escoamento e outras propriedades são caracterizadas independentes

da ruptura final do material. Por outro lado, tenacidade, deformação na ruptura, resistência ao impacto e outras são medidas que dependem da ruptura final do material (Canevarolo, 2010).

Tabela 1 - Propriedades mecânicas de alguns polímeros.

Polímero	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de Young (GPa)	Fonte
PLA	62	3,4	1,6	Wang <i>et al.</i> , 2017.
ABS	36,8	7,1	2,2	Jayanth, <i>et al.</i> , 2018.
PET	62,4	36,1	2,8	Trombini <i>et al.</i> , 2000.
PVC	100	20	3	Boletim técnico N° 03 PVC.
PEN	74,5	13,6	6,1	Bedia <i>et al.</i> , 2001.
PETG	25	93	1,6	Lam <i>et al.</i> , 2004.

Fonte: Autoria própria (2021).

Como pode ser observado na Tabela 1, o PVC se apresenta como o polímero mais resistente à tração. O etileno tereftalato glicol (PETG) se mostra com maior alongamento na ruptura. Porém, junto ao poliácido láctico (PLA), são os dois polímeros com menor módulo de elasticidade, comparativamente, caracteriza-se por uma baixa rigidez. Além do baixo módulo de elasticidade, o PLA também apresenta o menor percentual de alongamento na ruptura.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

O grafite 99,5% foi adquirido da Sigma-Aldrich. O permanganato de potássio (KMnO₄) 100% foi adquirido da Merck. O poliácido láctico (PLA) foi obtido comercialmente em forma de fios pela Prime 3D com densidade de 1,240 g/cm³. O diclorometano (DCM) foi escolhido para solubilizar o PLA, porque seus parâmetros de solubilidade estão próximos aos do PLA (Casosala *et al.*, 2014). O dimetilformamida (DMF) foi selecionado para dispersar o GO, por ser um bom dispersante e, ao mesmo tempo, apresentar uma boa miscibilidade em solventes orgânicos, incluindo o DCM. Na Tabela 2, estão descritos todos os solventes que foram empregados e seus respectivos fornecedores. Todos os solventes foram usados como recebidos, sem purificação adicional.

Tabela 2 - Descrição de todos os solventes usados na obtenção dos materiais.

Solventes	Fórmula	Marca	Concentração
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Neon	100%
Ácido clorídrico	HCl	Dinâmica	38%
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	Cinética	65%
Dimetilformamida	C ₃ H ₇ NO	Dinâmica	99,8%
Peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂	Vetec	30%

Fonte: Autoria própria (2021).

4.2 OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFITE

A produção do óxido de grafite (GO) foi realizada no Laboratório de Polímeros do DQF na UFPE. O óxido de grafite foi obtido a partir do grafite natural seguido do método de Hummers-Offeman modificado (Minitha, *et al.*, 2017; Araújo *et al.*, 2018). Inicialmente, pesou-se 2,0 g de grafite e 6,0 g de permanganato de potássio. Em seguida, adicionou-se o grafite em um béquer de 500 mL, seguido de 60 mL de ácido sulfúrico concentrado. Colocou-se o béquer em banho de gelo sob agitação constante até atingir ~10 °C. Adicionou-se, então, lentamente durante 20 minutos, o permanganato de potássio. Finalizada a adição do KMnO₄, a mistura foi retirada do banho de gelo e deixada sob agitação magnética à temperatura ambiente durante 24 horas. Após este período, adicionou-se lentamente 90 mL de água durante 10 minutos. Em seguida, foi adicionado, sob agitação vigorosa, 280 mL de água e

seguido de 20 mL de peróxido de hidrogênio. Logo, adicionou-se 1 mL de ácido clorídrico concentrado para a remoção das impurezas.

Após concluídas as etapas anteriores, foi possível observar a deposição de um material marrom escuro no fundo do recipiente, o que é característico do óxido de grafite. Em seguida, o produto foi separado da suspensão no processo de centrifugação com água destilada a 4000 rpm até atingir o pH 5 (pH da água). E, por fim, removeu-se o sobrenadante e depositou o produto sólido em placas de petri; em seguida, o material foi colocado em uma estufa, onde foi seco a 70 °C durante 12 horas; por fim, foi macerado e armazenado.

4.3 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE PLA/GO

Todas as soluções foram preparadas por agitação magnética em temperatura ambiente (~24°C) no Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES), do Departamento de Química Fundamental (DQF), da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

Inicialmente, os fios de PLA foram cortados em unidades menores, pesou - se suas respectivas massas e foram dissolvidos em 12 mL de DCM em um béquer de 50 mL. Após a adição, o sistema foi coberto com um papel filme em excesso, para evitar a evaporação do solvente e, conseqüentemente, o aumento da viscosidade. Em seguida, colocou-se em agitação magnética por 2 horas em temperatura ambiente. Posteriormente, o GO foi disperso em 8 mL DMF em banho de ultrassom durante 2 horas, para a obtenção do óxido de grafeno. As massas do GO foram calculadas com base na massa do PLA, seguindo os percentuais 1%, 2%, 3% e 4% (%p/p).

Após o término de preparação das duas soluções, a dispersão do GO foi vertida na solução de PLA e deixada sob agitação magnética em temperatura ambiente por 5 horas. A concentração da solução composta foi de 8% em peso (m/v), porque foi nessa concentração que Mao *et al.* (2018) obteve fibras bem definidas com uma boa homogeneidade.

4.4 PROCESSAMENTO DE ELETROFIAÇÃO

O processamento das fibras via eletrofiação foi realizado na máquina de eletrofiação Novascan modelo NE300 pertencente ao LQES. Nesse sistema, a fonte de tensão foi usada para gerar um campo elétrico de 23 kV entre uma ponta de aço inoxidável e o coletor. As soluções do compósito PLA/GO foram transferidas para uma seringa de vidro de 3 mL (Seringa Luer Lock – Ruthe) com diâmetro interno de 0,7 mm. A seringa foi fixada em um sistema de bomba infusora (série KDS100, EUA), que foi usada para manter uma vazão constante de 0,54 ml/h. Um tubo flexível de silicone foi conectado à ponta da seringa até uma

ponta de cobre na posição vertical, mantendo uma distância da ponta até o coletor giratório de 8 cm, ascendente. A superfície do coletor giratório foi envolvida com papel alumínio para receber a deposição das fibras, onde foi usada uma velocidade de rotação de 200 rpm. Nesse processo, foram usados 6 mL para a produção de cada amostra. Todas as amostras foram produzidas a temperatura ambiente (~ 24°C). Ao final, foram retiradas do alumínio e armazenadas em um dessecador a vácuo para remoção do solvente residual.

4.5 REDUÇÃO *IN SITU* DO ÓXIDO DE GRAFENO

A fim de obter uma redução química do GO disperso na matriz polimérica, foram feitos tratamentos de todas as amostras em solução de borohidreto de sódio. Inicialmente, as fibras foram cortadas em dimensões de 3,5 x 7,5 cm e posicionadas em uma placa de vidro de mesma dimensão, como base de apoio. Em seguida, preparou-se uma solução de NaBH₄ 0,15M, e transferiu-se para um béquer de 100 mL. Cada amostra foi imersa na solução durante 15 minutos. Após isso, as fibras foram retiradas e lavadas com água destilada abundantemente para remoção dos resíduos e deixados sobre a placa de vidro até completar a secagem em temperatura ambiente e, posteriormente, armazenadas em um dessecador a vácuo.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

As fibras de GO, PLA puro, compósitos de PLA/GO, bem como os compósitos de PLA/GO após o tratamento, foram submetidas às seguintes técnicas de caracterização: microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise da superfície por microscopia óptica; espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman e ensaios mecânicos de tração.

4.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram fixadas no porta-amostra do equipamento (constituído por 6 *stubs* de alumínio) com fita de carbono e metalizadas com uma camada fina de ouro. As imagens foram obtidas por elétrons secundários no equipamento MEV MIRA3 (Tescan, República Tcheca). A máxima magnificação obtida para cada amostra foi 100kx. O diâmetro médio das fibras foi determinado a partir das imagens de MEV em magnificações de 10kx. Foram feitas 100 medições em regiões diferentes usando o *software* ImageJ (Bethesda, MD, EUA).

4.6.2 Microscopia óptica

Foi realizada análise visual da superfície dos materiais por microscopia óptica, com um intuito de verificar o grau de homogeneidade do GO disperso. O equipamento usado foi um microscópio óptico SNZ168, da Motic. Todas as imagens foram obtidas em magnificações de 500x.

4.6.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos com o uso do método FTIR com acessório de UATR (Acessório Universal de Amostragem com o braço de pressão). Os dados foram obtidos em temperatura ambiente em um espectrofotômetro com transformada de Fourier da Perkin-Elmer (modelo Spectrum 400) na região entre 4000 e 500 cm^{-1} , com passo de 0,5 cm^{-1} .

4.6.4 Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas para estudar o grau de desordem estrutural nos materiais deste trabalho. Os espectros Raman foram obtidos em um equipamento NanoRaman, modelo iHR320, marca Horiba, com excitação em 671 nm (potência de 80%). Em cada amostra, foram feitas medidas em três regiões diferentes, obtendo-se, assim, um valor médio representativo para cada amostra. Cada espectro foi obtido com acumulações de 30 s, usando uma lente objetiva de 100x. Os espectros foram obtidos na faixa de 100 a 3200 cm^{-1} .

4.6.5 Ensaio mecânicos de tração

Os ensaios mecânicos de tração das fibras foram realizados no Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC), da UFPE. O equipamento usado foi uma máquina universal, marca EMIC, modelo DL-500MF. O processamento dos dados foi feito por meio do *software* Tesc, versão 3.04. No intuito de estudar a reprodutibilidade, foram realizadas duas rodadas de ensaios e, em cada rodada, as medidas foram realizadas em triplicata.

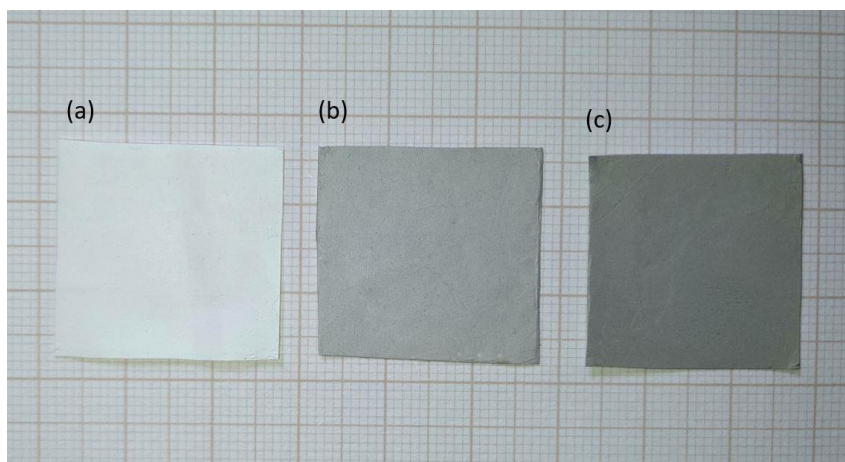
Todos os ensaios foram realizados em temperatura ambiente sem controle de umidade. As dimensões do corpo de prova foram 5,5 cm de largura e 7,5 cm de comprimento. A partir dos dados obtidos na realização dos ensaios, foi possível calcular o módulo de Young, alongamento na ruptura, tensão máxima e tenacidade.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE VISUAL DAS FIBRAS ELETROFIADAS

A Figura 9 mostra as imagens das fibras de PLA puro e PLA com adição máxima de GO (4%) antes e após o tratamento em borohidreto de sódio.

Figura 9 - Imagem das fibras de PLA puro (a), PLA/GO (b) e PLA/rGO (c).



A fibra de PLA puro mostra uma cor branca; porém, quando adicionado as cargas de GO, a cor muda para um tom mais acinzentado e uniforme em toda extensão, devido à dispersão do GO (Figura 9b). Após o compósito de PLA/GO (5%) passar pelo tratamento, notou-se uma mudança para um tom mais escuro, o que já era esperado.

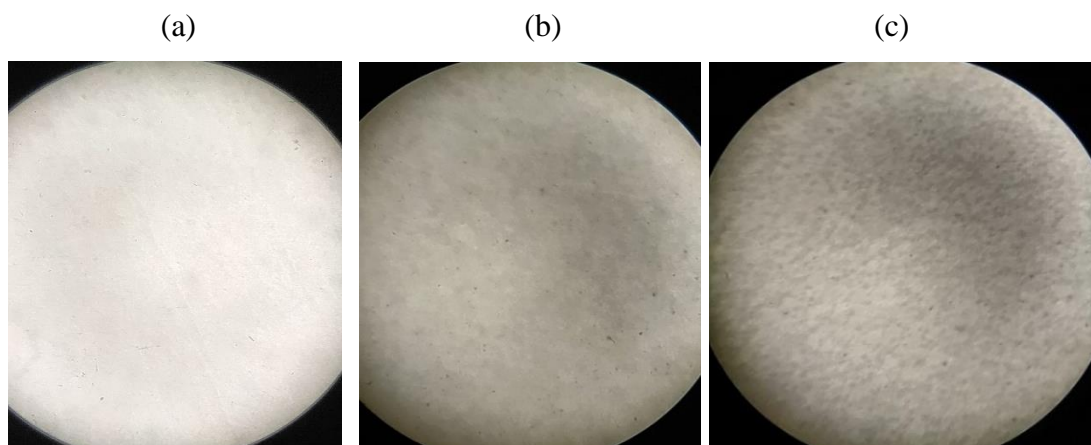
Segundo Pei e Cheng (2009), no processo de redução do GO para rGO, ocorre uma restauração parcial da rede conjugada no plano de carbono e, durante esse processo, é comum haver uma mudança de cor do marrom para o preto. Stankovitch *et al.* (2007) também observaram a mesma mudança de cor e atribuíram o termo “re-grafitização”.

Song *et al.* (2019) relatam que a mudança de cor do marrom para o preto, depois do processo de redução, é uma característica da redução em consequência do rGO apresentar uma alta absorção de banda larga de, aproximadamente, 98% do espectro de luz, enquanto o GO apresenta 20%. Por essa razão, o rGO é usado em alguns trabalhos como aditivo preto para absorver a dispersão de múltiplas luzes.

5.1.1 Microscopia óptica

A Figura 10 mostra imagens de microscopia óptica das fibras de PLA puro e PLA com adição máxima de GO (4%) antes e após o tratamento em borohidreto de sódio. Todas as imagens foram feitas em magnificações de 500x.

Figura 10 - Imagem das fibras de PLA puro (a), PLA/GO 4% (b) e PLA/rGO 4% (c).



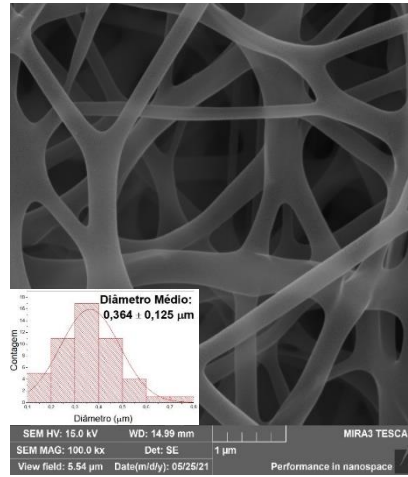
Conforme visto na Figura 10, as imagens de microscopia óptica mostram o GO uniformemente disperso na matriz de PLA (Figura 10b). Comparado ao PLA puro (Figura 10a), o compósito se mostrou com uma cor amarronzada em toda a extensão do material compósito, mostrando uma boa dispersão. No entanto, é possível notar a presença de pequenos agregados das partículas de GO. Devido ao seu tamanho pequeno, a maioria dos agregados são difíceis de serem visualizados. No compósito após o tratamento em borohidreto de sódio (Figura 10c), por essa magnificação, não é possível identificar mudança de cor.

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

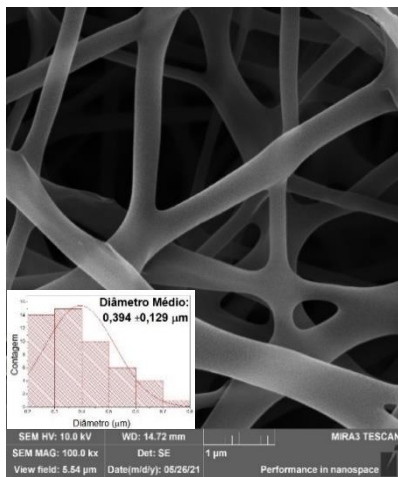
A Figura 11 mostra as imagens de MEV das fibras do PLA puro e PLA com adições das cargas de GO (1%-4%). Todas as imagens mostram fibras relativamente homogêneas. Os diâmetros das fibras foram de, aproximadamente, $0,364 \pm 0,125 \mu\text{m}$; $0,394 \pm 0,129 \mu\text{m}$; $0,446 \pm 0,129 \mu\text{m}$; $0,449 \pm 0,103 \mu\text{m}$; $0,559 \pm 0,175 \mu\text{m}$ para o PLA puro, PLA/GO (1%), PLA/GO (2%), PLA/GO (3%), PLA/GO (4%) respectivamente. Esses resultados sugerem que as adições de GO aumentaram o diâmetro médio das fibras. Além do mais, não foi possível identificar partículas de GO na superfície das fibras, indicando que houve a incorporação das partículas de GO na matriz polimérica.

Figura 11 - Imagem de MEV das fibras de PLA puro (a), PLA/GO 1% (b), PLA/GO 2% (c), PLA/GO 3% (d), PLA/GO 4% (e).

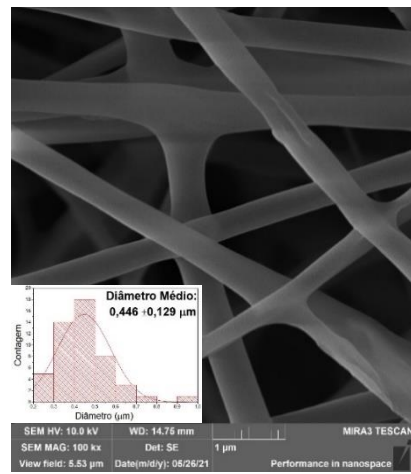
(a)



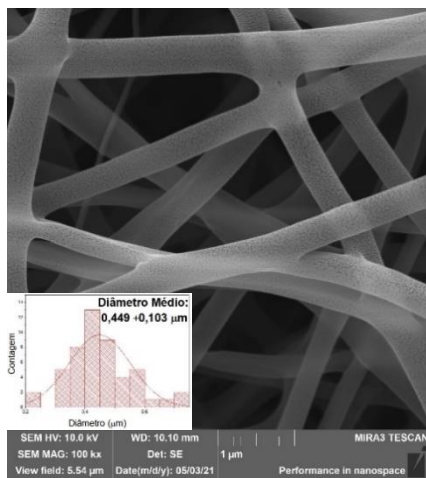
(b)



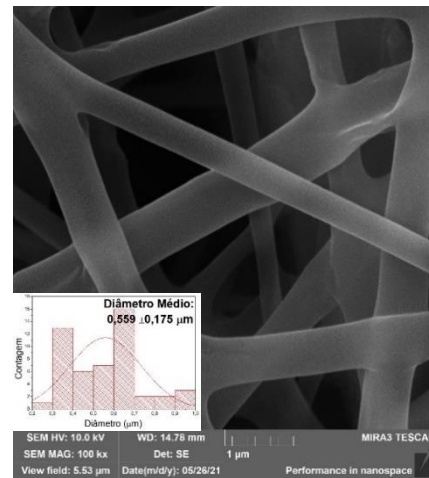
(c)



(d)

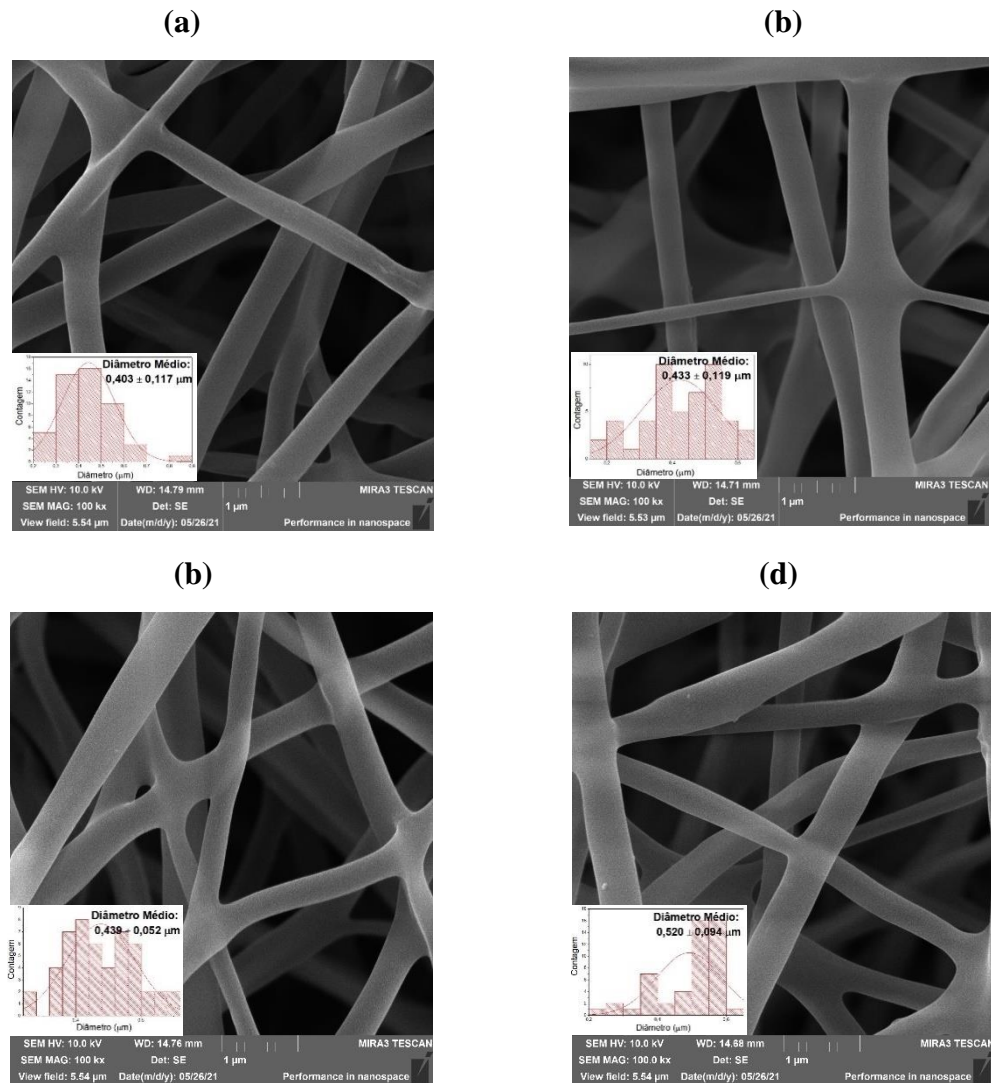


(e)



A Figura 12 mostra as fibras dos compósitos após o tratamento com NaBH_4 . Como pode ser observado, as fibras resistiram ao tratamento, o que é esperado, pois o PLA é relativamente hidrofóbico. Os diâmetros das fibras foram de aproximadamente $0,403 \pm 0,117 \mu\text{m}$; $0,433 \pm 0,119 \mu\text{m}$; $0,439 \pm 0,052 \mu\text{m}$; $0,520 \pm 0,094 \mu\text{m}$ para os compósitos PLA/rGO 1%, PLA/rGO 2%, PLA/rGO 3% e PLA/rGO 4%, respectivamente. Mesmo após o tratamento, os valores dos diâmetros médios das fibras se mantiveram crescentes em função do percentual de cargas de GO.

Figura 1 - Imagens de MEV das fibras PLA/rGO 1% (a), PLA/rGO 2% (b), PLA/rGO 3% (c), PLA/rGO 4% (d).



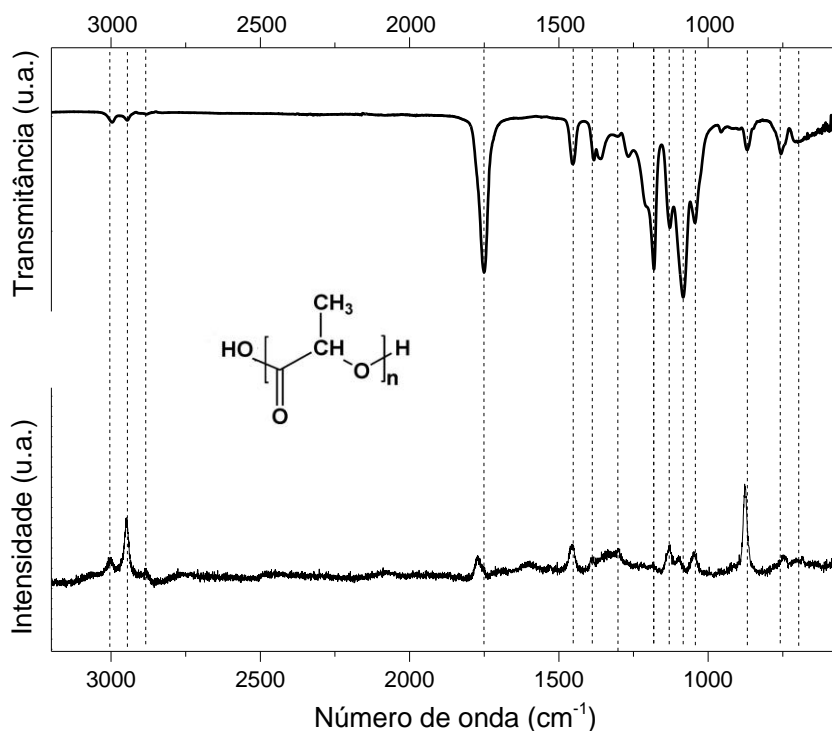
5.2 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

Foi realizado um estudo vibracional dos materiais deste trabalho por meio das técnicas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman.

5.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 13 mostra uma comparação dos espectros de FTIR e Raman do PLA puro, com o intuito de identificar os sinais e analisar os grupos funcionais presentes no polímero.

Figura 13 - Comparação entre os espectros de FTIR e Raman para o PLA puro.



Para a análise dos picos, os espectros obtidos neste trabalho foram comparados com os reportados na literatura (Riba *et al.*, 2018; Yang e When, 2019; Fallahi *et al.*, 2017). Todas as atribuições feitas estão listadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Comparação entre os espectros de FTIR e Raman para o PLA Puro.

Número de onda ^a	Grupo funcional ^a	Modo vibracional ^b	Intensidade FTIR	Intensidade Raman
2998	CH ₃	Estiramento (as e s)	Baixa	(Baixa e alta)
2945				

2880	CH ₂	Estiramento	Baixa	Baixa
1750	C=O	Estiramento (as)	Alta	Moderada
1453	CH ₃	Estiramento (as)	Baixa	Moderada
1386	CH	Deformação angular	Baixa	Baixa
1126	C-O-C	Estiramento (as)	Baixa	Baixa
1045	C-CH ₃	Estiramento	Baixa	Baixa
868	C-C	Estiramento	Baixa	Alta
871	Fase cristalina	-	Moderada	Baixa
756	Fase amorfa	-	Baixa	Baixa

^a em cm⁻¹

Fonte: Autoria própria (2021).

^b as: assimétrico; s: simétrico

A maioria dos picos do PLA presente no FTIR foi também identificados no Raman, porém com diferenças em suas intensidades. Segundo alguns autores, essa diferença nas intensidades é devido às regras de seletividade do FTIR e Raman serem distintas (Hashimoto *et al.*, 2019). Em FTIR, vibrações que envolvem mudança no momento de dipolo do grupo são ativas, enquanto, no Raman, as mudanças na polarizabilidade é que são determinantes (Larkin, 2011). Ainda sobre as diferenças entre os espectros, houve uma pequena mudança na posição do pico referente ao grupo C=O: no espectro de FTIR, esse sinal aparece com máximo em 1750 cm⁻¹, enquanto, no Raman, ele aparece em 1772 cm⁻¹.

Com relação aos picos principais identificados, o estiramento C=O é pertencente ao agrupamento éster em 1750 cm⁻¹. Com relação a interações químicas, alguns autores consideram esse grupo como um dos principais nos compósitos de PLA. Por ser um grupo polar, ele é responsável pelas interações de pontes de hidrogênio com cargas funcionalizadas incorporadas no PLA, no qual pode ser observado deslocamentos do pico (Liu *et al.*, 2017).

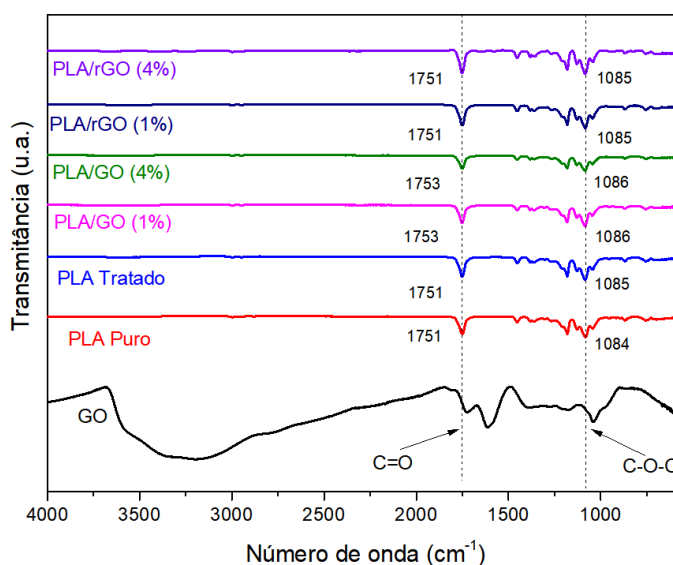
Foi possível identificar os picos de estiramento assimétrico e simétrico para o grupo CH₃ em 2945 cm⁻¹ e 2998 cm⁻¹ respectivamente. Além disso, foram identificadas as vibrações de estiramento e deformação angular do grupo CH₂ em 2880 cm⁻¹ e 1386 cm⁻¹ respectivamente. O pico em 1126 cm⁻¹ foi atribuído ao estiramento assimétrico do grupo C-O-C. Esse é considerado também como um dos picos principais do PLA (Riba *et al.*, 2018). Em números de onda mais baixo, foi possível identificar duas bandas que caracterizam as fases do

PLA: uma em 871 cm^{-1} , atribuída ao PLA na fase cristalina, e a outra em 756 cm^{-1} , atribuída ao PLA na fase amorfa (Riba *et al.*, 2018).

A Figura 14 mostra os espectros de FTIR do GO, do PLA puro e dos compósitos com o menor percentual de GO (1%) e o maior percentual (4%). São mostrados também os espectros do PLA e desses dois compósitos após o tratamento com borohidreto de sódio. No espectro do GO foi identificada uma banda larga em 3198 cm^{-1} , que foi atribuída ao estiramento do grupo O-H. Foi identificado um pico em 1723 cm^{-1} , característico do grupo C=O. O pico em 1040 cm^{-1} é referente à ligação C-O em álcoois e ésteres. O pico em 1613 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento do carbono com hibridização sp^2 .

Na comparação do PLA puro com PLA tratado, não foi possível identificar mudança significativa no perfil do espectro, exceto um deslocamento de 1 cm^{-1} referente ao pico em 1084 cm^{-1} , atribuído ao grupo C-O-C, que se desloca para 1085 cm^{-1} . Comparando o PLA puro com o PLA com adições de 1% e 4%, também não foi possível identificar diferenças. No entanto, os picos de estiramento assimétrico correspondentes aos grupos C-O e C=O sofreram deslocamentos. O pico do grupo C-O deslocou-se de 1085 cm^{-1} para 1086 cm^{-1} , enquanto o pico do grupo C=O deslocou -se de 1751 cm^{-1} para 1753 cm^{-1} .

Figura 14 - FTIR do GO, PLA Puro, PLA com 1 % e 4% de GO, antes e após o tratamento.



Alguns autores também relataram deslocamentos similares do grupo C=O do PLA quando nanopartículas funcionalizadas foram incorporadas à matriz polimérica. Sugeriu-se que esses deslocamentos se devem a interações entre as nanopartículas com o polímero (Silverajah *et al.*, 2012; Fallahi *et al.*, 2017; Dai *et al.*, 2018;). Esses deslocamentos foram

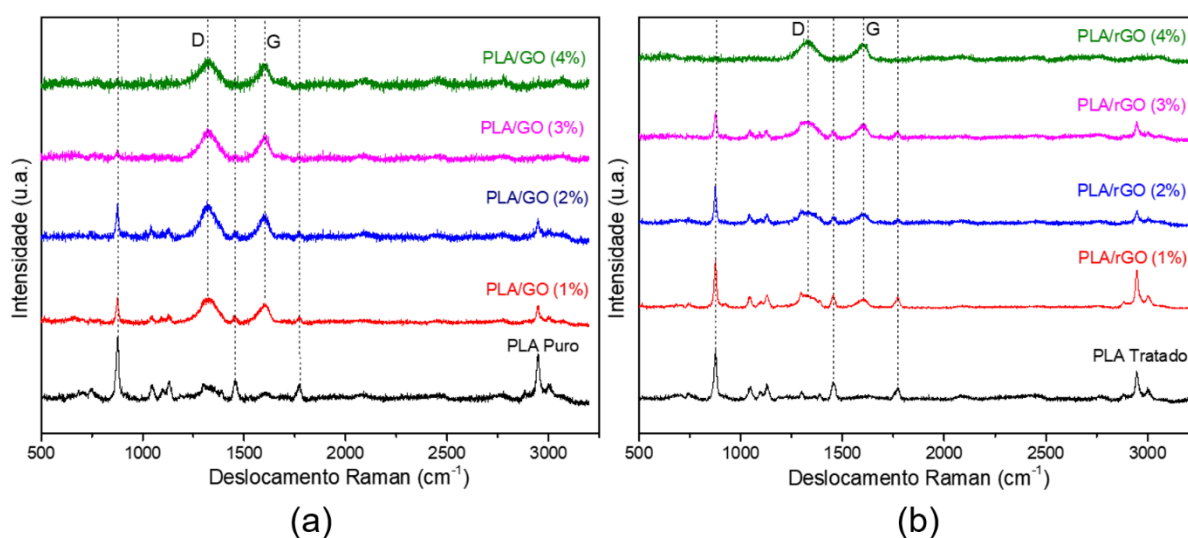
atribuídos às interações por pontes de hidrogênio. Além desses trabalhos, deslocamentos com a mesma intensidade (2 cm^{-1}) para esse mesmo sistema foram encontrados em trabalhos recentes, no qual os autores também atribuíram o efeito às interações por pontes de hidrogênio entre o GO e o PLA (Yang e Zhen 2019; Chen e Zhen 2021).

Como os espectros de FTIR deste trabalho apresentam deslocamentos similares aos da literatura, sugere-se a ocorrência de interações por pontes de hidrogênio entre os grupos hidroxilas e carboxílicos do GO com a carbonila do PLA. Além disso, é importante enfatizar que, no espectro do PLA/rGO (1%) e PLA/rGO (4%), esses deslocamentos desaparecem, tanto no grupo C=O, quanto no grupo C-O. Isso pode ser indício de remoção dos grupos funcionais após o tratamento, devido à redução *in situ* do GO para rGO e a consequente perda de interações com o PLA.

5.2.2 Espectroscopia Raman

A Figura 15a compara os espectros de Raman do PLA puro e PLA com adições de GO e a Figura 15b mostra os espectros correspondentes aos mesmos compostos após o tratamento com borohidreto de sódio. Os espectros Raman dos compósitos apresentam duas bandas características do GO: a banda D em 1337 cm^{-1} e a banda G em 1600 cm^{-1} . A banda G representa a vibração dos átomos de carbono com hibridização sp^2 na estrutura do grafite. A banda D está relacionada à vibração dos átomos de carbono com hibridização sp^3 e com a desordem estrutural do GO (Okafor e Iroh 2015; Sedláka *et al.*, 2017; Hummarungsan *et al.*, 2018).

Figura 15 - Espectros Raman para os compósitos PLA/GO (a) e PLA/rGO (b).



Com relação às intensidades dos picos, à medida que o percentual de GO adicionado aumenta, as intensidades dos picos do PLA diminuem. Segundo Thummarungsan *et al.* (2018), esse comportamento pode ser devido à blindagem óptica do GO nos grupos do PLA. Esse fato é observado no PLA com adição máxima de GO (4%), em que os picos do PLA são praticamente imperceptíveis.

Comparando as bandas D e G do GO (Figura 15a), há uma diferença de intensidade entre ambas: A banda D se apresenta mais intensa do que a banda G. Esse aumento de intensidade relativa da banda D observada no compósito PLA/GO já era esperado, pois está relacionado à desordem estrutural causada pela presença dos grupos funcionais (Kaniyoor e Ramaprabhu 2012).

Na Figura 15b, que mostra os materiais após o tratamento em borohidreto de sódio, foi identificada uma diminuição de intensidade relativa da banda D. O pico correspondente ao grupo C-H do PLA, localizado em 1386 cm^{-1} , chega a se sobrepor à banda D. Essa queda de intensidade da banda D indica que o tratamento em borohidreto de sódio levou a uma diminuição na desordem estrutural do material.

As razões entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) também fornecem informações que permitem distinguir as amostras em estudo (Kaniyoor e Ramaprabhu 2012). Quanto mais distantes de zero estiverem esses valores, mais estruturalmente desordenado se apresenta o material, por causa do distanciamento das folhas em consequência da presença dos grupos funcionais (Shi *et al.*, 2018). Por outro lado, I_D/I_G próximo de zero indica uma menor densidade de defeitos (Thummarungsan *et al.*, 2018). As razões de I_D/I_G estão listadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Razão I_D/I_G e A_D/A_G para os compósitos PLA/GO e PLA/rGO.

(I_D/I_G)		(A_D/A_G)	
<i>PLA/GO</i>	<i>PLA/rGO</i>	<i>PLA/GO</i>	<i>PLA/rGO</i>
1% 1,58	1% 1,18	1% 2,54	1% 1,03
2% 1,32	2% 0,90	2% 1,65	2% 0,78
3% 1,54	3% 0,96	3% 2,65	3% 0,88
4% 1,51	4% 0,73	4% 2,52	4% 0,91

Fonte: Autoria própria (2021).

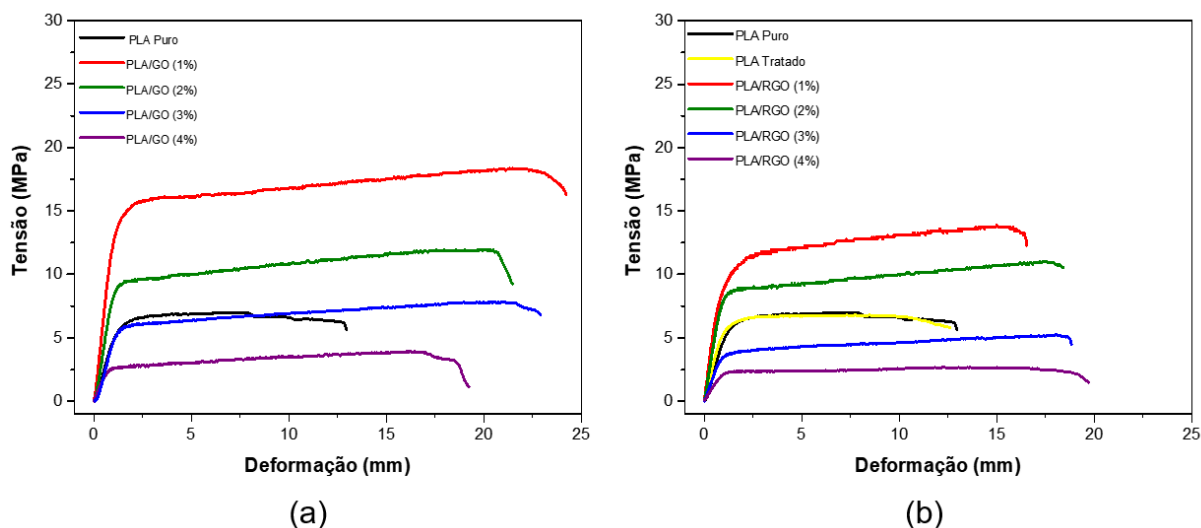
De acordo com a Tabela 4, os valores das razões I_D/I_G e A_D/A_G para os compósitos PLA/GO se apresentaram maiores do que para o PLA/rGO, o que já era esperado. Todos os valores para os compósitos PLA/rGO diminuíram, comparado aos valores do PLA/GO. Esses resultados indicam que a presença do GO causou maior desordem estrutural no compósito. Portanto, o tratamento em borohidreto de sódio levou a diminuição do grau de desordem, que, possivelmente, seja devido à remoção dos grupos funcionais.

Os resultados de Raman reforçam a análise de FTIR, em que se sugeriu que o tratamento dos compósitos removeu grupos funcionais do GO e diminuiu seu grau de desordem dentro dos compósitos. Assim, conclui-se que o método adotado (imersão do PLA/GO na solução de borohidreto de sódio) é eficaz para reduzir o GO para rGO sem afetar negativamente a matriz de PLA.

5.3 ENSAIOS MECÂNICOS DE TRAÇÃO

A Figura 16 mostra as curvas de tensão-deformação para os materiais estudados nesse trabalho. São mostrados resultados para o PLA puro e para o PLA contendo diferentes percentuais de GO, antes e após o tratamento em solução de borohidreto de sódio.

Figura 16 - Curvas de tensão-deformação para os compósitos (a) PLA/GO e (b) PLA/rGO.



De acordo com a Figura 16a, adições de 1% e 2% de GO causaram aumentos significativos na resistência a tração. No entanto, adições de 3% e 4% causaram a redução dessa resistência. No caso das amostras com 4%, a resistência foi menor que no caso do PLA puro.

Segundo Mao *et al.* (2018), a melhoria nas propriedades mecânicas com a incorporação do GO pode ser explicada por diversos fatores. Entre estes fatores, destacam-se: a dispersão uniforme, orientação e a adesão interfacial entre a carga de reforço e a matriz polimérica. Outro fator importante tem a ver com o percentual de adição de GO: essas melhorias tipicamente ocorrem para pequenos percentuais adicionados. No caso de quantidades maiores, o GO em excesso pode se aglomerar facilmente, devido ao empilhamento induzido pelas forças de Van der Waals (Ghani *et al.*, 2021). Essas aglomerações podem dificultar as interações entre as cadeias poliméricas da matriz, além de impedir a formação de estruturas uniformes no compósito (Sahoo *et al.*, 2014).

A figura 16b mostra que, após o tratamento em solução de borohidreto de sódio, ocorreu uma diminuição de resistência à tração em todos os compósitos. O PLA puro, por outro lado, não sofreu praticamente nenhum efeito, como mostra a sobreposição quase perfeita das curvas antes e depois do tratamento. Isto indica que o borohidreto de sódio não ataca as cadeias do PLA e que os efeitos observados provavelmente se devem a mudanças químicas na carga (GO/rGO). Assim, a mudança nas propriedades indica que os grupos funcionais presentes no GO podem estar sendo removidos ou reduzidos com o tratamento, isto é, pode estar havendo conversão do GO em rGO. Uma vez que boa parte desses grupos forem removidos, haverá uma diminuição na interação entre o GO e o PLA à medida que a redução *in situ* ocorre e, conseqüentemente, haverá perda em resistência a tração.

Panwar e Pal (2017) investigaram as propriedades mecânicas de um sistema similar, onde observaram uma diminuição da resistência a tração nos compósitos com rGO e atribuíram essa diminuição à alta redução dos grupos funcionais. Vários outros autores estudaram os efeitos de cargas à base de carbono e observaram que a ausência dos grupos funcionais promoveu uma redução nas medidas mecânicas em matrizes poliméricas, quando comparados aos compósitos com cargas funcionalizados (Sahoo *et al.*, 2010; Ma *et al.*, 2010; Gao *et al.*, 2017).

É importante notar também, na Figura 16b, que a curva tensão-deformação do PLA tratado não apresentou mudanças, quando comparada ao PLA puro antes do tratamento, o que pode inferir que o borohidreto de sódio não afetou o PLA em deformações mecânicas. É importante enfatizar que, mesmo após o tratamento, os compósitos com percentuais de 1% e 2% de rGO ainda apresentaram resistências mecânicas superiores ao PLA puro. Alguns autores sugerem que pode ainda existir uma interação das forças interfaciais da matriz e o rGO, no qual é relatado como uma vantagem da redução *in situ* do GO (Olowojoba *et al.*, 2016).

A partir das curvas tensão-deformação, foram calculados os valores de tensão máxima, módulo de Young, alongamento na ruptura e tenacidade para todos os materiais estudados (Tabela 5). As medidas em destaque foram obtidas por média de três medidas, acompanhadas do desvio padrão, para todos os materiais, antes e após o tratamento com borohidreto de sódio.

Tabela 5 - Propriedades mecânicas do PLA puro, PLA tratado, PLA/GO e PLA/rGO.

PLA/GO								
(%)	Módulo de Young (GPa)		Alongamento na Ruptura (%)		Tenacidade ($\times 10^6$ J/m ³)	Tensão Máxima (MPa)		
	*		*		*		*	
0	5,9 ± 0,4	6,0 ± 0,5	77,1 ± 5,8	77,5 ± 1,2	86,2 ± 0,4	86,8 ± 1,9	7,1 ± 0,1	7,2 ± 0,3
1	14,8 ± 0,1	18,9 ± 0,5	222,3 ± 6,5	286,0 ± 0,6	358,3 ± 51,5	587,2 ± 29,4	17,8 ± 0,4	22,5 ± 0,5
2	10,3 ± 0,2	11,8 ± 0,4	184,3 ± 3,2	185,3 ± 0,5	225,0 ± 33,6	247,50 ± 12,1	12,8 ± 0,2	12,2 ± 0,2
3	6,3 ± 0,1	5,6 ± 0,5	220,2 ± 6,0	220,2 ± 0,5	132,7 ± 24,5	139,5 ± 14,6	7,4 ± 0,1	5,7 ± 0,2
4	2,8 ± 0,1	3,2 ± 0,2	190,2 ± 22,7	176,5 ± 0,1	42,2 ± 5,2	65,1 ± 2,4	1,9 ± 0,4	2,6 ± 0,2
PLA/rGO								
0	5,9 ± 1,0	5,9 ± 0,2	76,8 ± 1,7	76,9 ± 1,8	85,8 ± 1,3	85,6 ± 0,94	7,1 ± 0,1	7,2 ± 0,2
1	12,6 ± 0,1	13,5 ± 0,6	129,2 ± 1,8	166,9 ± 11,5	258,3 ± 1,6	454,6 ± 20,7	14,0 ± 0,5	15,5 ± 0,4
2	9,1 ± 0,8	9,3 ± 0,9	177,4 ± 2,7	176,6 ± 12,9	143,1 ± 18,9	217,6 ± 20,6	11,6 ± 0,3	10,4 ± 0,7
3	5,1 ± 0,5	4,1 ± 0,1	212,1 ± 6,5	218,6 ± 29,4	99,8 ± 20,9	132,2 ± 17,9	6,9 ± 0,7	4,1 ± 0,2
4	1,5 ± 0,3	3,1 ± 0,1	171,4 ± 8,7	168,2 ± 42,3	47,4 ± 10,8	60,7 ± 11,7	1,0 ± 0,3	1,4 ± 0,1

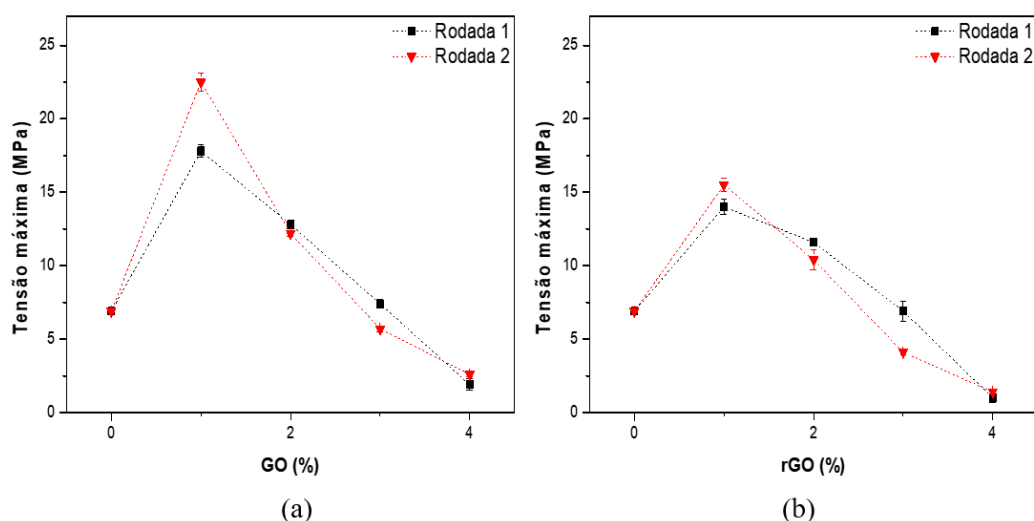
Fonte: Autoria própria (2021).

*Coluna referente as medidas da rodada 1.

As medidas mostram desvio padrão relativamente baixo em cada rodada experimental, o que facilita a comparação das medidas. Comparando as médias dos valores das duas rodadas entre si, esses valores se mantiveram relativamente próximos no PLA com adições de 2%, 3% e 4%. O PLA com adições de 1% apresentou variação maior, principalmente, no alongamento na ruptura e na tenacidade. Por outro lado, todos seguiram a mesma tendência.

Como foram feitas duas rodadas de repetições independentes e em triplicatas cada uma, os valores obtidos para cada rodada seguiram a mesma tendência de variações à medida que os percentuais de GO aumentaram, antes e após o tratamento. Isto mostra que essa tendência de melhoria em funções dos percentuais de GO pode ser reproduzível.

Figura 17 - Tensão máxima para os compósitos (a) PLA/GO e (b) PLA/rGO.

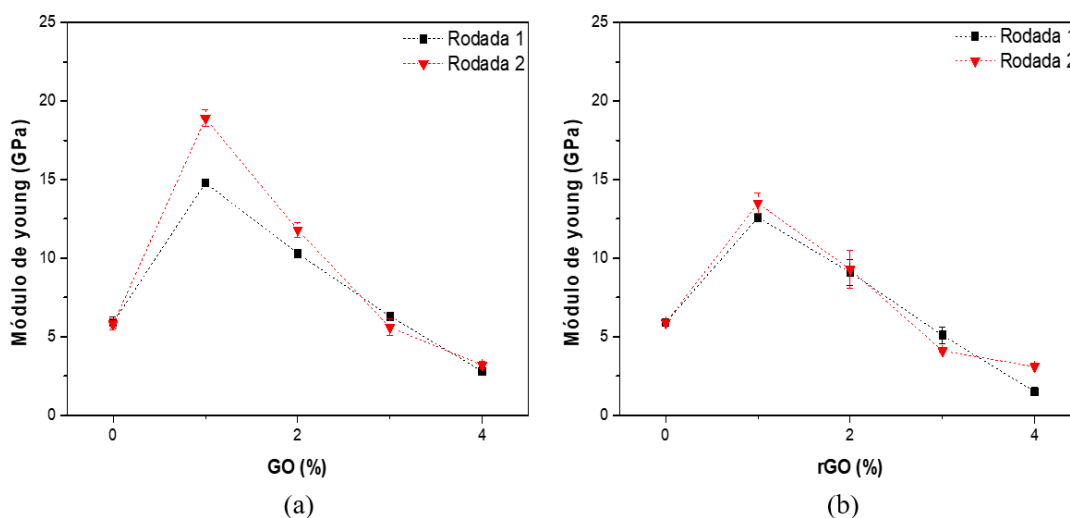


A Figura 17a mostra a tensão máxima para o PLA puro e para os compósitos com diferentes percentuais de GO. A figura 17b mostra os resultados para o PLA e seus compósitos após o tratamento em borohidreto de sódio. Cada gráfico mostra dois valores para cada composição, uma vez que foram realizadas duas rodadas de experimentos (rodada 1 em preto e rodada 2 em vermelho). Esta mesma convenção foi adotada para as próximas figuras.

Observa-se que a tensão máxima aumenta quando 1% de GO é adicionado ao PLA, em relação ao PLA puro. Após o tratamento com borohidreto de sódio, o compósito com 1% continua com tensão máxima maior que o PLA, embora menor que o PLA/GO. A adição de mais GO não é acompanhada de aumento da tensão máxima. Em vez disto, observa-se uma diminuição dessa propriedade com o aumento do percentual de GO. Os percentuais de 3% e 4% produzem materiais com tensão máxima menor que o PLA puro. A melhoria na tensão máxima observada com 1% de GO adicionado ao PLA é de 212,5%.

A Figura 17b mostra uma diminuição nos valores após o tratamento em borohidreto de sódio, mas é mantido a mesma tendência. O PLA não mostrou mudanças nos valores de tensão após o tratamento. Isto indica que o tratamento não afetou a sua resistência a tensão. Como relatado anteriormente, possivelmente, essa queda dos valores nos compósitos com GO, após o tratamento, pode ser devido à conversão do óxido de grafeno em óxido de grafeno reduzido.

Figura 18 - Módulo de Young para os compósitos (a) PLA/GO e (b) PLA/rGO.



A Figura 18 mostra a variação do módulo de Young (ou módulo de elasticidade) para o PLA puro e compósitos com diferentes percentuais de GO, antes e após o tratamento com borohidreto de sódio. O valor do módulo de Young representa a rigidez de um material (Botta *et al.*, 2018).

Como é observado na Figura 18a, a adição de 1% de GO causa um aumento no módulo de Young, comparado ao PLA puro. Segundo alguns autores (Bher *et al.*, 2018; Caio *et al.*, 2010), o aumento do módulo de Young indica o comportamento de rigidez do reforço incorporado que, ao interagir com a matriz polimérica, garante a transferência de carga entre o GO e o polímero, diminuindo a queda angular na curva tensão-deformação. Em consequência desse aumento, o material torna-se menos elástico, porque, quanto maior o módulo de Young, maior será a tensão necessária para o material sofrer deformação plástica (Ghani *et al.*, 2021).

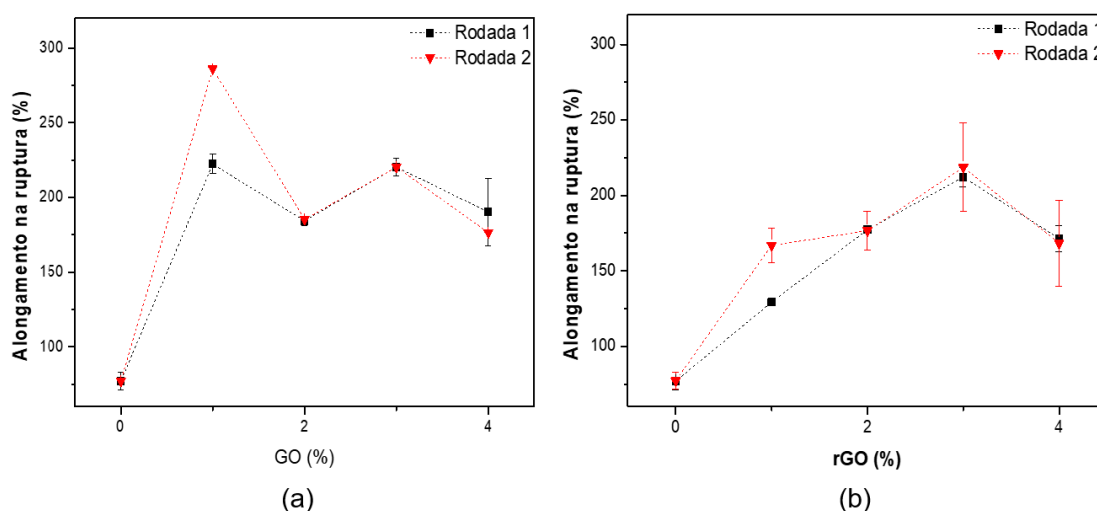
Embora tenha havido melhoria no módulo de Young para o compósito com menor percentual, ocorreu uma diminuição dos valores nos compósitos com percentuais acima de 1%. Gaou *et al.* (2017) atribui essa diminuição dos valores a agregação das partículas de GO à medida que aumenta os percentuais, tendência semelhante à vista no gráfico da curva tensão-

deformação. Isso pode estar relacionado ao fato de que essas aglomerações formam partículas maiores de GO e, conseqüentemente, dificultam a interação das cadeias poliméricas entre si. Isto leva a uma diminuição na deformação elástica e contribui para o início da deformação plástica.

A Figura 18b mostra os valores do módulo de Young para o PLA e os compósitos após o tratamento com borohidreto de sódio. Com exceção do PLA, todos os compósitos tratados apresentaram uma queda nos valores de módulo de Young, em comparação com os compósitos não tratados equivalentes. Isto pode indicar uma diminuição de interação entre o GO e o PLA, uma vez que um dos fatores para o aumento do módulo de Young está relacionado também à forte adesão entre a matriz polimérica e a carga de reforço. Como foi sugerido nas análises de FTIR, após o tratamento com borohidreto de sódio, pode estar havendo remoção dos grupos funcionais do GO. Em razão disso, haverá a perda de interação por pontes de hidrogênio entre o GO e o PLA.

Ainda com relação ao tratamento em borohidreto de sódio, os valores obtidos após o tratamento indicam que está ocorrendo uma perda de adesão interfacial entre os materiais em função da retirada dos grupos funcionais presente no GO. Portanto, já era de se esperar que essa tendência na diminuição dos valores do módulo de Young (Figura 18b) fosse devido à redução *in situ* do GO.

Figura 19 - Alongamento na ruptura para os compósitos (a) PLA/GO e (b) PLA/rGO.



A Figura 19 mostra o percentual de alongamento na ruptura para o PLA puro e compósitos com diferentes percentuais de GO, antes e após o tratamento com borohidreto de sódio. O alongamento na ruptura representa o aumento percentual de deformação no momento da fratura (Callister, 2009).

De acordo com a Figura 19a, o valor do alongamento na ruptura do PLA puro revelou um comportamento frágil, que já é conhecido. Entretanto, a adição de GO contribuiu para aumentar significativamente esses valores. Novamente, observou-se que o compósito com 1% de GO apresentou o maior aumento percentual de alongamento. De um modo geral, essas melhorias ocorrem, porque o GO pode atuar como uma ponte entre as superfícies de fratura, aumentando assim a energia de fratura (Moghadam *et al.*, 2015).

A variação nos valores do alongamento na ruptura para os compósitos (Figura 19a) não seguiu a mesma tendência das outras propriedades. Neste caso, os maiores aumentos ocorreram para os compósitos com os percentuais 1% e 3% de GO e mesmo os demais compósitos apresentaram valores próximos, sendo todos acima do PLA puro. Esse comportamento não gradual nos valores pode estar relacionado ao grau de dispersão e agregação das partículas de GO na matriz polimérica (Morimune *et al.*, 2012).

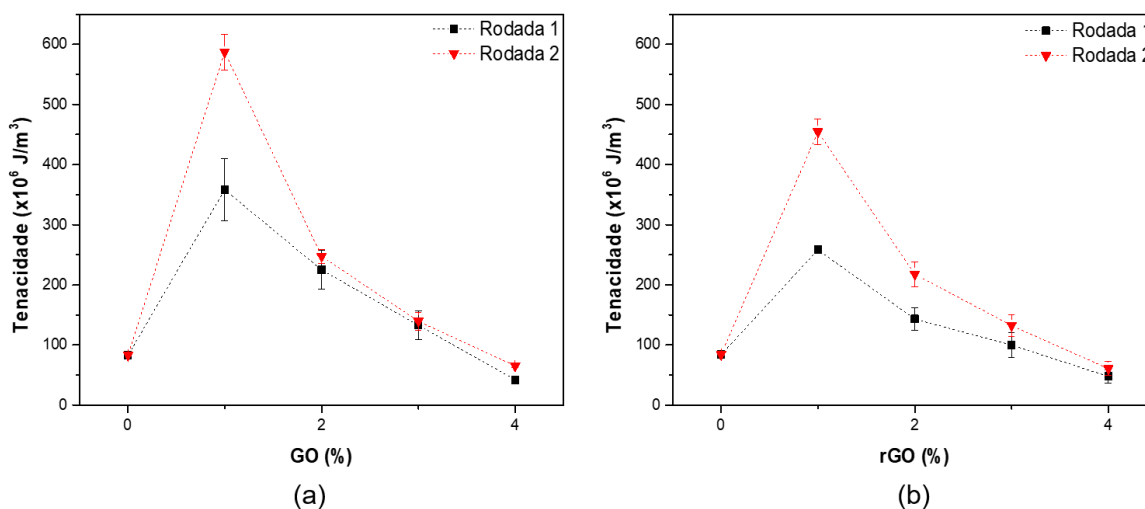
Ainda sobre a dispersão do GO no PLA, em casos que não há uma boa dispersão, a agregação das partículas de GO pode contribuir para o surgimento de um ponto de quebra no compósito, dando origem à fratura e, conseqüentemente, à diminuição no percentual de alongamento dos compósitos (Zhao *et al.*, 2011; Morimune *et al.*, 2012;). Além do mais, a agregação das partículas de GO pode também restringir a mobilidade das cadeias do polímero, contribuindo para seu comportamento quebradiço (Chieng *et al.*, 2014).

Com relação aos valores obtidos para os materiais tratados (Figura 19b), houve uma diminuição desses valores, como esperado. O compósito com percentual de 1% de GO apresentou uma diminuição com maior intensidade, enquanto, nos compósitos com percentuais mais elevados, a queda desses valores ocorreu em menor intensidade. Como foi sugerido anteriormente, a redução das medidas mecânicas pode ser mais um indicativo da conversão do GO para o rGO.

Segundo Soltani e Kyu (2017), a redução ocorre com maior eficiência quando o GO está menos aglomerado; isso porque promove remoção dos grupos oxigenados não só nas bordas, mas também na parte basal das folhas, possibilitando, assim, maior remoção dos grupos oxigenados em toda extensão das folhas.

No caso da redução *in situ*, para maiores percentuais de GO no compósito, as aglomerações tendem a ser maiores. Portanto, o fato do percentual de 1% apresentar uma queda maior no valor, possivelmente, é devido ao grau de redução, já que, nesse compósito, a quantidade de GO disperso é menor e, por isso, as aglomerações podem ser menores também. Isto pode facilitar o ataque do agente redutor às folhas de GO e, conseqüentemente, maior perda de interação entre a carga de reforço e a matriz polimérica.

Figura 20 - Tenacidade para os compósitos (a) PLA/GO e (b) PLA/rGO.



A Figura 20 mostra a tenacidade para o PLA puro e compósitos com diferentes percentuais de GO, antes e após o tratamento com borohidreto de sódio. A tenacidade é a capacidade dos materiais deformarem plasticamente até a fratura (Callister, 2009).

O compósito com 1% de carga de GO (Figura 20a) apresentou um aumento elevado na tenacidade, comparado ao PLA puro, enquanto os compósitos com percentuais maiores apresentaram uma diminuição gradual dos valores. Essas melhorias na tenacidade para baixas concentrações de carga podem ser devido ao aumento da área superficial do GO. Isto gera mais eficiência na transferência de tensão da matriz para as cargas, tornando-se maior o comprimento de propagação da trinca (Kalaitzidou *et al.*, 2007; Gao *et al.*, 2017).

Outros autores relatam que essas melhorias em baixas concentrações de carga podem também ser devido à presença de nanopartículas de GO, que criam mecanismos de pontes de fissuras durante a tensão. Estas podem retardar a fratura à medida que a tensão é aplicada (Seshadri e Saigal, 2007). Esses mecanismos tornam-se mais importante quando as partículas apresentam um alto valor de razão de aspecto (Moghandam *et al.*, 2015).

Como já era de se esperar, os resultados da tenacidade apresentam a mesma tendência dos valores do módulo de Young, antes e após o tratamento em borohidreto de sódio, mostrando uma variação gradual dos valores em funções dos percentuais de cargas de GO, no qual é visto que o compósito com adição de 1% de GO consegue absorver maior carga de tração antes de fraturar. Todavia, após o tratamento, todos os valores caíram no mesmo grau, sugerindo que essa queda também pode ser devido à diminuição da adesão interfacial causada pela remoção dos grupos funcionais.

Esses resultados sugerem que as cargas de GO desempenham um papel muito importante no aumento da tenacidade e resistência do compósito PLA/GO, tornando-o mais dúctil. A fragilidade do PLA é um dos problemas que limita o seu uso. No entanto, já era esperado que, na tentativa de redução *in situ* para obtenção do rGO diretamente na matriz, apresentasse diminuição nas deformações mecânicas, comparado ao PLA/GO.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram preparados compósitos de PLA contendo óxido de grafeno nas quantidades de 1, 2, 3 e 4% em massa de reforço. A técnica de eletrofiação foi utilizada para a obtenção das fibras de PLA puro e dos compósitos, a partir de soluções do polímero em DMF e diclorometano, contendo a quantidade apropriada de GO. Estas fibras apresentaram diâmetros médios de 0,46 μm e aspecto bastante homogêneo, sugerindo uma boa dispersão do GO na matriz polimérica. As fibras de PLA e dos compósitos foram tratadas com solução de borohidreto de sódio, a fim de promover a redução do GO a rGO.

Comparando as fibras de PLA puro com as do compósito de PLA/GO 1%, foi observada uma grande melhora nas propriedades mecânicas. Por exemplo, o módulo de Young variou de 6,0 para 16,9 GPa e o alongamento na ruptura passou de cerca de 77% para mais de 200%. Concentrações mais elevadas de GO levaram a uma piora nas propriedades mecânicas, possivelmente, devido à aglomeração do GO. O tratamento com NaBH_4 não afetou as propriedades mecânicas do PLA. Por outro lado, os compósitos apresentaram pequenas pioras nas propriedades mecânicas comparados com os materiais correspondentes antes do tratamento. Análises de FTIR e Raman confirmam que o PLA não parece ter sofrido qualquer degradação, devido ao tratamento.

Os resultados de FTIR para os compósitos de PLA/GO mostram que a presença do GO não provocou mudanças na estrutura da cadeia do PLA. Pequenas variações na posição de alguns picos sugerem interações entre os grupos funcionais do GO e o PLA, através de pontes de hidrogênio. Os mesmos sinais nos espectros dos compósitos após o tratamento estão nas mesmas posições do PLA puro, indicando que a redução do GO removeu parte dos grupos funcionais e, portanto, não ocorrem mais as interações entre esses grupos e o PLA.

As análises de espectroscopia Raman sugeriram uma diminuição do grau de desordem estrutural dos compósitos após o tratamento em borohidreto de sódio, reforçando os indícios da redução *in situ*.

Os resultados deste trabalho demonstram que a inclusão de 1% de GO é uma estratégia eficaz para melhorar as propriedades do PLA e sugerem que é possível realizar a redução do GO para obter rGO sem afetar a estrutura do polímero.

7 PERSPECTIVAS

Levando em consideração os resultados deste trabalho, é interessante enfatizar alguns aspectos que ainda devem ser trabalhados. Entre eles podem-se destacar:

- ❖ Avaliar a condutividade elétrica dos compósitos de PLA/rGO, obtidos pelas condições redutoras abordadas aqui;
- ❖ Explorar as propriedades térmicas dos materiais e fazer uma correlação com os resultados de FTIR e Raman e de propriedades mecânicas já reportadas neste trabalho;
- ❖ Investigar as propriedades dos compósitos com concentrações mais baixas, com o intuito de determinar o limite mínimo de cargas de GO que provocam melhorias nas propriedades mecânicas;
- ❖ Investigar as propriedades de superfície dos materiais, em particular, no tocante à porosidade e interações com gases e corantes, a fim de verificar o potencial como adsorvente (remoção de contaminantes, por exemplo, ou na área de sensoriamento).

REFERÊNCIAS

ARRIGO, R.; BARTOLI, M.; MALUCELLI, G. Poly(lactic Acid) - Biochar Biocomposites: Effect of Processing and Filler Content on Rheological, Thermal, and Mechanical Properties. **Polymers**, v. 12, p. 892, 2020.

ARMENTANO, I.; FORTUNATI, E.; BURGOS, N.; DOMINICI, F.; LUZI, F.; FIORI, S.; JIMÉNEZ, A.; YOON, K.; AHN, J.; KANG, S.; KENNY, J. M. Processing and characterization of plasticized PLA/PHB blends for biodegradable multiphase systems. **Express Polymer Letters**, v. 9, p. 583-596, 2015.

AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. **Macromolecular Bioscience**, v. 4, p. 835-864, 2014.

AYDEMIR, D.; GARDNER, D. J. Biopolymer blends of polyhydroxybutyrate and polylactic acid reinforced with cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, p.116867, 2020.

BANESHI, N.; MOGHADAS, A.; ADETUNLA, M.; YUSOF, M; DEGHANI, A.; KHANDAN, D. Toghraie Investigation the mechanical properties of a novel 3D multicomponent scaffold coated with a new bio-nanocomposite for bone tissue engineering: fabrication, simulation and characterization. **Journal of Materials Research and Technology**, v.15, p. 5526-5539, 2021.

BEDIA, E. L.; MURAKAMI, S.; KITADE, T.; KOHJIYA, S. Structural development and mechanical properties of polyethylene naphthalate/polyethylene terephthalate blends during uniaxial drawing. **Polymer**, v. 42, p. 7299–7305, 2001.

BERGER, C.; SONG, Z.; LI, T.; LI, X.; OGBAZGHI, A.; FENG, R.; ... DE HEER, A.; ZHENTING, D.; ALEXEI N.; MARCHENKOV, EDWARD H.; PHILLIP N.; WALT A, H. Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 19912–19916, 2004.

BEZERRA A. C. M.; OLIVEIRA N. G.; RODRIGUES B. C. G.; SANTOS, K.; BAPTISTTELLA, A. M.; GOMES G. M.; ALVES, M. S. M. Adsorptive removal of dye from

real textile wastewater using graphene oxide produced via modifications of hummers method. **Chemical Engineering Communications**, p. 1–13, 2018.

BRODIE, P. On the atomic weight of graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 149, p. 249–259, 1859.

BIANCO A.; CHENG H. M.; ENOKI T.; GOGOTSI Y.; HURT R. H.; KORATKAR N. All in the graphene family – a recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. **Carbon**, v. 65, p. 60–3, 2013.

BILGINER, R; YILDIZ, A. facile method to fabricate propolis enriched biomimetic PVA architectures by co-electrospinning, **Materials Letters**, v. 276, p. 128191, 2020.

BIJARIMI, M.; FRANCISCO, V.; NORAZMI, M.; NORMAYA, E.; ARSHAD, S. E.; ALHADADI, W. Mechanical properties of poly (lactic acid) compounded with recycled tyre waste/graphene nanoplatelets nanocomposite. **Materials Today: Proceedings**, v. 42, p. 265–269, 2021.

BHER, A.; UYSAL, U. I.; AURAS, R.; RUBINO, M.; SCHVEZOV, C. Toughening of Poly (lactic acid) and Thermoplastic Cassava Starch Reactive Blends Using Graphene Nanoplatelets. **Polymers**, v.10, n. 1, p. 95, 2018.

BOTTA, L.; SCAFFARO, R.; SUTERA, F.; MISTRETA, M. C. Reprocessing of PLA/Graphene Nanoplatelets Nanocomposites. **Polymers**, v. 10, n. 1, p. 18, 2017.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. (8 Edition). Quimica, p. 992, 2009.

CANEVAROLO, S. *Ciência dos polímeros, um texto básico para tecnologia e engenheiros*. (3º edição) São Paulo: Artiber Editora, 2010.

CASASOLA, R.; THOMAS, N. L.; TRYBALA, A.; GEORGIADOU, S. Electrospun poly lactic acid (PLA) fibres: Effect of different solvent systems on fibre morphology and diameter. **Polymer**, v. 55, n. 18, p. 4728-4737, 2014.

CASASOLA, R.; THOMAS, N. L.; GEORGIADOU, S. Electrospinning of poly (lactic acid): Theoretical approach for the solvent selection to produce defect-free nanofibers. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 54, p. 1483–1498, 2016.

CAO, Y.; FENG, J.; WU, P. Preparation of organically dispersible graphene nanosheet powders through a lyophilization method and their poly (lactic acid) composites. **Carbon**, v. 48, n. 13, p. 3834–3839, 2010.

CHANG, Q.; HAO, Y.; CHENG, L.; LIU, Y.; QU, A. Preparation and performance evaluation of biodegradable corn starch film using poly (lactic acid) as waterproof coating. **Surface Engineering**, v. 36, p. 665–670, 2019.

CHEN, D.; ZHEN, W. Performance, interfacial compatibility testing and rheonaut technology analysis for simultaneous rheology and FTIR of poly(lactic acid)/modified saponite nanocomposites. **Polymer Testing**, v. 100, p. 107-232, 2021.

CHIENG, B. W.; IBRAHIM, N. A.; WAN YUNUS, W. M. Z.; HUSSEIN, M. Z.; LOO, Y. Y. Effect of graphene nanoplatelets as nanofiller in plasticized poly(lactic acid) nanocomposites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 118, n. 3, p. 1551–1559, 2014.

CHIENG, B. W.; IBRAHIM, N. A.; WAN, W. M. Z.; HUSSEIN, M. Z.; SILVERAJAH, V. S. G. Graphene Nanoplatelets as Novel Reinforcement Filler in Poly (lactic acid)/Epoxidized Palm Oil Green Nanocomposites: Mechanical Properties. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, p. 10920–10934, 2012.

CHRISTANTI, Y.; WALKER, L. M. Surface tension driven jet break up of strain-hardening polymer solutions. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 100, p. 9–26, 2001.

CHOWDHURY, D.; SINGH, C.; PAUL, A. Role of graphite precursor and sodium nitrate in graphite oxide synthesis. **RSC Advances**, v. 4, p. 15138, 2014.

CICERO, J. A.; DORGAN, J. R.; JANZEN, J.; GARRETT, J.; RUNT, J.; LIN, J. S. Supramolecular morphology of two-step, melt-spun poly(lactic acid) fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, p. 2828-2838, 2002.

DAI, X.; LI, X.; ZHANG, M.; XIE, J.; WANG, X. Zeolitic Imidazole Framework/Graphene Oxide Hybrid Functionalized Poly(lactic acid) Electrospun Membranes: A Promising Environmentally Friendly Water Treatment Material. **ACS Omega**, v. 3, n. 6, p. 6860–6866, 2018.

DEOKAR, G.; AVILA, J.; RAZADO-COLAMBO, I.; CODRON, L.; BOYAVAL, C.; GALOPIN, E.; ASENSIO, C.; VIGNAUD, D. Towards high quality CVD graphene growth and transfer. **Carbon**, v. 89, p. 82–92, 2015.

DREYER, D.; PARK, S.; BIELAWSKI, C.; RUOFF, R. The Chemistry of Graphene Oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 228-240, 2010.

DOSHI, J; RENEKER, H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. **Journal of Electrostatics**, v. 35, p. 151-160, 1995.

DONG, Y.; KONG, J.; PHUA, S. L.; ZHAO, C.; THOMAS, N.; LU, X. Tailoring Surface Hydrophilicity of Porous Electrospun Nanofibers to Enhance Capillary and Push-Pull Effects for Moisture Wicking. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, p. 14087–14095, 2014.

ELSAWY, M. A.; KIM, K. H.; PARK, J. W.; DEEP, A. Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 1346-1352, 2017.

ELMOWAFY, E. M.; TIBONI, M.; SOLIMAN, M. E. Biocompatibility, biodegradation and biomedical applications of poly(lactic acid)/ poly(lactic-co-glycolic acid) micro and nanoparticles. **Journal of Pharmaceutical Investigation**, v. 49, p. 1-34 2019.

FALLAHI, H.; AZIZI, H.; GHASEMI, I.; KARRABI, M. Preparation and properties of electrically conductive, flexible and transparent silver nanowire/poly(lactic acid) nanocomposites. **Organic Electronics**, v. 44, p. 74–84, 2017.

FAN, X.; CAI, C.; GAO, J.; HAN, X.; LI, J. Hydrothermal reduced graphene oxide membranes for dyes removing. **Separation and Purification Technology**, p.116730, 2020.

FERNÁNDEZ, R.; ROZADA, J.I.; PAREDES, S.; VILLAR-RODIL, M.J.; FERNÁNDEZ M., GUARDIA, A.; MARTÍNEZ, J. M. D.; TASCÓN J. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 536, p. 532, 2012.

FONG, H.; CHUN, I.; RENEKER, D. Beaded nanofibers formed during electrospinning. **Polymer**, v. 40, p. 4585–4592, 1999.

GAO, Y.; PICOT, O. T.; BILOTTI, E.; PEIJS, T. Influence of filler size on the properties of poly (lactic acid) (PLA)/graphene nanoplatelet (GNP) nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 86, p.117–131, 2017.

GEORGAKILAS, V.; TIWARI, J. N.; KEMP, K. C.; PERMAN, J. A.; BOURLINOS, A. B.; KIM, K. S.; ZBORIL, R. Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications. **Chemical Reviews**, v. 116, p. 5464–5519, 2016.

GHANI, N. F.; DESA, M. S. Z.; BIJARIMI, M. The evaluation of mechanical properties graphene nanoplatelets reinforced polylactic acid nanocomposite. **Materials Today: Proceedings**, v. 42, n. 1, p. 283-287, 2021.

GUPTA, P.; WILKES, L. Some investigations on the fiber formation by utilizing a side-by-side bicomponent electrospinning approach. **Polymer**, v. 44, p. 6353–6359. 2003.

GUPTA, B.; REVAGADE, N.; HILBORN, J. Poly (lactic acid) fiber: An overview. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 455-482, 2007.

HASHIMOTO, K.; BADARLA, V. R.; KAWAI, A.; IDEGUCHI, T. Complementary vibrational spectroscopy. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 4411, 2019.

HE, L.; TJONG, S. Nanostructured transparent conductive films: Fabrication, characterization and applications. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 109, p. 1-101, 2016.

HUANG, C.; THOMAS, L. Fabricating porous poly(lactic acid) fibres via electrospinning. **European Polymer Journal**, v. 99, p. 464-476, 2018.

HUMMERS, W.; R. E. OFFEMAN, R. The chemistry of graphene oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, p. 1339, 1958.

JAYANTH, N.; SENTHIL, P.; PRAKASH, C. Effect of chemical treatment on tensile strength and surface roughness of 3D-printed ABS using the FDM process. **Virtual and Physical Prototyping**, v. 13, p. 155-163, 2018.

JEM, K. J.; TAN, B. The development and challenges of poly(lactic acid) and poly(glycolic acid). **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 3, p. 60-70, 2020.

JEM, K. J.; VAN, J. F.; VOS, S. Microbial Lactic Acid, Its Polymer Poly (lactic acid), and Their Industrial Applications. **Plastics from Bacteria**, p323–346, 2010.

JIANG, S.; SCHMALZ, H.; AGARWAL, S.; GREINER, A. Electrospinning of ABS nanofibers and their high filtration performance. **Advanced Fiber Materials**, v. 2, p. 34-43 2020.

JUTURU, V.; WU, J. C. Microbial production of lactic acid: the latest development. **Crit Rev Biotechnol**, v. 36, p. 967-977, 2016.

KALAITZIDOU, K.; FUKUSHIMA, H.; DRZAL, L. T. Mechanical properties and morphological characterization of exfoliated graphite–polypropylene nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 7, p. 1675-1682, 2007.

KANIYOOR, A.; RAMAPRABHU, S.; A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene. **AIP Advances**. v. 2, n. 3, p. 032183–032195, 2012.

KOVTYUKHOVA, I.; OLLIVIER, J.; MARTIN, B.; MALLOUK, E., CHIZHIK, A., BUZANEVA, V., GORCHINSKIY, D. Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations. **Chemistry of Materials**, v. 11, p. 771-778, 1999.

KONIOS, D.; STYLIANAKIS, M.; STRATAKIS, E.; KYMAKIS, E. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 430, p. 108-112, 2014.

KRAMSCHUSTER, A.; TURNG, L. An injection molding process for manufacturing highly porous and interconnected biodegradable polymer matrices for use as tissue engineering scaffolds. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 92, p. 366-376, 2010.

KUMAR, P.; SUBRAHMANYAM, K. S.; RAO, C. N. R. Graphene produced by radiation-induced reduction of graphene oxide. **International Journal of Nanoscience**, v. 10, p. 559-566, 2011.

KING, M. L. Discurso: 14 de outubro de 1964. Washington, D.C. [s.n], 1964.

KIM, M.; JEONG, J. H.; LEE, J. Y.; CAPASSO, A.; BONACCORSO, F.; KANG, S. H.; YOUNG, K. L.; LEE, G. H. Electrically Conducting and Mechanically Strong Graphene-Polylactic Acid Composites for 3D Printing. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, p. 11841–11848, 2019.

LAM, K. L.; BAKAR, A. A.; ISHAK, A; M. Amorphous copolyester/polyoxymethylene blends: thermal, mechanical and morphological properties. **KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe**, v. 57, n. 11, p. 570-578, 2004.

LE, P.; USPENSKAYA, V.; OLEKHNOVICH, O.; BARANOV, A. The Mechanical Properties of PVC Nanofiber Mats Obtained by Electrospinning. **Fibers**, 9, p. 2, 2021.

LARKIN, P. Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation. (1 Edition), Elsevier, p. 230, 2011.

LIAO, C.; LI, Y.; TJONG, S. Graphene Nanomaterials: Synthesis, Biocompatibility, and Cytotoxicity. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 19, p. 3564, 2018.

LIMITE DE ESCOAMENTO. In: WIKIPÉDIA, a enciclopédia livre. Flórida: Wikimedia Foundation, 2021. Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Limite_de_escoamento> Acesso em: 4 junho. 2021.

LIN, C. Y.; KANG, J. H. Mechanical Properties of Compact Bone Defined by the Stress-Strain Curve Measured Using Uniaxial Tensile Test: A Concise Review and Practical Guide. **Materials**, v. 14, p. 4224, 2021.

LIU, C.; SHEN, J.; YEUNG, K. W. K.; TJONG, S. C. Development and Antibacterial Performance of Novel Polylactic Acid-Graphene Oxide-Silver Nanoparticle Hybrid Nanocomposite Mats Prepared By Electrospinning. **ACS Biomaterials Science & Engineering**, v. 3, n. 3, p. 471-486, 2017.

MAO, Z. Li. J.; HUANG, W.; JIANG, H.; ZIMBA, B. L.; CHEN, L.; WU, Q. Preparation of poly(lactic acid)/graphene oxide nanofiber membranes with different structures by electrospinning for drug delivery. **RSC Advances**, v. 8, n. 30, p. 16619-16625, 2018.

MARCANO, D.; KOSYNKIN, D.; BERLIN, J.; SINITSKII, A.; SUN, Z.; SLESAREV, A.; ALEMANY, L.; LU W.; TOUR, J. Improved Synthesis of Graphene Oxide, **ACS Nano**, v. 4, p. 4806-4814, 2010.

MARDOQUEU, M. Ensaio de tração. Biopdi. Disponível em: < <https://biopdi.com/ensaio-de-tracao/>>. Acesso em: 4 junho. 2021.

MARRANI, A. G.; MOTTA, A.; SCHREBLER, R.; ZANONI, R.; DALCHIELE, E. A. Insights from experiment and theory into the electrochemical reduction mechanism of graphene oxide. **Electrochimica Acta**, v. 304, p. 231–238, 2019.

MA, P. C.; SIDDIQUI, N. A.; MAROM, G.; KIM, J. K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 10, p. 1345–1367, 2010.

MA, R.; TSUKRUK, V. V. Serigraphy-Guided Reduction of Graphene Oxide Biopapers for Wearable Sensory Electronics. **Advanced Functional Materials**, v. 27, p. 1604802, 2017.

MA, J.; PING, D.; DONG, X. Recent Developments of Graphene Oxide-Based Membranes: A Review. **Membranes**, v. 7, p. 52, 2017.

MA, P.; SPOELSTRA, A. B.; SCHMIT, P. LEMSTRA, P. J. Toughening of poly(lactic acid) by poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate) with high β -hydroxyvalerate content. **European Polymer Journal**, v. 49, p. 1523–1531, 2013.

MARINUCCI, Gerson. *Materiais Compósitos Poliméricos*. São Paulo: Artliber, 2011.

MINITHA, C.R.; LALITHA, M.; JEYACHANDRAN, Y.L.; SENTHILKUMAR, L.; RAJENDRA, K.R.T. Adsorption behaviour of reduced graphene oxide towards cationic and anionic dyes: Co-action of electrostatic and π - π interactions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 194, p. 243-252, 2017.

MOGHADAM, A. B.; SHARAFIMASOOLEH, M.; SHADLOU, S.; TAHERI, F. Effect of functionalization of graphene nanoplatelets on the mechanical response of graphene/epoxy composites. **Materials & Design**, v. 66, p. 142-149, 2015.

MORIMUNE, S.; NISHINO, T.; GOTO, T. Poly(vinyl alcohol)/graphene oxide nanocomposites prepared by a simple eco-process. **Polymer Journal**, v. 44, n. 10, p. 1056–1063, 2012.

MORIMOTO, N.; KUBO, T.; NISHINA, Y. Tailoring the Oxygen Content of Graphite and Reduced Graphene Oxide for Specific Applications. **Scientific Reports**, v. 6, 2016.

MOHANDOSS, M.; GUPTA, S. S.; NELLERI, A.; PRADEEP, T.; MALIYEKKAL, S. M. Solar mediated reduction of graphene oxide. **RSC Advances**, v. 7, p. 957-963, 2017.

MU, X.; ZHENG, Y.; XIN, B. Effects of the electric field distribution on electrospun. **PET fibers properties** J. Phys. Conf. Ser, p. 012059, 2021.

MULLER, J.; GONZÁLEZ, C.; CHIRALT, A. Combination of Poly(lactic) Acid and Starch for Biodegradable Food Packaging. **Materials**, v. 10, p. 952, 2017.

NAMPOOTHIRI, K.; NAIR, N.; JOHN, R. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 8493-8501, 2010.

NOVOSELOV, K.; GEIM, A.; MOROZOV, S.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S.; GRIGORIEVA, I.; FIRSOV, A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, p. 666-669, 2004.

NOFAR, M.; SACLIGIL, D.; CARREAU, P. J.; KAMAL, M. R.; HEUZEY, M. C. Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 125, p. 307-360, 2018.

NGOEN, K.; NOIPITAK, M. Effect of carbon-rich biochar on mechanical properties of PLA-biochar composites. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 15, p. 100204, 2020.

OKAFOR, P. A.; IROH, J. O. Fabrication of porous graphene/polyimide composites using leachable poly-acrylic resin for enhanced electrochemical and energy storage capabilities. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, p. 1039, 2015.

PADILHA, A. F. *Materiais de Engenharia: microestrutura e propriedades*. 2 edição, Hemus, São Paulo-SP, 1997.

PARK, S.; RUOFF, R. Chemical methods for the production of graphenes. **Nature Nanotechnology**, v. 4, p. 217-224. 2009.

PAREDES, J. I.; VILLAR-RODIL, S.; SOLÍS-FERNÁNDEZ, P.; MARTÍNEZ A.; TASCÓN, J. M. D. Atomic Force and Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Graphene Nanosheets Derived from Graphite Oxide. **Langmuir**, v. 25, p. 5957-5968, 2019.

PANWAR, V.; PAL, K. An optimal reduction technique for rGO/ABS composites having high-end dynamic properties based on Cole-Cole plot, degree of entanglement and C-factor. **Composites Part B**, v.114, p. 46-57, 2017.

PAVOSKI, G.; MARASCHIN, T.; FIM, F.; DE C.; BALZARETTI, M.; GALLAND, B.; MOURA, C.; BASSO, N. Few Layer Reduced Graphene Oxide: Evaluation of the Best Experimental Conditions for Easy Production. **Materials Research**, v. 20, p. 53–61, 2017.

PINTO, A.; CABRAL, J.; TANAKA, D.; MENDES, A.; MAGALHÃES, F. Effect of incorporation of graphene oxide and graphene nanoplatelets on mechanical and gas permeability properties of poly(lactic acid) films. **Polymer International**, v. 62, p. 33-40, 2012.

POH, H.; SANEK, F.; AMBROSI, A.; ZHAO, G.; SOFER, Z.; PUMERA, M. Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties. **Nanoscale**, v. 4, p. 3515, 2012.

PRAKASH, S. C.; SORAYA, S. N.; BIN, P. S.; LEE, J. H.; HAN, J. Immobilization of Carbonic Anhydrase on Modified Electrospun Poly(Lactic Acid) Membranes: Quest for Optimum Biocatalytic Performance. **Catalysis Letters**, v. 145, n. 2, p. 519–526, 2015.

RAFIEE, F.; NITZSCHE, J.; LALIBERTE, S.; HIND, F.; ROBITAILLE, R. Thermal properties of doubly reinforced fiberglass/epoxy composites with graphene nanoplatelets, graphene oxide and reduced-graphene oxide. **Labrosse Composites Part B-Engineering**, v. 164, p. 1-9, 2019.

RIBA, J. R.; CAILLOUX J.; CANTERO, R.; CANALS T.; MASPOCH, M.L. Multivariable methods applied to FTIR: a powerful technique to highlight architectural changes in poly(lactic acid). **Polymer Testing**, v. 65, p. 264-269, 2018.

SAHOO, M.; VINAYAN, B. P.; RAMAPRABHU, S. Platinum-decorated chemically modified reduced graphene oxide–multiwalled carbon nanotube sandwich composite as cathode catalyst for a proton exchange membrane fuel cell. **RSC Advances**, v. 4, p. 26140, 2014.

SALAVAGIONE, H.; MARTÍNEZ G.; ELLIS, G. Recent advances in the covalent modification of graphene with polymers. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 32, p. 1771-1789, 2011.

SESHADRI, M.; SAIGAL, S. Crack bridging in polymer nanocomposites. **Journal of Engineering Mechanics**, v. 133, n. 8, p. 911–918, 2007.

SEDLÁK, R. A.; KOVALČÍKOVÁ, J.; BALKO, P.; RUTKOWSKI, A.; DUBIEL, D.; Zientara, V. Girman, E. Múdra, J. Dusza Effect of graphene platelets on tribological properties of boron carbide ceramic composites. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 65, p. 57- 63, 2017.

SHIN, H. J.; KIM, K. K.; BENAYAD, A.; YOON, S. M.; PARK, H. K.; JUNG, I. S.; MEI, H. J.; HAE, K. J.; JONG M. K.; JAE Y. C.; LEE, Y. H. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. **Advanced Functional Materials**, v. 19, p. 1987–1992, 2019.

SHI, X.; PENG, X.; ZHU, J.; LIN, G.; KUANG, T. Synthesis of DOPO-HQ-functionalized graphene oxide as a novel and efficient flame retardant and its application on polylactic acid: Thermal property, flame retardancy, and mechanical performance. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 524, p. 267–278, 2018.

SILVA, K.; HUANG, H.; JOSHI, R.; YOSHIMURA, M. Restoration of the graphitic structure by defect repair during the thermal reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 166, p. 74-90, 2020.

SILL, T. J.; RECUM, H. A. Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. **Biomaterials**, v. 29, p. 1989-2006, 2008.

SINGH, N. B.; AGARWAL, S. Nanocomposites: an overview. **Emerging Materials Research**, v. 5, p. 5–43, 2016.

SHENOY, S.; BATES, D.; FRISCH, L.; WNEK, E. Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer–polymer interaction limit. **Polymer**, v. 46, p. 3372–3384, 2005.

SHI, X. X.; PENG, X.F.; ZHU, J.Y.; LIN, G.Y.; KUANG, T.R. Synthesis of DOPO-HQ-functionalized graphene oxide as a novel and efficient flame retardant and its application on polylactic acid: thermal property, flame retardancy, and mechanical performance. **Journal of Colloid and Interface Science**, 524, p. 267-278, 2018.

SILVERAJAH, V. S. G.; IBRAHIM, N. A.; ZAINUDDIN, N.; YUNUS, W. M. Z. W.; HASSAN, H. A. Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Poly(lactic acid)/Epoxidized Palm Olein Blend. **Molecules**, v.17, n. 2, p. 11729-11747, 2012.

SINGH, R. K.; KUMAR, R.; SINGH, D. P. Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications. **RSC Advances**, v. 6, 64993-65011, 2016.

SINGHVI, M. S; ZINJARDE, S.S; GOKHALE, D. V. Poly-Lactic acid (PLA): synthesis and biomedical applications. **Journal of Applied Microbiology**, v. 127, p. 1612-1626, 2019.

SKAKALOVA, K.; JERDEL, M.; SUSI T.; MITTELBERGER, A.; VRETENÁR, V.; SIFFALOVIC, P.; KOTAKOSKI, J.; MEYER, J.; HULMAN M. Chemical Oxidation of Graphite: Evolution of the Structure and Properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, p. 929, 2018.

SONG, L.; CHEN, X., XIE, Y., ZHONG, L., ZHANG, X., CHENG, Z. Non-iridescent, crack-free, conductive structural colors enhanced by flexible nanosheets of reduced graphene oxide. **Dyes and Pigments**, v.164, p. 222-226, 2019.

SONCHAENG, U.; IÑIGUEZ, F.; AURAS, R.; SELKE, S.; RUBINO, M.; LIM, L.. Poly(lactic acid) mass transfer properties. **Progress in Polymer Science**, v. 86, p. 85– 121, 2018.

STAUDENMAIER, L. Verfahren zur darstellung der graphitsaure. **Ber Dtsch Chem Ges**, v. 31, p. 1481-1499, 1898.

STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; PINER, R. D.; KOHLHAAS, K. A.; KLEINHAMMES, A.; JIA, Y.; YUE W.; NGUYEN, S.; RUOFF, R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, p. 1558-1565, 2007.

TAN, S.; INAI, R.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process. **Polymer**, v. 46, p. 6128-6134, 2005.

TARCAN, R.; TODOR, O.; PETROVAI, I.; LEORDEAN, C.; ASTILEAN, S.; BOTIZ, I. Reduced graphene oxide today. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, p. 1198-1224, 2020.

TANG, B.; HU, G.; GAO, H. **Applied Spectroscopy Reviews**, Raman Spectroscopic Characterization of Graphene v. 45, p. 369, 2010.

TRUESDELL, C.A., NOLL, W., The Non-linear Field Theories of Mechanics. (3 Edition), Springer: Berlin, 2004.

TRAVAN, A.; MARSICH, E.; DONATI, I.; PAOLETTI, S. Silver nanocomposites and their biomedical applications. **C.V. Kumar (Ed.), Nanocomposites, Wiley-VCH, Weinheim**, p. 81-138, 2010.

TROMBINI, R. C., AGNELLI, J. A. M., TAFURI, R. M. Comportamento Mecânico do PET, do PEN e das blendas poliméricas PET/PEN. Departamento de Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos, 2000.

TRUESDELL, C.; NOLL, W. The non-linear field theories of mechanics. (3 edition) [S.l.]: Springer. p. 4, 2004.

THOSTENSON, ET.; LI, C.; CHOU, T. W. Nanocomposites in context. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 491-516, 2005.

THUMMARUNGSAN, N.; PARADEE, N.; PATTAVARAKORN, D.; SIRIVAT, A. Influence of graphene on electromechanical responses of plasticized poly(lactic acid). **Polymer**, v. 138 p. 169-179, 2018.

VARADARAJAN, S.; MILLER, D. J. Catalytic Upgrading of Fermentation-Derived Organic Acids. **Biotechnology Progress**, n. 15, p. 845–854, 1999.

WAGNER, H. D.; VAIA, R. A. Framework for nanocomposites. **Mater Today**, v. 7, p. 33-37, 2014.

WANG, Y.; QU, Q.; CUI, J.; LU, T.; LI, F.; ZHANG, M.; LIU, K.; ZHANG, Q.; HE, S.; HUANG, C. Design and fabrication of cellulose derived free-standing carbon nanofiber membranes for high performance supercapacitors. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 2, p. 100117, 2021.

WANG, Y.; QU, Q.; CUI, T.; LU, F.; LI, M.; ZHANG, K.; LIU, Q.; ZHANG, S.; HE, C. Huang Design and fabrication of cellulose derived free-standing carbon nanofiber membranes for high performance supercapacitors. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 2, 2021.

WANNATONG, L.; SIRIVAT, A.; SUPAPHOL, P. Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene. **Polymer International**, v. 53, p. 1851-1859, 2004.

WU, Y. L.; WANG, H.; QIU, Y. K.; LOH, X. J. PLA-based thermogel for the sustained delivery of chemotherapeutics in a mouse model of hepatocellular carcinoma. **RSC Advances**, v. 6, p. 44506-44513, 2016.

XIANG, Q.; REN, Y.; WANG, X. New advances in the biodegradation of Poly(lactic) acid. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 117, p. 215-223, 2017.

YANG, L.; ZHEN, W. Poly(lactic acid)/p-phenylenediamine functionalized graphene oxidized nanocomposites: Preparation, rheological behavior and biodegradability. **European Polymer Journal**, v. 121, p. 109-341, 2019.

YALCIN, E.; GALANDE, C.; KAPPERA, R.; YAMAGUCHI, H.; MARTINEZ, U.; VELIZHANIN, K.; Stephen K.; Andrew M.; Manish C.; Pulickel M.; Gautam G.; MOHITE, A. Direct Imaging of Charge Transport in Progressively Reduced Graphene Oxide Using Electrostatic Force Microscopy. **ACS Nano**, n. 9, p. 2981-2988, 2015.

YE, S.; FENG, J. A new insight into the in situ thermal reduction of graphene oxide dispersed in a polymer matrix. **Polymer Chemistry**, v. 4, p. 1765, 2013.

YU, F.; FEI, X.; HE, Y.; LI, H. Poly (lactic acid)-based composite film reinforced with acetylated cellulose nanocrystals and ZnO nanoparticles for active food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 186, p. 770-779, 2021.

YU, W.; SISI, L.; HAIYAN, Y.; JIE, L. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review. **RSC Advances**, v. 10, p. 15328-15345, 2020.

YU, P.; TIAN, Z.; LOWE, E.; SONG, J.; MA, Z.; WANG, X.; HAN, Z.; BAO, Q.; SIMON, G.; LI, D. Mechanically-assisted electrochemical production of graphene oxide. **Chemistry of Materials**, v. 28, p. 8429-8438, 2016.

ZHANG, J. F.; SUN, X. Mechanical properties and crystallization behavior of poly(lactic acid) blended with dendritic hyperbranched polymer. **Polymer International**, v. 53, p. 716-722, 2004.

ZHANG, L.; LI, Y.; WANG, H.; QIAO, Y.; CHEN, J.; CAO, S. Strong and ductile poly(lactic acid) nanocomposite films reinforced with alkylated graphene nanosheets. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 538-546, 2015.

ZHAO, Xi.; ZHANG, Q.; CHEN, D.; LU, P. Enhanced Mechanical Properties of Graphene-Based Poly(vinyl alcohol) Composites. **Macromoleculares**, v. 44, n. 7, p. 2392-2392, 2010.

ZIMMERMANN, A. Compósitos de polietileno de alta densidade contendo hidroxissais e hidróxidos duplos lamelares intercalados com ânions cloreto e corantes azo. 141p, (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). UFPR, Curitiba, 2014.

SOLTANI, T.; KYU, B. A Benign Ultrasonic Route to Reduced Graphene Oxide from Pristine Graphite. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 486, p. 337-343, 2017.

APÊNDICE A – DADOS COMPLEMENTARES

Figura A1: DRX do grafite e óxido de grafeno.

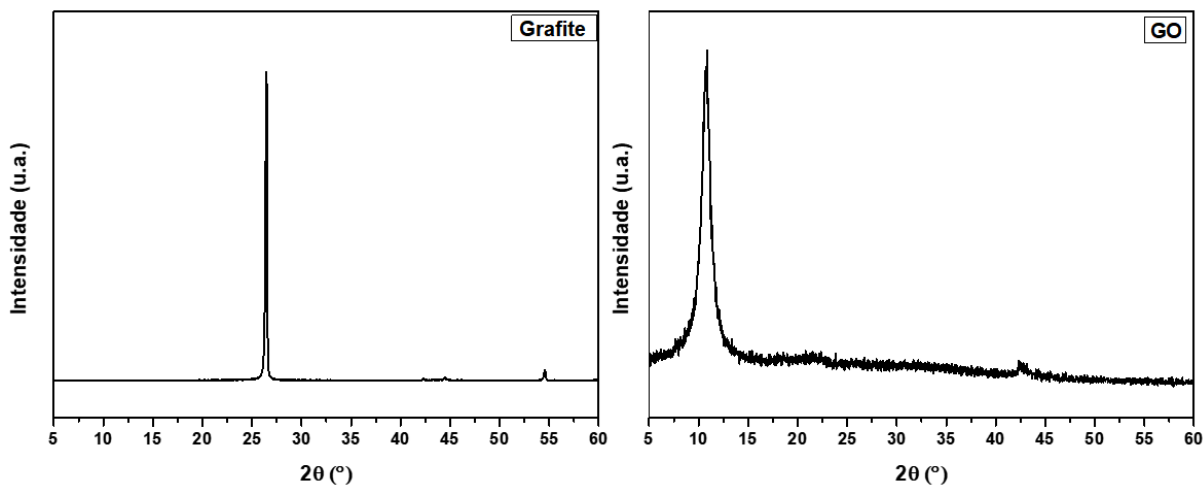


Figura A2: FTIR do grafite e óxido de grafeno.

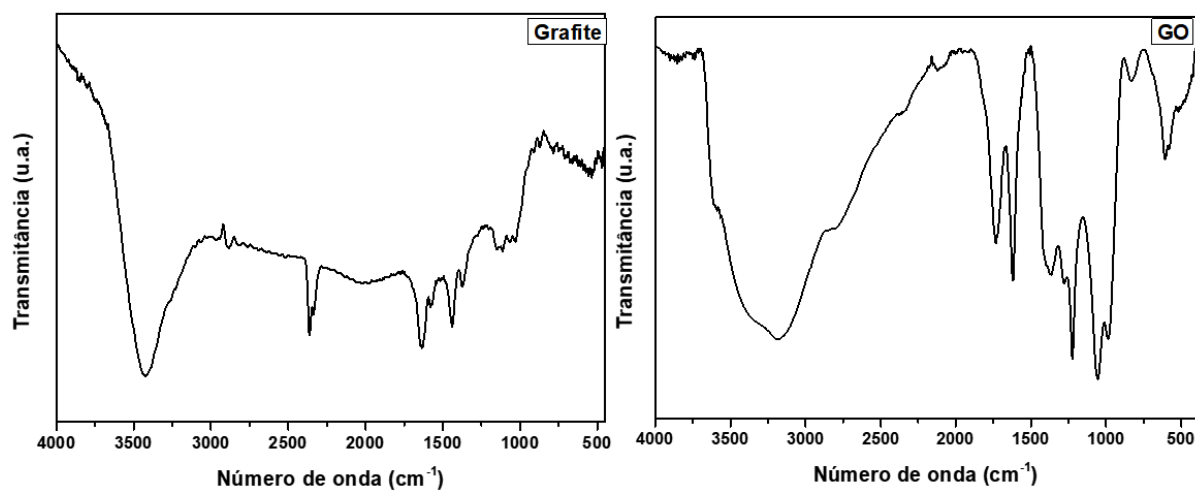


Figura A3: Raman do grafite e óxido de grafeno.

