

NANOCOMPÓSITOS DE POLI(BUTILENO ADIPATO-CO-TEREFTALATO) – PBAT / ÓXIDO DE GRAFENO – GO PARA APLICAÇÕES EM EMBALAGENS

Jasmine Pereira Gomes (IC) e Guilhermino José Macedo Fechinne (Orientador)

Apoio: PIVIC Mackenzie

RESUMO

O poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) é um polímero biodegradável elaborado para substituir polímeros convencionais no setor de embalagens. Porém, o PBAT apresenta propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água e oxigênio inferiores às apresentadas pelos filmes produzidos a partir de polímeros sintéticos convencionais, como o polietileno de baixa densidade. Esse projeto de pesquisa visou suprir essas dificuldades pelo uso de óxido de grafeno multicamadas (mGO) como carga para a matriz polimérica de PBAT em concentrações de no máximo 0,3% em massa. Nessa etapa do projeto, procurou-se avaliar a viabilidade da produção desses nanocompósitos via mistura no estado fundido. O material precursor do mGO, o óxido de grafite (GrO) foi sintetizado via método de Hummers adaptado e caracterizado por diversas técnicas (difração de raios-X, análise térmica e espectroscopia Raman). Após esfoliação do GrO obteve-se uma dispersão de mGO, a qual foi misturada ao polímero usando uma extrusora dupla rosca. Em seguida, filmes do polímero puro e nanocompósitos foram produzidos usando uma extrusora mono-rosca com uma matriz planar. Os filmes foram avaliados por medidas de ângulo de contato, microscopia óptica e espectroscopia no infravermelho. Os resultados indicaram uma boa distribuição das partículas na matriz polimérica produzindo filmes com elevada translucidez. A presença das cargas alterou significativamente as propriedades de superfície do polímero, tornando-o mais hidrofílico.

Palavras-chave: Biodegradável; Embalagem; oxido de grafeno;

ABSTRACT

Biodegradable plastics have been the source of research in order to reduce the environmental impact of conventional plastics. However, the production of the biodegradable polymers still presents a high cost, compared to the conventional polymers. In order to solve this problem, much has been studied on the use of poly (butylene adipate co-terephthalate) (PBAT), a biodegradable and functional polymer. This polymer has great potential to be combined with paper as a multi-laminar component and to starch and other biodegradable polymers in the formation of polymer blends, showing good resistance to grease, moisture and temperature variations. However, the PBAT presents lower mechanical and vapor barrier properties of water and oxygen than those presented by films produced from conventional synthetic polymers, such as low polyethylene. Graphene oxide (few layers) is added to the PBAT polymer matrix at concentrations of at most 0.3%. In this way, it is expected that, with the insertion of the GO to the polymer matrix, the gas permeability of the PBAT is decreased, while maintaining a high level of transparency and improvements in mechanical properties.

Keywords: Biodegradable; Packing; graphene oxide

1. INTRODUÇÃO

Filmes plásticos tem excelentes características mecânicas e de barreira, normalmente utilizado em grande escala, para empacotar alimentos que serão disponibilizados em larga escala, com um custo baixo. Podem ser empregados em muitas áreas de trabalho, devido suas propriedades químicas e mecânicas, apresentam, resistência, leveza e podem ser termossoldados ou impressos (THARANTHAN, 2003).

Os descartes de plásticos têm causado um grande impacto no meio ambiente, tendo gerado muitas discussões, afinal esses materiais são muito utilizados em algumas áreas tecnológicas e científicas. O maior problema dos plásticos convencionais é o tempo prolongado que esses materiais se mantém na natureza mesmo após eu descarte, em torno de 100 anos. Devido a este longo período, pode-se prever que haverá muita acumulação de lixo plástico descartado no meio ambiente (ROSA, FRANCO e CALIL, 2001).

Os plásticos biodegradáveis têm sido fonte de pesquisas para reduzir o impacto ambiental que os plásticos convencionais causam (BERTAN, 2003). Entretanto, a obtenção dos polímeros biodegradáveis ainda se apresenta com alto custo, em relação aos polímeros convencionais. Muitas vezes os polímeros de origem de fonte natural (por exemplo, o amido), podem ser utilizados para produzir embalagens biodegradáveis (CHARLES, 2008).

Visando solucionar este problema, a produção de filmes usando polímeros biodegradáveis tornou-se uma estratégia muito usado, como por exemplo o uso do poli(butileno adipato co-tereftalato) - (PBAT), um polímero biodegradável que permite a produção de filmes extrusados e soprados até artefatos termo-moldados e injetados, para embalar alimentos. Esse polímero apresenta um potencial para ser combinado ao papel como componente multi-laminar e ao amido e a outros polímeros biodegradáveis na formação de blendas poliméricas, mostrando uma boa resistência à gordura, umidade e variações de temperatura. Tendo como uma das suas propriedades uma alta resistência a tração, o PBAT assegura uma boa proteção contra quebras e rachaduras em embalagens (flex cracking) (SHI; ITO; KIKUTANI, 2005). Contudo, o PBAT revela propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água, abaixo das apresentadas pelos filmes produzidos pelos polímeros sintéticos

convencionais (GU et al., 2008). Assim faz-se necessário o desenvolvimento de compósitos que melhorem as características do polímero nessa questão.

Para tal, os nanocompósitos poliméricos usando o óxido de grafeno (GO) como nanocarga têm sido amplamente estudados e desenvolvidos, já que o óxido de grafite ao contrário do grafite é mais facilmente exfoliado. Um fator muito importante é que devido aos grupos oxigenados presentes em sua superfície o GO torna-se adequado para aplicação em matrizes polares (melhor dispersão e interface), conseqüentemente, conferindo ao polímero melhores respostas mecânicas e de barreira a gases. Propõe-se para este projeto o desenvolvimento de um nanocompósito de PBAT e óxido de grafeno, obtido por mistura no estado fundido usando uma extrusora dupla rosca co-rotante. Desta forma, espera-se se obter um compósito biodegradável de PBAT/GO que apresente alto grau de transparência, resistência mecânica superior ao do PBAT puro e baixo grau de permeação a gases.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Aqui será apresentada definições sobre o polímero PBAT, o grafeno e seus “familiares” e uma revisão sobre nanocompositos poliméricos a base de PBAT.

2.1 Poli (butileno adipato-co-tereftalato) - PBAT

O PBAT é um polímero biodegradável e possui diversas vantagens, incluindo elevada flexibilidade, excelente resistência ao impacto e capacidade de processamento via fusão, além de uma rápida biodegradação quando exposto a microrganismos (Fechine, 2014).

O PBAT é um poliéster aromático-alifático biodegradável, possui nome comercial Ecoflex, se degrada em poucas semanas e tem sua utilização viabilizada pelo processo de extrusão, formando filmes com elevada resistência mecânica. Esse polímero apresenta propriedades mecânicas similares os filmes de polietileno de baixa densidade, porém maior permeabilidade ao vapor de água, sendo obtido por síntese a partir de derivados do petróleo (Gu et al., 2008). Em sua estrutura química, grupos hidroxila e ésteres estão presentes, sendo esses últimos os responsáveis por sua rápida taxa de biodegradação pois são facilmente hidrolisáveis.

2.2 Grafeno e seus derivados

Em 2004, K. S. Novoselov e A. Geim, da Universidade de Manchester, Inglaterra, isolaram pela primeira vez um filme de grafite mono-cristalino de espessura atômica (Novoselov et al., 2004), sendo posteriormente, em 2010, agraciados com o Prêmio Nobel de Física por “experimentos inovadores com relação ao grafeno”. Grafeno é o nome dado a estruturas monocamadas de átomos de carbono organizadas na forma de anéis benzênicos. Essa denominação também é usada para descrever propriedades de muitos materiais a base de carbono, incluindo grafite, fulerenos, nanotubos, entre outros. O grafeno mostrou-se um material de grande interesse devido suas extraordinárias propriedades, o qual apresenta a maior razão conhecida entre superfície e massa, cerca de $2700 \text{ m}^2/\text{g}$. Em termos de propriedades mecânicas, apresenta um módulo de elasticidade muito alto, por volta de 1TPa. Deforma-se elasticamente cerca de 20% sem apresentar ruptura.

Comparando-o com o diamante, sua condutividade térmica é superior e, com isso, o grafeno é o material mais condutor de energia térmica já conhecido. Comparando-o com o silício e cobre, suas propriedades elétricas são bastante impressionantes: o grafeno suporta correntes elétricas altíssimas a temperatura ambiente (106 vezes mais que o cobre), com condutividade elétrica 100 vezes superior à do silício; conduz eletricidade no limite do número zero de portadores de carga e tem os portadores de carga com a menor massa possível, com o maior livre caminho médio para os elétrons a temperatura ambiente, e possui alta barreira para permeação de gases (Geim & Novoselov, 2007). E não somente propriedades mecânicas e elétricas são de interesse da comunidade acadêmica e industrial, propriedades ópticas também são extremamente relevantes sob os pontos de vista fundamental e aplicado (HAN et al., 2010). Diferentes rotas são usadas para preparar grafeno e seus “familiares”, como grafeno obtido por esfoliação líquida do grafite (Gr), óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) obtidos por esfoliação química, e o grafeno CVD (grafeno obtido pela técnica de Chemical Vapor Deposition) (Mattevi, Kim, & Chhowalla, 2011; Novoselov et al., 2012; Rao, Sood, Subrahmanyam, & Govindaraj, 2009). Contudo, os tipos de grafeno mais usados na área de nanocompósitos poliméricos são os Gr, GO e rGO, uma vez que os processos de obtenção desses materiais (esfoliação líquida, esfoliação química e/ou redução química) conduzem a uma dispersão em líquido de nanopartículas ou produto na

forma de pó para uma subsequente esfoliação (Krishnamoorthy, Veerapandian, Yun, & Kim, 2013; Mehl, Matos, Neiva, & Domingues, 2014; Yan, Zhao, & Pan, 2011). Mais informações sobre essas nanopartículas serão apresentadas conjuntamente com o tema de nanocompósitos a seguir.

2.3 Nanocompósitos poliméricos

O desenvolvimento de materiais compósitos foi ampliado com os avanços dos materiais tradicionais e o surgimento de novos materiais, como os polímeros. Uma das maiores vantagens que os polímeros possuem em relação aos materiais inorgânicos é a sua baixa densidade. Normalmente, a substituição dos materiais inorgânicos por poliméricos é feita por motivos econômicos e ambientais. Para aumentar as propriedades mecânicas e térmicas dos polímeros, foram desenvolvidos os compósitos e/ou nanocompósitos, essa denominação irá depender das dimensões das cargas a serem usadas (Gibson, 2010).

Nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes têm dimensões nanométricas. Pode-se dizer que os nanocompósitos são similares aos compósitos convencionais, uma vez que são adicionadas cargas a uma matriz para obter melhorias em, por exemplo, propriedades mecânicas, térmicas e elétricas quando comparadas aos materiais sem carga. Contudo, o que diferencia os nanocompósitos dos compósitos convencionais é que eles utilizam baixos teores de carga, em geral menores que 5% (em massa), o que é uma das suas grandes vantagens. Neste sentido, as nanocargas bidimensionais, como o Gr, GO e rGO têm sido bastante exploradas para produção de nanocompósitos poliméricos apresentando elevado desempenho quando comparadas as cargas convencionais (Kim, Abdala, & MacOsco, 2010; Kuilla et al., 2010; Mittal, 2014; Potts, Dreyer, Bielawski, & Ruoff, 2011; Verdejo et al., 2011; Zhang, Li, Su, & Wei, 2015).

O óxido de grafeno obtido via esfoliação química do grafite é um dos mais usados como nanocarga em nanocompósitos poliméricos uma vez que os grupos oxigenados presentes em sua estrutura podem conceber uma boa interação com as cadeias dos polímeros, caso este apresente grupos polares, conduzindo a excelentes níveis de dispersão (Shah, Kausar, Muhammad, & Shah, 2015; Wang, Li, Ding, Xie, & Jiang, 2013).

O preparo de nanocompósitos poliméricos permite, em muitos casos, encontrar uma relação entre baixo custo, por conta da utilização de uma menor concentração de reforço, e mesmo assim obter um alto desempenho. Conforme a aplicação pretendida, podem ser utilizadas cargas com propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas diferentes.

3. METODOLOGIA

Inicialmente foi realizado um levantamento bibliográfico e estudos de teses, artigos científicos, dissertações, livros e sites acadêmicos para aprofundamento teórico do tema, e execução do trabalho. A parte prática foi realizada no laboratório de Materiais Compósitos do MackGraphe.

O desenvolvimento da parte experimental seguiu as determinadas fases:

- a) Síntese do óxido de grafite (Gr-O) pelo Método de Hummers, seguido da sua esfoliação em água via ultrassom para obtenção de uma dispersão de óxido de grafeno.
- b) Caracterização do Gr-O: A caracterização foi obtida por meio de Espectroscopia Raman, Difração de Raios-X e Análise Térmica Gravimétrica (TGA).
- c) Produção e caracterização do nanocompósito: O processo de obtenção do nanocompósito baseou-se na extrusão usando extrusora dupla rosca co-rotante (Thermo Scientific, Process 11) e posteriormente produção de filmes em extrusora monorosca (Marca AXPlásticos). A caracterização do nanocompósito realizou-se através do filme obtido produzido, será este posteriormente caracterizado para avaliar grau de dispersão da nanocarga (Microscopia óptica), propriedades de superfície (ângulo de contato), avaliação da estrutura química (Espectroscopia no infravermelho) e permeabilidade a gases. Foram processos os PBAT puro, e com adição de GO para atingir valores de concentração final iguais a 0,025, 0,05 e 0,1% em massa.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com todos os procedimentos e métodos descritos anteriormente, serão apresentados os resultados obtidos a partir da caracterização do óxido de grafite e nanocompósitos obtidos.

4.1 Caracterização do Óxido de grafeno

Para caracterização do óxido de grafite, utilizou-se das técnicas de espectroscopia Raman, DRX e TGA.

4.1.1 Espectroscopia Raman

Para a realização das três diferentes composições dos nanocompósitos foi necessário a produção de 1g de Gr-O. O grafite e o Gr-O foram analisados, por espectroscopia Raman para verificar a presença das bandas relativas a materiais grafíticos. A Figura 1 apresenta os espectros Raman do grafite usado neste projeto e do óxido de grafite sintetizado a partir dele. Em ambos os materiais se pode verificar a presença das bandas D ($\sim 1350\text{cm}^{-1}$), que está correlacionada a falhas na estrutura grafítica e ao efeito de borda, G ($\sim 1685\text{ cm}^{-1}$) está relacionada aos modos de estiramento C=C das estruturas grafíticas e G' ($\sim 2700\text{cm}^{-1}$) é relativa a organização estrutural do plano bidimensional do grafeno (DOMINGUES, 2013). No caso do oxido de grafite, a intensidade da banda D em relação a banda G é aumentada quando comparada ao grafite. Isso é um indicativo de quebra de simetria da ligação, quando os grupos funcionais são formados por meio do processo de oxidação.

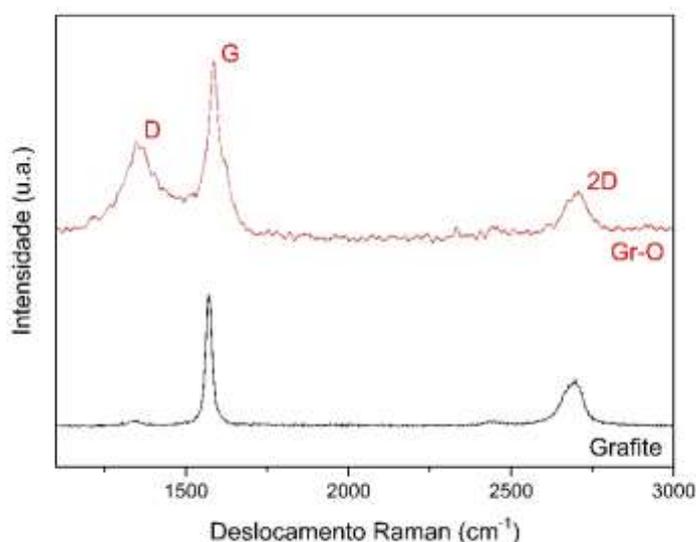


Figura 1- Espectros Raman do grafite e óxido de grafite usados neste trabalho.

4.1.2 Análise Termogravimétrica -TGA

A análise termogravimétrica é baseada no estudo da variação de uma massa, sendo resultante de uma transformação física ou química. A Figura 2 apresenta a curvas de perda de massa do grafite e óxido de grafite produzidos nesse trabalho de pesquisa.

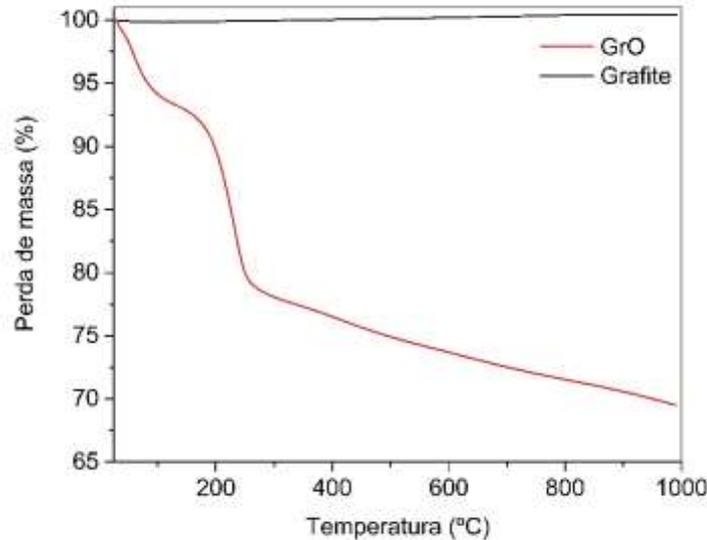


Figura 2- Curva de perda de massa do em função da temperatura do grafite e Gr-O.

O grafite não apresenta perda de massa nesta faixa de temperatura, o que indica que o material se encontra puro. Já o óxido de grafite indica um primeiro estágio de perda de massa de cerca de 10%, na faixa de temperatura de 0-100°C, que está relacionada a perda de água adsorvida. Nas faixas de 100°C-250°C ocorre uma perda de massa de cerca de 35%, indicando a eliminação de grupos hidroxil, carboxil e epoxil, que foram inseridos na estrutura gráfrica durante o processo de oxidação (DOMINGUES, 2013).

4.1.3 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de Raios-X do grafite e do óxido de grafite estão apresentados na Figura 3. O difratograma do grafite apresenta dois picos centrados em 26,4° e 54,5°, relativos aos planos (002) e (004) do grafite. O espectro de Gr-O apresenta um pico pouco intenso em 10° aproximadamente, referente ao plano (002) que foi destacado devido ao aumento no espaço entre as lamelas proporcionado pelo

processo de oxidação do grafite. Outro pico característico presente em ambas as amostras está centrado em 43° que é referente ao plano (100) de estruturas gráficas (LI, et al, 2009).

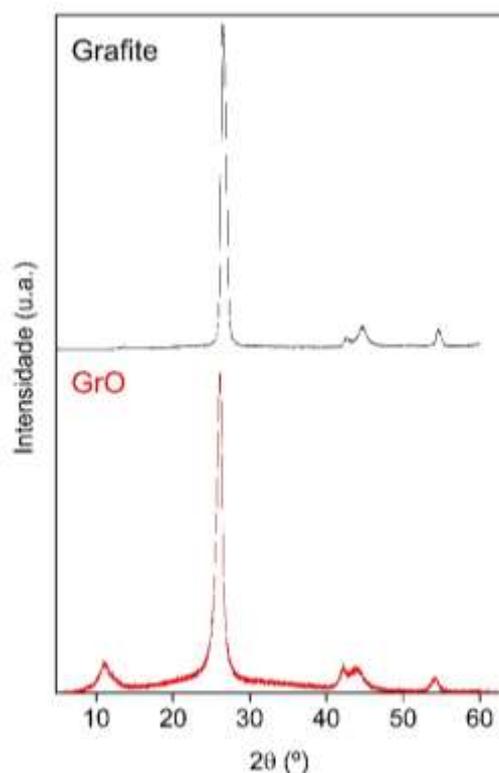


Figura 3- Difração de Raio-X do grafite e Gr-O produzido.

Mediante a comprovação da oxidação do grafite, as dispersões de GO foram preparadas utilizando a técnica de ultrassom para o processo de esfoliação.

4.2 Produção e caracterização do nanocompósito

O filme foi produzido através da extrusora monorosca. Para caracterização do nanocompósito, utilizou-se das técnicas de ângulo de contato, Microscopia ótica e espectroscopia no infravermelho.

4.2.1 Ângulo de contato

Os testes de medida de de ângulo de contato nos filmes de PBAT puro e nanocompósitos foram realizados com água e etileno glicol, para tal utilizou-se um analisador de forma de gota DSA-100 da marca KRAUSS para determinar a Energia

Livre Superfície. A dosagem de gotas foi concluída através de um controle micrométrico manual. Os valores de ELS foram calculados usando a metodologia de Fowkes. O valores dos ângulos de contato (água e etileno glicol) foram utilizados para calcular a energia de superfície usando um equação média harmônica. A solução da equação também fornece os valores das componentes dispersiva (γ^D) e polar (γ^P) da energia livre de superfície. A figura 4 apresenta de forma comilada os valores de ângulo de contato para a água e dados sobre ELS e suas componentes.

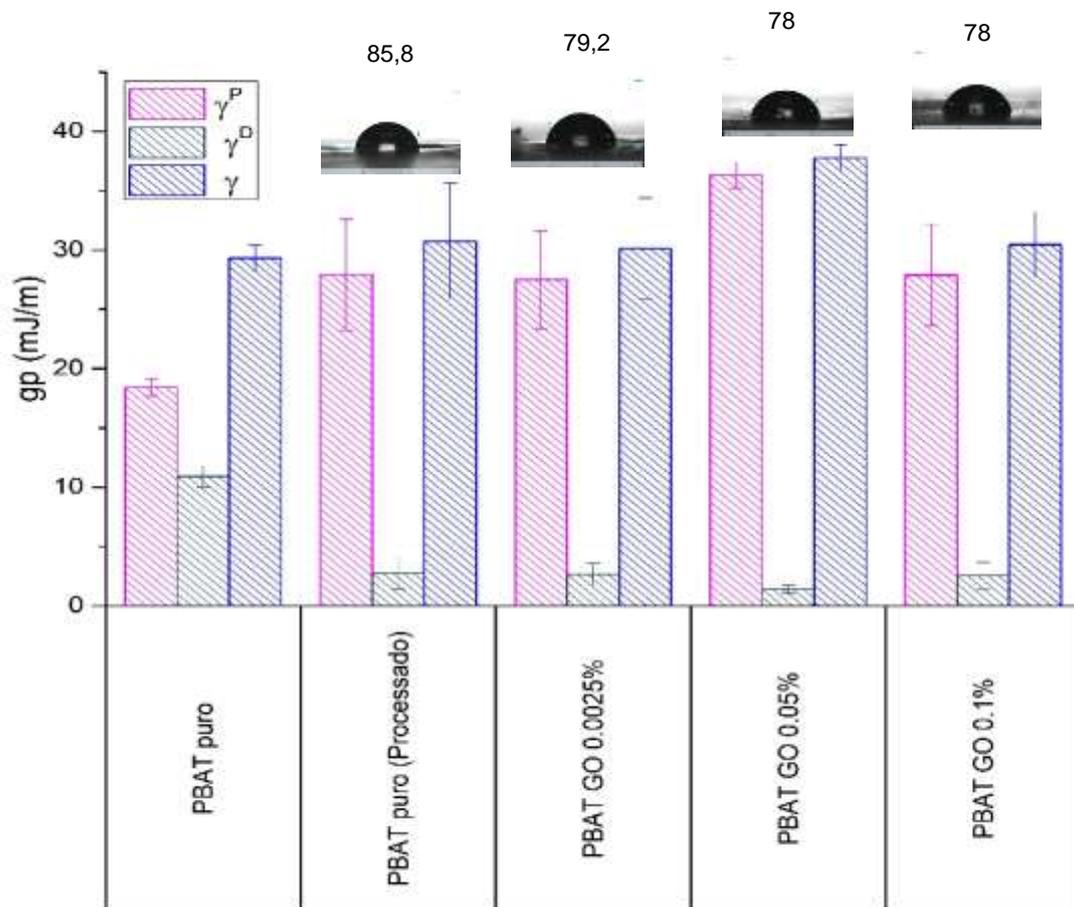


Figura 4 - Resultados obtidos a partir das medidas de ângulo de contato para o PBAT puro e nanocompósitos.

O óxido de grafeno é considerado um material anfifílico, devido a estrutura que apresenta uma parte polar (bordas) e hidrofílica e outra apolar e hidrofóbica (plano

basal), sendo constituídos por grupos hidroxilas (-OH) e epóxis (-O-) ligados nas partes de baixo e de cima do plano basal, tendo também grupos funcionais carboxílicos (-COOH) ligados nas bordas.(Shah, Kausar, Muhammad, & Shah, 2015; Wang, Li, Ding, Xie, & Jiang, 2013 e Springer, 2015). O PBAT tem uma cadeia com grupos funcionais, como carboxílicos, hidroxilas e cabonilas. O compósito apresenta valores de um material menos hidrofóbicos. Pode-se observar que a adição do óxido de grafeno não alterou de forma significativa a energia livre de superfície do sistema. Na concentração de 0.1% de GO o valor da energia livre de superfície assemelha-se ao de concentração 0.0025%. Mostrando a interação entre o GO e a copolimero é possível, pois os GO tem partes polares e o PBAT também tem uma parte polar, desta forma os resultados estão dentro do esperado.

4.2.2 Microscopia Ótica - MO

A MO é uma técnica que consiste em ampliar e observar estruturas pequenas que podem ser visíveis ou invisíveis a olho nú. O microscópio ótico utiliza luz visível e um sistema de lentes de vidro que ampliam a imagens das amostras. As Figuras É possível perceber que as partículas estão aparentemente bem dispersas no polímero. Os filmes ficaram transparentes mesmo com a adição do óxido, ao analisar as amostras no microscópio ótico, percebe-se que existem cargas presentes no filmes e que mesmo sendo imperceptíveis ao olho nú, elas se encontram no nanocompósito. Os aglomerados que tem na figura 2, mostra que a 0,1% de GO não ficou tão dispersos, em contra partida a figura 4, com 0,0025% de GO, apresenta partículas bem distribuídas e com um tamanho menor que o das demais imagens.

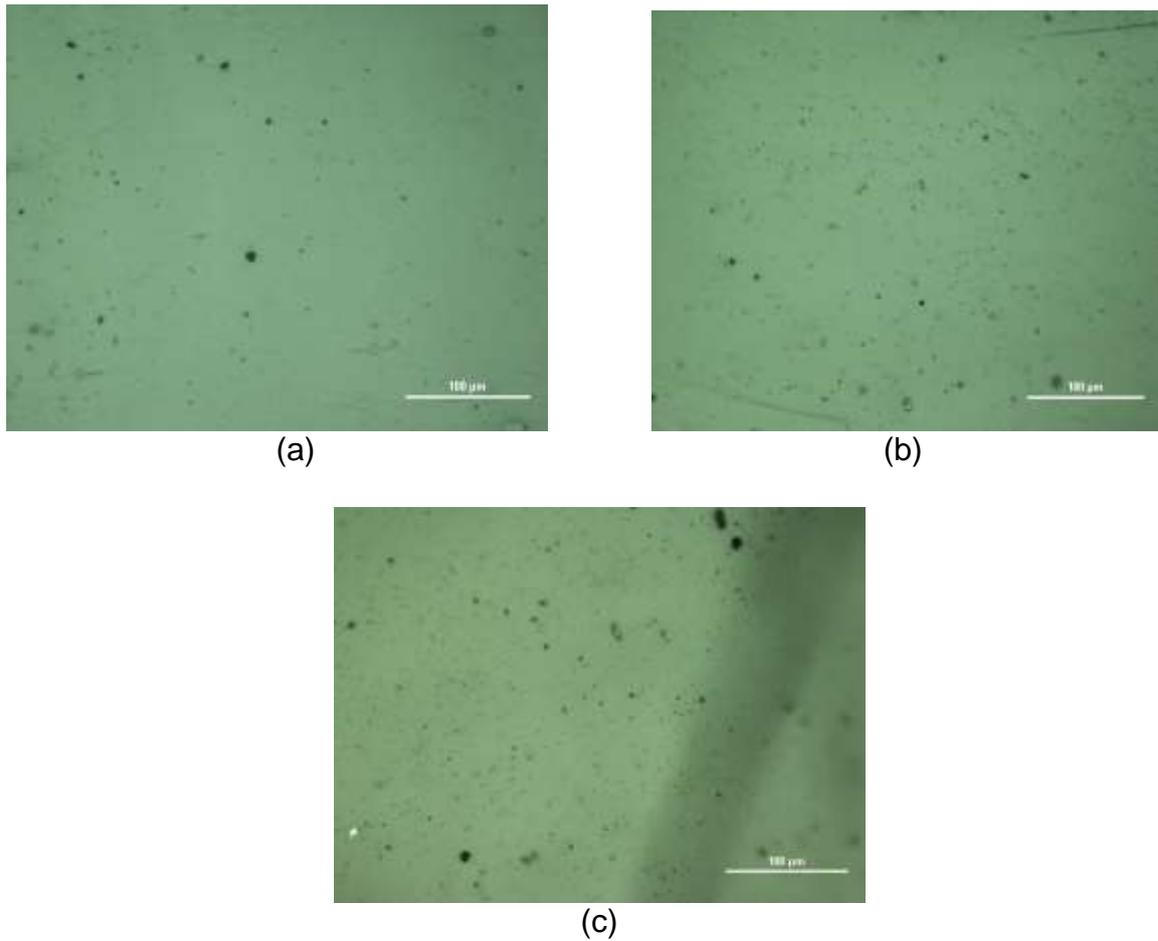


Figura 5 – Imagens ópticas dos compósitos com 0,1 (a), 0,05 (b) e 0,025% de GO (c).

4.3.3 Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Análise tem como objetivo de verificar as estruturas químicas, de grupos funcionais presentes no PBAT. Foram realizadas análises nos filmes de PBAT puro e do nanocompósito, utilizando um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier em reflexão total atenuada (ATR) é simples. As amostras foram analisadas no equipamento Cary 630 FTIR da Agilent technologies, leitura feitas na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} .

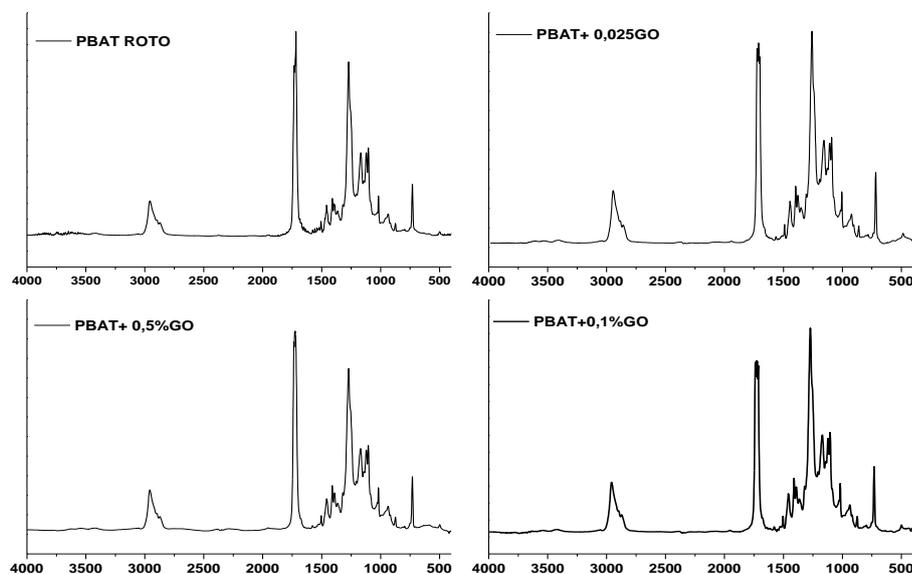


Figura 6- Espectros do nanocompósito

A Figura 6 apresenta os picos característicos do PBAT. O grupo (=C-H) apresentam-se nos comprimentos de onda de 2958 cm^{-1} e 2875 cm^{-1} , no 1578 cm^{-1} entre 1455 cm^{-1} é apresentado o valor da absorção do pico característico da deformação do grupo (CH_2), em 731 cm^{-1} tem a absorção do grupo ($\text{C}=\text{O}$) (C. Yaniming, L. Jungang, F.). Os espectros do FTIR indicam que não houve alteração significativa na estrutura química do material.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A adição das cargas de óxido de grafeno na matriz de poli(butileno adipato-co-tereftalato) – PBAT comporta-se de forma a incrementar as propriedades específicas necessárias para aplicação dos filmes na área de embalagens, é importante ressaltar que a carga de GO não alterou a transparência do filme de PBAT. Na caracterização de microscopia óptica notou-se que as partículas ficaram melhor distribuídas quando a porcentagem em massa de GO é menor, devido a interação com as cargas, o GO fica com suas camadas mais dispersas.

Através do FTIR foi constatado a presença das cargas, enquanto que as medidas de ângulo de contato inferiram a presença de interações químicas entre a matriz e as cargas, alterando principalmente a hidrofiliabilidade do material. Principalmente o nanocompósito PBAT/GO possui propriedades que podem ser facilmente aplicadas.

6. REFERÊNCIAS

- Al-Itry, R., Lamnawar, K., & Maazouz, A. (2012). Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. *Polymer Degradation and Stability*, 97(10), 1898–1914. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.028>
- Arora, A., & Padua, G. W. (2010). Review: Nanocomposites in Food Packaging. *Journal of Food Science*, 75(1), R43–R49. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2009.01456.x>
- Bastioli, C. (2005). *Handbook of Biodegradable Polymers* (First). Shawbury, Shrewsbury, Shropshire: Rapra Technology Limited.
- DOMINGUES, S. H.; Filmes finos transparentes e condutores baseados em grafeno. .2013. Tese (Doutorado em química) - Universidade Federal do Paraná, Área de Química, Curitiba,2013.
- C. YANMING, L.JUNGANG, F. JIMIN, L. YOUNG, W. ZHAOHNG, Z. MENG e S.ronggunang, “Discrimination of Poly(butylenes adipate-co-terephthalate) and Poly(ethylene terephthalate) with Fourier Transform Infrared Microscope and Raman Spectroscopy”, *Spectroscopy letters: An International Journal for rapid Communication*, pp.280-284, Abril 2012.
- Fechine, G. J. M. (2014). *Polímeros Biodegradáveis - Tipos, mecanismos, normas e mercado mundial* (First Edit). São Paulo: Editora Mackenzie.
- GAO, W. *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy and Applications*. Springer, 2015
- Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3), 183–191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
- Gibson, R. F. (2010). A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures. *Composite Structures*, 92(12), 2793–2810. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2010.05.003>
- Gu, S., Zhang, K., Ren, J., & Zhan, H. (2008). Melt rheology of polylactide / poly (butylene adipate- co -terephthalate) blends. *Carbohydrate Polymers*, 74, 79–85.

- <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.01.017>
Kim, H., Abdala, A. a., & MacOsco, C. W. (2010). Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules*, 43(16), 6515–6530. <https://doi.org/10.1021/ma100572e>
- Kim, H., Miura, Y., & MacOsco, C. W. (2010). Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity. *Chemistry of Materials*, 22(11), 3441– 3450. <https://doi.org/10.1021/cm100477v>
- Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Yun, K., & Kim, S. J. (2013). The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon*, 53, 38–49. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.013>
- Kuilla, T., Bhadra, S., Yao, D., Kim, N. H., Bose, S., & Lee, J. H. (2010). Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in Polymer Science*, 35(11), 1350–1375. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.07.005>
- Mattevi, C., Kim, H., & Chhowalla, M. (2011). A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *Journal of Materials Chemistry*, 21(10), 3324. <https://doi.org/10.1039/c0jm02126a>
- Mehl, H., Matos, C. F., Neiva, E. G. C., & Domingues, S. H. (2014). Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. *Química Nova*, 37(10), 1639–1645.
- Mittal, V. (2014). Functional polymer nanocomposites with graphene: A review. *Macromolecular Materials and Engineering*, 299(8), 906–931. <https://doi.org/10.1002/mame.201300394>
- Novoselov, K. S., Fal'ko, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G., & Kim, K. (2012). A roadmap for graphene. *Nature*, 490(7419), 192–200. <https://doi.org/10.1038/nature11458>
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V, Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V, ... Firsov, a a. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science (New York, N. Y.)*, 306(5696), 666–9. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- P. Pokharel, D. L. (2014). Thermal and Mechanical Properties of Reduced Graphene Oxide/Polyurethane Nanocomposite. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14, 5718–5721. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2014.8824>

- Potts, J. R., Dreyer, D. R., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2011). Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*, *52*(1), 5–25. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.11.042>
- Potts, J. R., Dreyer, D. R., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2011). Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*, *52*(1), 5–25. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.11.042>
- Pramoda, K. P., Hussain, H., Koh, H. M., Tan, H. R., & He, C. B. (2010). Covalent bonded polymer-graphene nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *48*(19), 4262–4267. <https://doi.org/10.1002/pola.24212>
- Rao, C. N. R., Sood, a K., Subrahmanyam, K. S., & Govindaraj, a. (2009). Graphene: the new two-dimensional nanomaterial. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, *48*(42), 7752–77. <https://doi.org/10.1002/anie.200901678>
- Shah, R., Kausar, A., Muhammad, B., & Shah, S. (2015). Progression from Graphene and Graphene Oxide to High Performance Polymer-Based Nanocomposite: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, *54*(2), 173–183. <https://doi.org/10.1080/03602559.2014.955202>
- Song, P., Cao, Z., Cai, Y., Zhao, L., Fang, Z., & Fu, S. (2011). Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties. *Polymer*, *52*(18), 4001–4010. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.06.045>
- Tharanathan, R. N. (2003). Biodegradable films and composite coatings: Past, present and future. *Trends in Food Science and Technology*, *14*(3), 71–78. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(02\)00280-7](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(02)00280-7)
- Verdejo, R., Bernal, M. M., Romasanta, L. J., & Lopez-Manchado, M. a. (2011). Graphene filled polymer nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, *21*(10), 3301. <https://doi.org/10.1039/c0jm02708a>
- Wang, C., Li, Y., Ding, G., Xie, X., & Jiang, M. (2013). Preparation and characterization of graphene oxide/poly(vinyl alcohol) composite nanofibers via electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science*, *127*(4), 3026–3032. <https://doi.org/10.1002/app.37656>
- Yan, J., Zhao, Z., & Pan, L. (2011). Growth and characterization of graphene by chemical reduction of graphene oxide in solution. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, *208*(10), 2335–2338. <https://doi.org/10.1002/pssa.201084172>
- Yousefi, N., Gudarzi, M. M., Zheng, Q., Lin, X., Shen, X., Jia, J., ... Kim, J. K. (2013). Highly aligned, ultralarge-size reduced graphene oxide/polyurethane nanocomposites: Mechanical properties and moisture permeability. *Composites*

Part A: Applied Science and Manufacturing, 49, 42–50.

<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.02.005>

Zhang, M., Li, Y., Su, Z., & Wei, G. (2015). Recent advances in the synthesis and applications of graphene–polymer nanocomposites. *Polym. Chem.*, 6(34), 6107–6124. <https://doi.org/10.1039/C5PY00777A>

Zhao, X., Zhang, Q., Chen, D., & Lu, P. (2010). Enhanced mechanical properties of graphene-based polyvinyl alcohol composites. *Macromolecules*, 43(5), 2357–2363. <https://doi.org/10.1021/ma902862u>

Catarina Moreira Moreira, C. (2013), *Revista de Ciência Elementar*, 1(01):0005

Contatos: jasmineenggomes@gmail.com e guilherminojmf@mackenzie.br