

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CORRELAÇÃO ENTRE MORFOLOGIA, PERCOLAÇÃO ELÉTRICA E
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DA BLENDAS PLA/PBS
COM GRAFITE EXPANDIDO**

Daniel Eurico Salvador de Sousa

São Carlos

2013

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CORRELAÇÃO ENTRE MORFOLOGIA, PERCOLAÇÃO ELÉTRICA E
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DA BLENDAS PLA/PBS
COM GRAFITE EXPANDIDO**

Daniel Eurico Salvador de Sousa

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Dra. Alessandra de Almeida Lucas

São Carlos

2013

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S725c Sousa, Daniel Eurico Salvador de
Correlação entre morfologia, percolação elétrica e propriedades mecânicas de compósitos da blenda PLA/PBS com grafite expandido / Daniel Eurico Salvador de Sousa. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
82 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

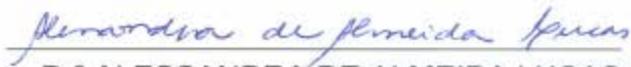
1. Polímeros. 2. Dupla percolação elétrica. 3. Nano grafite. 4. PLA / PBS. 5. Propriedades mecânicas. I. Título.

VITAE DO CANDIDATO

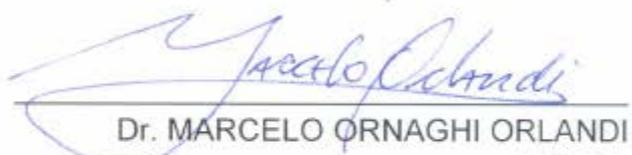
Engenheiro de Materiais, pela Universidade Federal de São Carlos (2008)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
DANIEL EURICO SALVADOR DE SOUSA
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 06 DE DEZEMBRO DE 2013.

BANCA EXAMINADORA:


Dr^a ALESSANDRA DE ALMEIDA LUCAS
ORIENTADORA
UFSCar


Dr^a ROSARIO ELIDA SUMAN BRETAS
UFSCar


Dr. MARCELO ORNAGHI ORLANDI
UNESP

AGRADECIMENTOS

À professora Alessandra, pela orientação e a grande oportunidade de poder trabalhar e aprender tanto sobre nanotecnologia, e como tudo isso influenciou o meu crescimento profissional e pessoal.

À minha família e aos professores Agnelli e Sousa pelo apoio de sempre.

Ao professor Marcelo Orlandi do IQ/UNESP, pelo apoio e disponibilização de seu laboratório, fundamental para o sucesso desse trabalho.

Ao Guilherme, Fernando e Geraldo da secretária do PPGCEM pelo apoio administrativo.

Aos amigos do laboratório, pelas diversas formas de contribuições, fossem ou não sobre polímeros.

RESUMO

Nos últimos anos, pesquisadores de indústrias e universidades têm focado seus interesses em nanocompósitos poliméricos, principalmente multifuncionais. Os compósitos e nanocompósitos produzidos a partir de nano grafite expandido (nGE) podem oferecer à matriz polimérica um inovador balanço de propriedades estruturais, condutoras elétricas e térmicas, blindagem eletromagnética e melhores propriedades de barreira e resistência ao desgaste. A crescente demanda pelo uso de polímeros biodegradáveis, como o poli(ácido láctico) (PLA) e suas blendas com poli(butileno succinato) (PBS), na fabricação de embalagens de curto tempo de vida e baixa resistividade elétrica motivaram esse trabalho. Nanocompósitos de nGE com PLA e PLA/PBS foram avaliados comparativamente quanto aos efeitos do teor de nanocarga condutiva e métodos de processamento em suas propriedades reológicas, térmicas, mecânicas e elétricas, com o objetivo de correlacionar com a formação da rede de percolação elétrica. As nanolamelas de grafite apresentaram um grande efeito de reforço mecânico nos compósitos com a blenda PLA/PBS, o que aumentou todas as propriedades em tração. Através de análise microestrutural, foi constatada a localização seletiva das nanopartículas de grafite no PLA formando uma fase percolada e co-contínua com a fase de PBS. Esse fenômeno foi identificado como percolação dupla, resultado da aglomeração preferencial do nGE no PLA por processos de coalescência do PBS e possível cristalização dos polímeros na blenda. Os compósitos apenas com PLA se mantiveram resistivos, já que as partículas de nGE se mantiveram mais homogêneas dispersas. As menores resistividades foram encontradas nas amostras da blenda moldada por compressão, processo mais favorável para a formação da rede de percolação elétrica através dos mecanismos citados acima. A coalescência da fase de PBS se mostrou determinante para a percolação elétrica.

**CORRELATIONS BETWEEN MORPHOLOGY, ELECTRICAL PERCOLATION
AND MECHANICAL PROPERTIES OF PLA/PBS BLEND COMPOSITES
WITH EXPANDED GRAPHITE**

ABSTRACT

In recent years, researchers from industry and universities have focused their interests in polymer nanocomposites, especially in multifunctional composites. The composites made from nano expanded graphite (nGE) can provide to the polymer matrix an innovative balance of structural, electrical and thermal conductivity, electromagnetic shielding and improved barrier and wear resistance properties. The increasing demand of using biodegradable polymers, such as poly (lactic acid) (PLA) and its blends with poly (butylene succinate) (PBS), in packages of short lifespan with low resistivity requirements, motivated this work. Nanocomposites of nGE with PLA and PLA / PBS blends were evaluated on the effects of conductive nanofiller content and processing methods in their rheological, mechanical, and electrical properties, in order to correlate and possibly control the formation of the percolation network. The nanographite had a major mechanical reinforcement effect in of the composite with PLA / PBS, increasing all tensile properties. Through microstructural analysis, it was was observed the selective localization of graphite particles in PLA, forming a percolated co-continuous phase with PBS phase. This phenomenon was identified as double percolation, result of the preferential nGE gelation in PLA by the processes of coalescence of PBS and possible crystallization of polymers in the blend. The PLA composites remained resistive, since the nGE particles homogeneous dispersion was maintained. The lowest resistivities were found in the samples of the blend processed by compression moulding, more favorable process for the formation of the electrical percolation network through the mechanisms mentioned above. The coalescence of PBS phase proved to be determinant for the electrical percolation.

PUBLICAÇÕES

Congresso Internacional

SOUSA, D.E.S.; PEREIRA, C.S.; LUCAS, A.A. - Morphology, mechanical and electrical properties of PLA/PBS blends and their nanocomposites with expanded graphite. In: 4th International Conference on Biodegradable and Biobased Polymers (BIOPOL), Rome - Italy, October 2013.

Congresso Nacional

SOUSA, D.E.S.; PEREIRA, C.S.; BARRA, G.M.O., BRETAS, R.E.S.; LUCAS, A.A. - Avaliação das propriedades elétricas, reológicas e mecânicas de compósitos PLA/PBS/nGE. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol), Florianópolis - SC, 2013.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xxi
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	3
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Grafite	5
2.2 Características do PLA - poli(ácido láctico) e PBS - poli(butileno succinato)	11
2.2.1 O PLA - poli(ácido láctico)	11
2.2.2 O PBS - poli(butileno succinato)	13
2.3 Características das blendas poliméricas de PLA/PBS	15
2.4 Teoria da Percolação e Modelo de Volume Excluído	18
2.4.1 Percolação Elétrica	19
2.4.2 Percolação Reológica	21
2.4.3 Modelo de Volume Excluído	22
2.5 Percolação Dupla e Múltipla	23
2.6 Nanocompósitos de Grafite Expandido moído ou esfoliado (nGE)	26
2.6.1 Matrizes Poliolefínicas	26

2.6.2	Matrizes de PLA	29
2.6.3	Propriedades elétricas em nanocompósitos com PLA	32
3	MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	35
3.1	Materiais.....	35
3.1.1	Poli(ácido láctico) (PLA) e blenda com Poli(butileno succinato) (PBS) .	35
3.1.2	Nano Grafite Expandido (nGE).....	35
3.2	Metodologia de produção dos nanocompósitos	35
3.2.1	Revestimento do polímero em pó com nGE.....	36
3.2.2	Extrusão	37
3.2.3	Moldagem por injeção	37
3.2.4	Moldagem por compressão	38
3.3	Ensaio de Caracterização.....	38
3.3.1	Reometria Rotacional	38
3.3.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	39
3.3.3	Microscopia Ótica de Luz Polarizada (MOLP).....	39
3.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40
3.3.5	Propriedades de Tração.....	40
3.3.6	Propriedades Elétricas	41
3.3.7	Mapeamento das amostras e caracterizações realizadas.....	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1	Propriedades Reológicas	43
4.2	Caracterização por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	45
4.3	Análise comparativa das caracterizações por DSC, Microscopia Ótica de Luz Polarizada (MOLP) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ...	49
4.4	Propriedades de Tração.....	62
4.5	Propriedades Elétricas	62

5	CONCLUSÕES.....	67
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	69
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71
	APENDICE A.....	81

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Comparação das propriedades dos nanoreforços mais utilizados em compósitos poliméricos [1,66].	9
Tabela 2.2 - Compilação dos limites de percolação elétrica (ϕ_c) e respectivas resistividade volumétricas da matriz (ρ_m) e compósito (ρ_c), conforme o tipo de grafite (* Nanotubos de carbono e negro de fumo).	33
Tabela 3.1 - Relação de amostras preparadas e suas respectivas caracterizações.	42
Tabela 4.1 - Propriedades térmicas matrizes e compósitos moldados por compressão (C). (1º Aquec.(1A), 2º Aquec. (2A) e Resf. (R). - 10 ° C/min - $\Delta H_f^{\circ} \text{PLA} = 93,7 \text{ (J/g)} / \Delta H_f^{\circ} \text{PBS} = 110,3 \text{ (J/g)}$ [70,71]).	47
Tabela 4.2 - Propriedades dos ensaios de tração das amostras de PLA/PBS/nGE moldadas por injeção.	62
Tabela 4.3 - Resistividade Volumétrica ($\Omega \cdot \text{cm}$) conforme o processamento e método de medida	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Comparação entre as estruturas químicas do fulereno (C_{60}), nanotubo de carbono de carbono e grafite [59].....	6
Figura 2.2 - Grafite natural (a) e grafite intercalado (expansível) (b) [57].....	7
Figura 2.3 - (a) e (b) grafite intercalado após expansão em alta temperatura (grafite expandido) [62] e (c) Grafite expandido moído, após banho ultrassônico [63].	8
Figura 2.4 - a) Estrutura molecular do Poli(ácido láctico) [68] e b) rotas de obtenção [28].	13
Figura 2.5 - a) Estrutura molecular do poli(butileno succinato) (PBS) e b) fluxograma de produção [67].....	14
Figura 2.6 - Imagens de MEV de diferentes composições em massa da blenda PLA/PBS: 70/30, 60/40, 50/50, 40/60 e 30/70 (Escala 10 μ m) [73].	16
Figura 2.7 - Termogramas de (a) aquecimento e (b) resfriamento da blenda PLA/PBS, com as respectivas taxas de 10 e 5 $^{\circ}$ C/min [70].....	17
Figura 2.8 - Módulo elástico das blendas de PLA/PBS [30].....	18
Figura 2.9 - Condutividade elétrica em função do teor de negro de fumo em PLA (diferentes teores de ATBC): (a) dois limites de percolação entre 0,5-1,5% e 2,5-3,5% e (b) log(condutividade) vs log($\phi - \phi_c$), adaptado [13,56].....	20
Figura 2.10 - Nanocompósitos de UHMWPE com nFG em teores de (a) 0,05 % (b) 0,076% (c) 0,15% em volume (0,25 em peso) [51].....	20
Figura 2.11 - Comportamento de η^* (a) e G' (b) em função da quantidade de nanotubos de carbono em compósito de HDPE/ NTCPU [6,13].	22
Figura 2.12 - Morfologia de um compósito que apresenta percolação dupla, com localização seletiva da carga condutora [79].....	24
Figura 2.13 - Mecanismo de formação da rede de percolação elétrica durante a cristalização [84].	26
Figura 2.14 - Compósito PS/PLA. Localização seletiva do grafeno [101].	31
Figura 2.15 - Compósito PBS/PLA/NF. PLA (fase clara), PBS (fase cinza) e NF (fase escura) [102]	32

Figura 3.1 - Rotas de preparação dos nanocompósitos e seus corpos-de-prova.	36
Figura 4.1 - Curvas de viscosidade complexa (η^*), módulos de armazenamento (G') e perda (G'') das amostras dos compósitos da blenda PLA/PBS (70/30) moldados por compressão (C) em função da frequência, obtidos por reometria rotacional de placas paralelas em regime dinâmico.	44
Figura 4.2 - Curvas de módulo de armazenamento ($G' - 1 \text{ rad/s}$) em função da %nGE.	45
Figura 4.3 - Termogramas de DSC das amostras moldadas por compressão (C) de PLA e PLA/PBS (70/30) (V = virgem).	46
Figura 4.4 - Ciclo de DSC do compósito típico de PLA/PBS 3% m nGE (C) (Taxas de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, escala $300 \mu\text{m}$)	50
Figura 4.5 - Blenda PLA/PBS virgem (50x MOLP).	51
Figura 4.6 - Blenda PLA/PBS processada (C) (50x MOLP).	51
Figura 4.7 - Nanolamelas de grafite na blenda PLA/PBS 70/30 (MEV- a) 20.000x e b) 100.000x).	52
Figura 4.8 - Morfologia amostra PLA 3% C (50x - MOLP - (a) Polarizador, (b) Polarizador mais um comprimento de onda, λ).	53
Figura 4.9 - Morfologia amostra PLA/PBS 3% C (50x MOLP).	54
Figura 4.10 - Morfologia amostra PLA/PBS 3% C (100x MOLP).	54
Figura 4.11 - Morfologia amostra PLA/PBS 70/30 1% nGE (C) (MEV).	55
Figura 4.12 - PLA/PBS (C) 3% nGE (MEV).	56
Figura 4.13 - PLA (C) 5% nGE (MEV).	56
Figura 4.14 - PLA/PBS (C), morfologia da blenda pura com gotas da fase de PBS na matriz de PLA (MEV 2000x).	57
Figura 4.15 - PLA/PBS (C), morfologia de gotas da fase de PBS na matriz de PLA (MEV 20.000x).	58
Figura 4.16 - PLA/PBS 1% nGE (C), morfologia co-contínua entre as fases de PLA e PBS (MEV 2.000x).	58
Figura 4.17 - Morfologias PLA/PBS 3% nGE (a) Pó revestido P, (b) Extrusão E, (c) Injeção I e (d) Compressão C.	59

Figura 4.18 - Resistividade Volumétrica ($\Omega\cdot\text{cm}$) em função % em massa de nGE.....	64
Figura 4.19 - Log (σ) vs log ($\varphi - \varphi_c$). $R^2 = 0,96$, $t = 5,8$ e $\varphi_c = 0,0066$	65
Figura A.1 - Amostras de pó revestido moldado por compressão - PLA/PBS (P) - (a) 1% <i>m</i> nGE , (b) 3% <i>m</i> nGE e (c) 5% <i>m</i> nGE). (50x MOLP).....	81
Figura A.2 - Amostras da sequencia de processamento P, E, I e C - PLA/PBS (C) - (a) 0% <i>m</i> nGE , (b) 1% <i>m</i> nGE, (c) 3% <i>m</i> nGE), (d) 5% <i>m</i> nGE), (e) 10% <i>m</i> nGE) e (f) 15% <i>m</i> nGE). (50x MOLP).....	82

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

%m nGE – concentração em massa de nGE

%v nGE – concentração em volume de nGE

ΔH_c – Entalpia de cristalização

ΔH_f – Entalpia de fusão

ΔH_f^0 – Entalpia de fusão do polímero 100% cristalino

2D – Bidimensional

3D – Tridimensional

A – Área da seção transversal do corpo de prova

BDO – 1,4-butanodiol

C60 – Fulereo

CTBA - ATBC – Citrato de tributil acetila

(C) – Amostras/Corpos de prova – Pó revestido, extrudado, injetado, prensado

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

E – Módulo em tração

(E) – Amostras/Corpos de prova – Pó revestido e extrudado

G' – Módulo de armazenamento

G'' – Módulo de perda

hOG – Nano óxido de grafite produzido pelo método Hammers.

l – Espessura do corpo de prova

(I) – Amostras/Corpos de prova – Pó revestido, extrudado e injetado

L/D – Razão de aspecto

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

mG – grafite microcristalino

MOLP – Microscopia ótica de luz polarizada

M_w – Peso molecular ponderal médio

n – Nível de percolação da carga condutora ou polímero

NF – negro de fumo

nFG – Nano folhas de grafeno

nGE – Nano grafite expandido moído ou esfoliado

nPG – Nano plaquetas de grafite

NTCPM – Nanotubo de parede múltipla

NTCPU – Nanotubo de parede única

P(D,L)LA – PLA copolimerizado à partir da mistura racêmica dos monômeros

P(L)LA – PLA polimerizado à partir do monômero levógiro

PAN – Poliacrilonitrila

PBS – Poli(butileno succinato)

PEAD – HDPE – Poli(etileno) de alta densidade

PLA – Poli(ácido láctico)

PP – Poli(propileno)

PP-g-AM – Poli(propileno) grafitizado com anidrido maléico

PS – Poli(estireno)

(P) – Amostras/Corpos de prova – Pó revestido

r – Raio de um disco (lamela)

R – Resistência

s – Espessura de um disco (lamela)

sOG – Nano óxido de grafite produzido pelo método Standinger.

t – Expoente crítico

T_c – Temperatura de cristalização

T_{cc} – Temperatura de cristalização a frio

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_{m1} – Menor temperatura de fusão

T_{m2} – Maior temperatura de fusão

UHMWPE – Polietileno de ultra alto peso molecular

V_{ex} – Volume excluído

VGCF – Fibras de carbono crescidas a vapor

X_c – grau ou índice de cristalinidade

ϵ_e – Deformação de Escoamento em tração

ϵ_r – Deformação de Ruptura em tração

η^* – Viscosidade complexa

λ – comprimento de onda

ρ – Resistividade volumétrica

σ – Condutividade volumétrica do compósito

σ_c – Condutividade volumétrica da carga condutora

σ_e – Tensão de Escoamento em tração

σ_n – Condutividade volumétrica da carga condutora no nível n

σ_r – Tensão de Ruptura em tração

ϕ – Fração ou concentração da carga condutora

ϕ_c – Limite ou concentração de percolação elétrica

ϕ_n – Fração ou concentração da carga condutora ou polímero no nível n

ω – Frequência angular de oscilação

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, pesquisadores de indústrias e universidades têm focado seus interesses em nanocompósitos poliméricos, que representam uma alternativa aos polímeros carregados e blendas convencionais. Os materiais utilizados em nanocompostos apresentam dimensões nanométricas em pelo menos uma direção, na faixa de 1 a 100 nm. O comportamento geral desses compostos é aprimorado devido a esse aspecto, podendo apresentar propriedades e efeitos sinérgicos inovadores, já que a área superficial/interfacial é extremamente aumentada em relação às cargas micrométricas [1]. Normalmente essas cargas tem origem inorgânica, como a argila, sílica e alumina, ou orgânica, como nanotubos de carbono, celulose e grafite esfoliado. Partículas na escala nanométrica, em geral, são modificadores mais eficientes do que seus equivalentes micrométricos porque, em muitas situações, um pequeno teor de um nanomaterial leva a um grande aumento e equilíbrio das propriedades do polímero, gerando um conjunto inovador de aplicações. Em alguns casos, somente um tipo de nanocarga pode promover várias frentes de aplicações simultâneas para uma mesma matriz polimérica, como estruturais, condutivas elétricas e térmicas, blindagem eletromagnética e melhores propriedades de barreira e resistência ao desgaste; e neste caso os nanocompósitos obtidos são chamados de multifuncionais.

Um exemplo desses materiais versáteis é o nano grafite expandido (nGE), objeto de estudo desse trabalho, com um vasto leque de aplicações diferenciadas. Essa nanopartícula tem formato lamelar que promove melhorias tanto em propriedades físico-químicas, como de condutividade térmica e elétrica nos compósitos [1–4]. Em relação às argilas e nanotubos de carbono, o nGE é uma opção mais equilibrada pois é capaz de oferecer tanto a estrutura lamelar e custo inferior das argilas, como as excepcionais propriedades mecânicas, térmicas e elétricas dos nanotubos [1,5–22].

É muito aguardado o uso em larga escala de polímeros biodegradáveis na indústria, com propriedades comparáveis às commodities e com vantagens de sustentabilidade para meio ambiente. Dentro da família dos poliésteres, o poli(ácido láctico) (PLA) é um polímero biodegradável com boas propriedades mecânicas e de biodegradabilidade [23–28]. O PLA é o polímero biodegradável com maior produção global e, apesar de já terem sido desenvolvidas inúmeras aplicações, principalmente, nas áreas biomédica e de filmes, ainda não conseguiu chegar a um preço competitivo com as commodities poliolefínicas. Apesar das boas propriedades mecânicas e de biodegradabilidade, o PLA apresenta algumas desvantagens como alto custo, fragilidade, baixa velocidade de cristalização e janela de processamento estreita [23–28]. Para um melhor balanço de propriedades mecânicas, principalmente para aplicações voltadas a filmes, o PLA pode ser misturado com outro polímero biodegradável, o poli(butileno succinato) (PBS). Esse último apresenta maior flexibilidade, facilidade de processamento e efeito nucleante em blendas com PLA [29,30], objeto deste estudo.

Dentre as inúmeras aplicações em filmes, embalagens descartáveis para transporte de componentes eletroeletrônicos com curto ciclo de vida são produzidas em larga escala a partir de filmes poliolefínicos e bandejas termoformadas. Essas embalagens precisam ter baixa resistividade elétrica para que sejam capazes de proteger chips e outros componentes das descargas eletro-estáticas [22] e/ou interferências eletromagnéticas [31–35,22]. Normalmente, são utilizadas cargas à base de carbono e metais na composição desses produtos (negro de fumo, alumínio) ou até filmes e chapas coextrudados com polímeros semi-condutores.

Vários estudos já foram realizados em compósitos de PLA com grafite expandido e nanotubos de carbono [19–22,36–46]. Foi evidenciado um melhor balanço de propriedades mecânicas e elétricas/térmicas, além de um menor teor de percolação elétrica e reológica [5–18,47–55] em relação aos compósitos tradicionais com negro de fumo [5,11,13,19,47–49,56]. Esses fatores somados à crescente demanda por embalagens descartáveis e a

escassez de trabalhos com a blenda PLA/PBS, mais adequada para filmes, motivaram esta pesquisa.

1.1 Objetivos

O principal objetivo desse trabalho foi obter nanocompósitos condutivos da blenda PLA/PBS com nGE e avaliar a influência de diferentes métodos de processamento na morfologia e formação da rede de percolação elétrica.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Grafite

O grafite natural, da mesma forma que nanotubos de carbono e diamantes, é uma variação específica de carbono. O grafite é constituído de grafenos, unidades de estrutura hexagonal formadas por átomos de carbono, sobrepostos em lamelas que se mantêm coesas por fracas ligações de Van Der Waals [1,57,58], como pode ser observado nas Figuras 2.1 [59] e 2.2 (a) [57]. No fulereno, o C_{60} , as ligações atômicas estão organizadas em superfícies curvas de grafenos semelhantes a uma bola de futebol. Os nanotubos de carbono também resultam da organização de folhas de grafeno, como no grafite, mas ao invés de estarem empilhadas, cada folha se enrola em um cilindro. O tubo que resulta de uma única folha é chamado de nanotubo de parede única (NTCPU). Quando várias folhas se enrolam de maneira concêntrica, tem-se o nanotubo de parede múltipla (NTCPM) [60]. Essas disposições são variantes alotrópicas do carbono puro e estão apresentadas na Figura 2.1. Uma lamela de “nano grafite expandido” possui em torno de 20 folhas de grafeno sobrepostas. Como a distância do plano basal do grafite é de 0,337 nm [1,61], a espessura dessas nanopartículas é em torno de 5 a 10 nm.

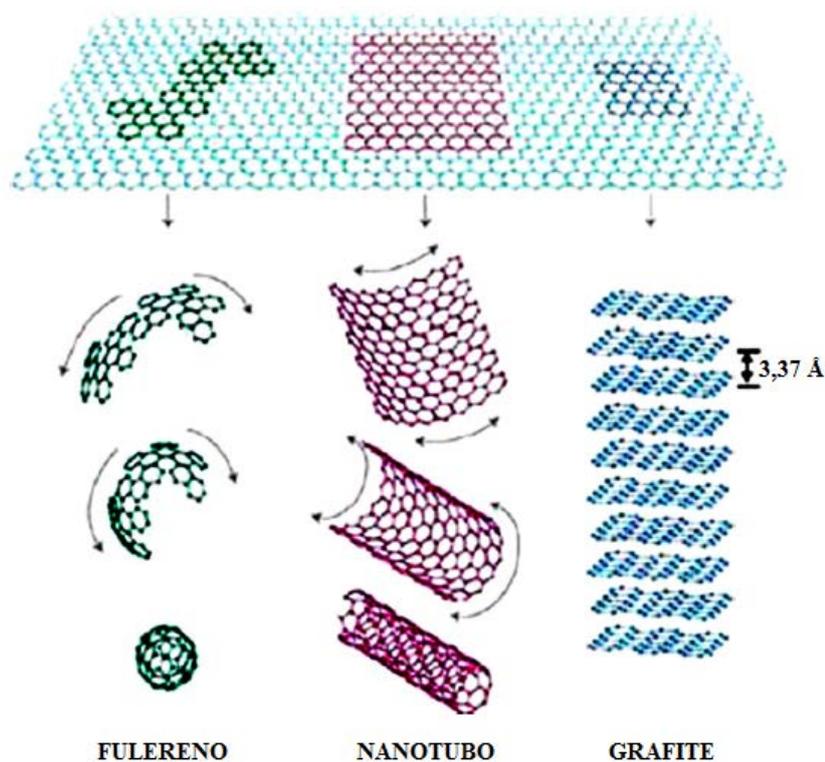


Figura 2.1 - Comparação entre as estruturas químicas do fullereno (C_{60}), nanotubo de carbono de carbono e grafite [59].

Por conta dessas qualidades o grafite possui um conjunto de propriedades físico-químicas diferenciadas, como alta condutividade térmica e elétrica, grande poder lubrificante e boa resistência à oxidação. O grafite pode ser intercalado com átomos ou moléculas curtas entre suas lamelas. O processo de intercalação gera o grafite expansível, apresentado na Figura 2.2 (b). Alguns ácidos como acético, nítrico e sulfúrico são normalmente usados como agentes de intercalação [57,58,62] e oxidantes como água oxigenada e permanganato de potássio são usados para inserir estes ácidos entre as lamelas do grafite [1,58]. A temperatura de início de expansão e o nível de expansão do grafite expansível são caracterizados pelo total de camadas intercaladas e tipo de agente de intercalação [58], sendo que algumas propriedades fundamentais são o conteúdo de carbono, voláteis e tamanho de partícula [58]. Os flocos de grafite expansível são então neutralizados,

enxaguados e secos, com os intercalantes selados entre suas lamelas, e na forma de um pó com acidez baixa. Expostas a altas temperaturas (de 700 a 1000 °C), as lamelas se abrem como um acordeão e os flocos de grafite se expandem formando o grafite expandido [1,57,58], como apresentando na Figura 2.3 (a) e (b). Conforme as características do material, o início da expansão pode se dar a baixas temperaturas, como 160 °C. O volume final é da ordem de centenas de vezes o volume inicial do grafite quando ocorre expansão livre.

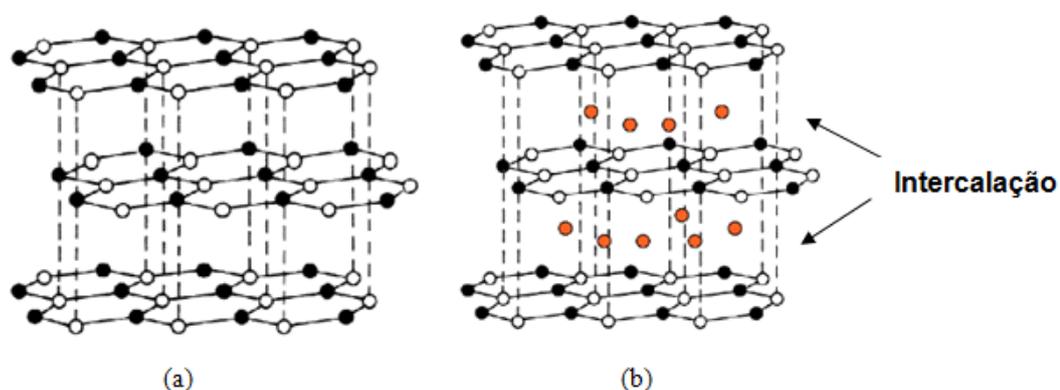


Figura 2.2 - Grafite natural (a) e grafite intercalado (expansível) (b) [57].

O grafite expandido moído (nGE) pode ser obtido por efeito de cisalhamento ou por agitação ultra-sônica com lamelas de espessura de aproximadamente 5 nm (em torno de 15 grafenos empilhados) e diâmetro com cerca de 1 a 30 μm , conforme Figura 2.3 (c) [1,63]. A dimensão nanométrica deste material se dá na espessura, enquanto o flocos pode apresentar dimensões da ordem de micra a submicra, dependendo da intensidade e método empregado para o processo de moagem.

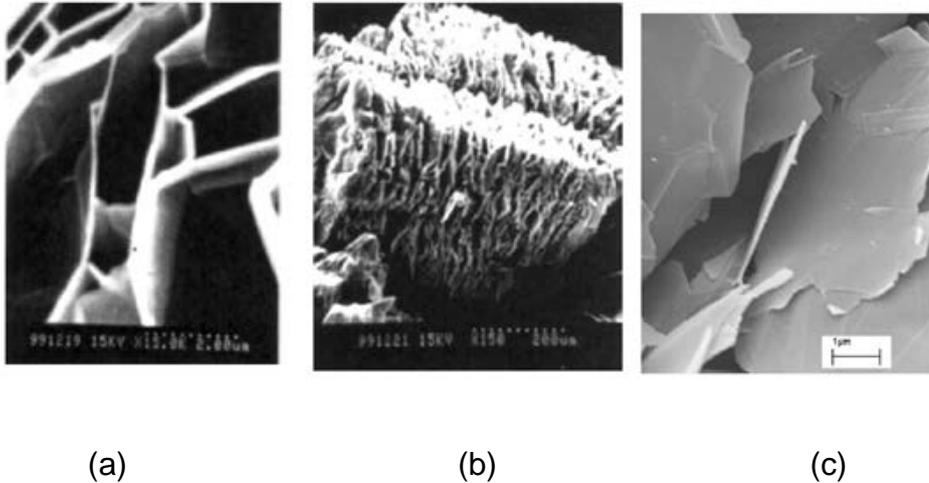


Figura 2.3 - (a) e (b) grafite intercalado após expansão em alta temperatura (grafite expandido) [62] e (c) Grafite expandido moído, após banho ultrassônico [63].

O nGE ou nano grafite esfoliado é uma boa alternativa aos nanotubos de carbono porque está disponível em grandes quantidades na natureza e seu constituinte, o grafeno, possui o maior módulo de elasticidade conhecido (Módulo de Young ≈ 1060 GPa), algumas vezes maior do que o das argilas [4] e muitas ordens maior do que os polímeros de engenharia comuns [64]; além de apresentar altíssima condutividade térmica e elétrica [1–4,65]. O nGE pode aumentar as propriedades mecânicas de forma mais equilibrada do que o negro de fumo e grafite microcristalino convencional, com melhorias no módulo elástico, resistência à tração e ao impacto e alongamento na ruptura em várias matrizes poliméricas. As propriedades dos nanoreforços mais utilizados em compósitos poliméricos, como argila, nanotubos de carbono, nitreto de boro, celulose e grafite estão comparadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Comparação das propriedades dos nanoreforços mais utilizados em compósitos poliméricos [1,66].

Estrutura Física	Argila Esfoliada	Nanotubo de Carbono VGCF	Nanotubos de NB	Nanofibras de celulose	Grafite expandido esfoliado
	Lamelas $\approx 1 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$	Cilindros NT – $1 \text{ nm} \times 1000 \text{ nm}$ VGCF – $20 \text{ nm} \times 100 \mu\text{m}$	Cilindros	Agulhas - fibras-feixes	Lamelas $1 \text{ nm} \times 1-40 \mu\text{m}$
Estrutura Química	SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3	Grafenos (<i>chair</i> , <i>zigzag</i> , <i>chiral</i>)	Nitreto de boro	celulose	Grafenos
Interações	Pontes H dipolo-dipolo	$\pi - \pi$	Pontes H	Pontes H	$\pi - \pi$

Tabela 2.1 - Continuação - Comparação das propriedades dos nanoreforços mais utilizados em compósitos poliméricos [1,66].

	Argila Esfoliada	Nanotubo de Carbono VGCF NT 1,0-1,7 VGCF 0,25-0,5	Nanotubos de NB	Nanofibras de celulose	Grafite expandido esfoliado
Módulo sob Tração (TPa)	0,17		≈ 1	≈ 0,13	≈ 1
Resistência à Tração (GPa)	≈ 1	NT 180 VGCF 3-7	-	10	≈ 10-20
Resistividade Elétrica (Ω.cm)	10^{10} - 10^{16}	NT 50×10^{-6} VGCF $5-100 \times 10^{-3}$	isolante	10^{10} - 10^{16}	≈ 50×10^{-6} II ≈ 1 ⊥
Condutividade Térmica (W/mK)	$6,7 \times 10^{-1}$	NT 3000 VGCF 20-2000	≈ 3000	isolante	3000 II 6 ⊥
Coefficiente de Expansão Térmica	$8-16 \times 10^{-6}$	1×10^{-6}	≈ 1×10^{-6}	$8-16 \times 10^{-6}$	≈ 1×10^{-6} II 29×10^{-6} ⊥
Densidade (g/cm ³)	2,8 – 3,0	NT 1,2 – 1,4 VGCF 1,8 -2,1	≈ 2,0	1,5	≈ 2,0

2.2 Características do PLA - poli(ácido láctico) e PBS - poli(butileno succinato)

2.2.1 O PLA - poli(ácido láctico)

O poli (ácido láctico) (PLA) pertence à família dos poliésteres alifáticos geralmente produzido a partir de hidroxí-ácidos, que incluem o ácido poliglicólico ou ácido mandélico, além de serem considerados biodegradáveis e compostáveis. É um polímero com estrutura molecular apresentada na Figura 2.4 (a). Possui alta resistência, alto módulo e pode ser produzido a partir de fontes renováveis para a confecção de artigos que podem ser usados tanto na área industrial de embalagens, como no mercado de aplicações médicas biocompatíveis/bioabsorvíveis [24].

Em relação às poliolefinas, o PLA possui cadeia linear e baixa elasticidade do fundido, o que pode acarretar em alguns problemas de processamento, principalmente em extrusão. Isso se deve ao baixo grau de enrosco das moléculas e pode ser contornado através da inserção de ramificações ou ligações cruzadas entre as moléculas. Os dois métodos aumentam a elasticidade do fundido, porém o primeiro reduz a viscosidade do PLA fundido, facilitando seu processamento, e o segundo aumenta essa propriedade [23,27]. Certas propriedades mecânicas do PLA semicristalino estão apresentadas abaixo [26,27].

- Resistência à flexão: entre 70 e 100 MPa.
- Resistência à tração: entre 20 e 70 MPa.
- Elongação na ruptura: por volta de 4%.
- Módulo elástico: em torno de 3 GPa.

Apesar de o PLA possuir comportamento mecânico similar ao poliestireno, o mesmo não é capaz de substituir outros polímeros usados em embalagens, por conta de sua baixa deformação na ruptura e alto custo. Alguns esforços

foram feitos em busca de melhorar essas propriedades através da utilização de plastificantes [25,27,29,30,67,68] ou misturas com polímeros comuns e biodegradáveis.

A degradação do PLA pode ocorrer acima de 200 °C por cisão oxidativa da cadeia principal, hidrólise, reforma do di-éster cíclico de ácido láctico e reações de transesterificação intermolecular ou intramolecular [27]. Já sua biodegradação acontece primeiramente via hidrólise do polímero, com o subsequente consumo dos oligômeros de ácido láctico pelos micro-organismos. Normalmente, conforme as condições ambientais, o tempo de degradação do PLA é da ordem de 6 meses a 2 anos [24,27].

Existem duas rotas de polimerização do PLA, detalhadas na Figura 2.4 (b), com os diferentes tratamentos do ácido láctico [28]:

- O PLA pode ser polimerizado através da policondensação direta do ácido láctico, porém a obtenção de um polímero com alto peso molecular é mais difícil (M_w -1000-5000 g/mol).
- A polimerização por abertura de anel do lactídeo é a rota mais utilizada para produzir o PLA por conta do maior controle de polimerização, capaz de sintetizar um material de alto peso molecular (M_w -100.000 g/mol).

Por conta do lactídeo possuir dois carbonos quirais, três estereoisômeros podem ser gerados. O L-lactídeo, D-lactídeo, D,L-lactídeo, sendo que os dois últimos são mais utilizados comercialmente para a produção do PLA homopolímero e copolímero, respectivamente [28].

A estereoquímica do PLA pode ser facilmente modulada, levando à grande variação das propriedades. Por exemplo, o [P(L)LA] é um polímero semi-cristalino com T_g de 67°C e T_m de 180°C, enquanto o [P(D,L)LA] é um material amorfo com T_g de 50°C. O grau de cristalinidade do PLA cai drasticamente com redução do teor de L-lactídeo, variando-o de 100 a 92%. O PLA é amorfo com 85% de L-lactídeo [28].

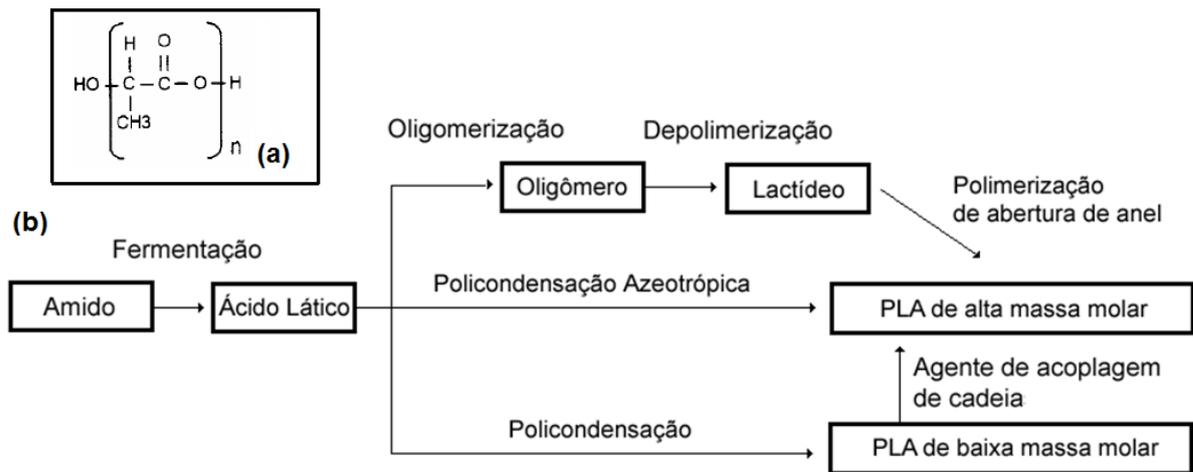


Figura 2.4 - a) Estrutura molecular do Poli(ácido láctico) [68] e b) rotas de obtenção [28].

2.2.2 O PBS - poli(butileno succinato)

Poli (butileno succinato) (PBS) e seus copolímeros são uma família de polímeros biodegradáveis com excelente biodegradabilidade e propriedades mecânicas equilibradas. Sua estrutura molecular está apresentada na Figura 2.5 (b)

O poli (butileno succinato) (PBS) é sintetizado a partir de ácido succínico e 1,4-butanodiol (BDO) e exibe desempenho equilibrado em propriedades térmicas e mecânicas, bem como processabilidade próxima à dos termoplásticos comuns. Algumas características mecânicas relativas ao PBS semi-cristalino encontradas na literatura [67], são citadas abaixo:

- T_g : - 32 °C
- T_m : 114 °C
- Temperatura de distorção térmica (HDT): 97°C
- Resistência a tração: 34 MPa
- Elongação na ruptura: 560 %

- Resistência ao impacto Izod: 300 J/m
- Grau de cristalinidade: 35-45 %

Através da copolimerização com outros ácidos dicarboxílicos ou dióis, as propriedades do PBS podem ser alteradas em uma ampla gama, o que é uma vantagem promissora para várias aplicações. Desde o trabalho pioneiro de Carothers, em 1931 [67], esforços maciços têm sido dedicados para investigar a síntese e propriedades do PBS e os seus copolímeros.

O PBS é normalmente sintetizado através de policondensação de ácido succínico (ou succinato de dimetilo) e BDO. Os monômeros podem ser de origem fóssil ou de recursos renováveis. Mitsubishi e Ajinomoto juntaram esforços e indicaram possuir tecnologia economicamente viável para produção industrial de AS a partir da fermentação de carboidratos [68]. O fluxograma de produção do PBS é apresentado na Figura 2.5 (a).

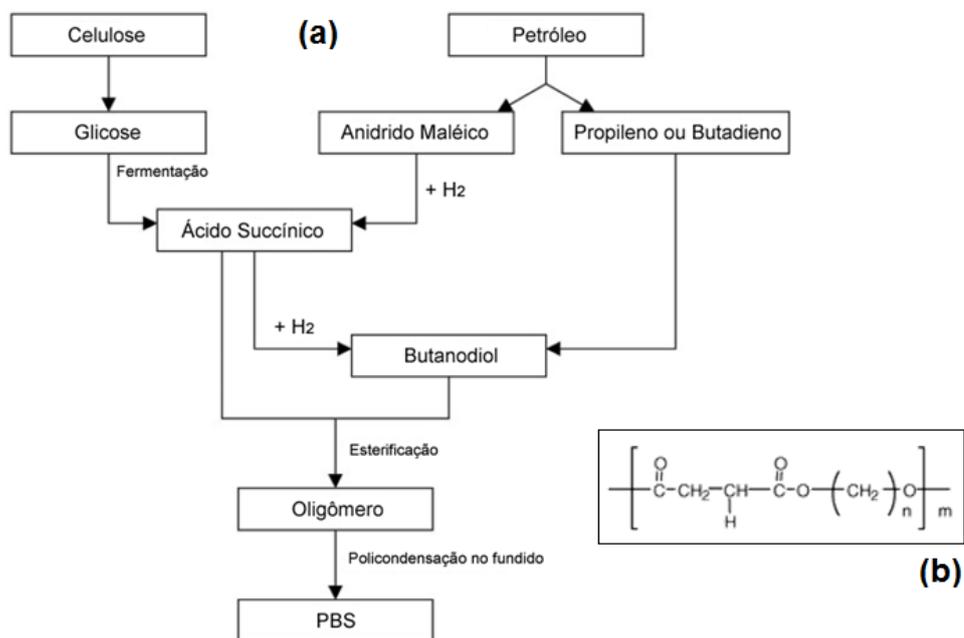


Figura 2.5 - a) Estrutura molecular do poli(butileno succinato) (PBS) e b) fluxograma de produção [67].

2.3 Características das blendas poliméricas de PLA/PBS

Devido ao alto custo e fragilidade do PLA, o seu uso em embalagens comuns não é economicamente viável sem a incorporação de modificadores de custo inferior. Por conta disso, a blenda PLA/PBS concilia tanto requisitos técnicos como econômicos para inserção de polímeros biodegradáveis no mercado.

Análises térmicas detectaram que o PBS aumenta a cristalinidade do PLA, mesmo com o primeiro no estado fundido. O fenômeno de cristalização a frio do PLA na blenda ocorre em temperaturas menores que em relação ao PLA puro, devido ao fato do PBS agir como nucleante [29,69–71].

Apesar da semelhança química das cadeias e baixa tensão interfacial entre o PLA e o PBS, a blenda é imiscível [69,70,72].

As morfologias da blenda, conforme sua razão em massa, estão apresentadas na Figura 2.6. É possível verificar que a blenda PLA/PBS (70/30) apresenta morfologia de gotas da fase PBS dispersas na fase da matriz de PLA. A blenda PLA/PBS (50/50) apresenta morfologia co-contínua entre as fases de PLA e PBS. Já para a blenda PLA/PBS (40/60) ocorre a inversão de fase, com aumento dos domínios da fase PBS na blenda PLA/PBS (30/70).

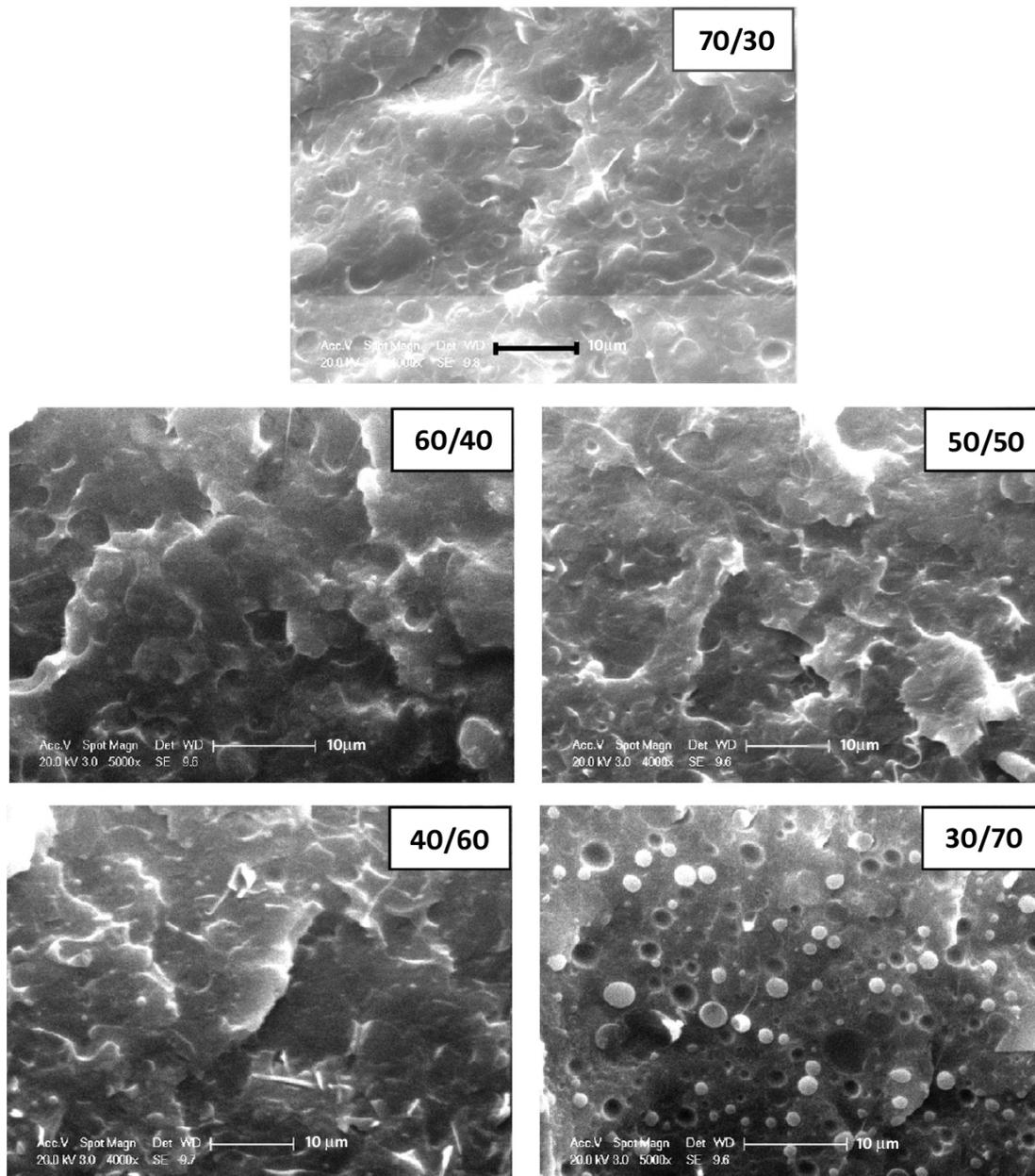


Figura 2.6 - Imagens de MEV de diferentes composições em massa da blenda PLA/PBS: 70/30, 60/40, 50/50, 40/60 e 30/70 (Escala 10 µm) [73].

A Figura 2.7 (a) e (b) apresentam os termogramas de DSC da blenda PLA/PBS [70] de aquecimento e resfriamento, respectivamente. Conforme a composição, foi possível observar que a blenda apresenta picos de fusão e cristalização respectivos de cada componente, praticamente sem qualquer deslocamento. (T_m PLA \approx 170 °C; T_c PLA \approx 90 °C; T_m PBS \approx 110 °C; T_c PBS \approx 67 °C). O índice de cristalinidade (X_c) desse sistema é bastante susceptível ao

tipo de processamento utilizado (taxa de resfriamento e degradação), podendo apresentar valores diferentes de X_c [69–71]. O valor de X_c para o PLA variou de 40 a 50% em [70], de 16 a 23% em [71] e de 8 a 10% em [69]. Já o PBS apresentou valores de X_c de 50 a 64% em [70], de 17 a 20% em [71] e de 45 a 62% em [69].

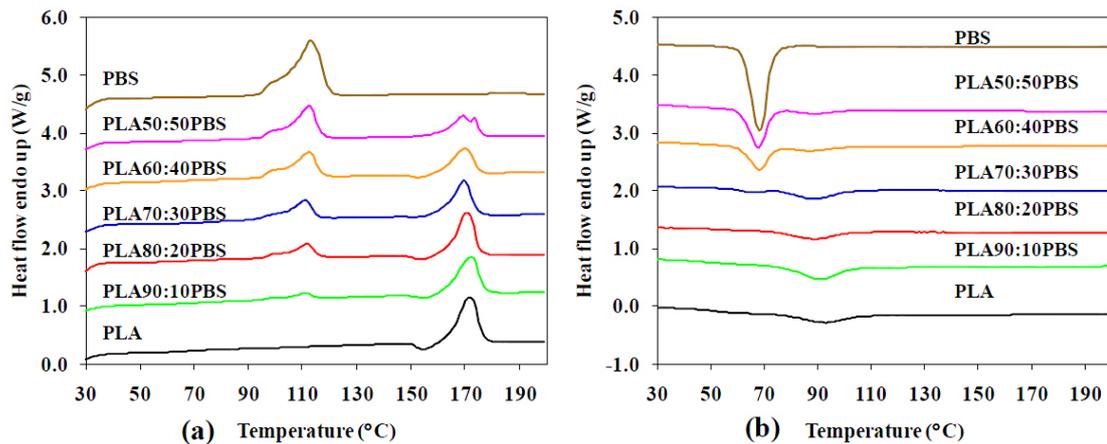


Figura 2.7 - Termogramas de (a) aquecimento e (b) resfriamento da blenda PLA/PBS, com as respectivas taxas de 10 e 5 °C/min [70].

O módulo de elasticidade (rigidez) das blendas segue um padrão próximo à lei das misturas conforme o aumento do teor de PBS nas blendas de PLA/PBS [30], como apresentado na Figura 2.8.

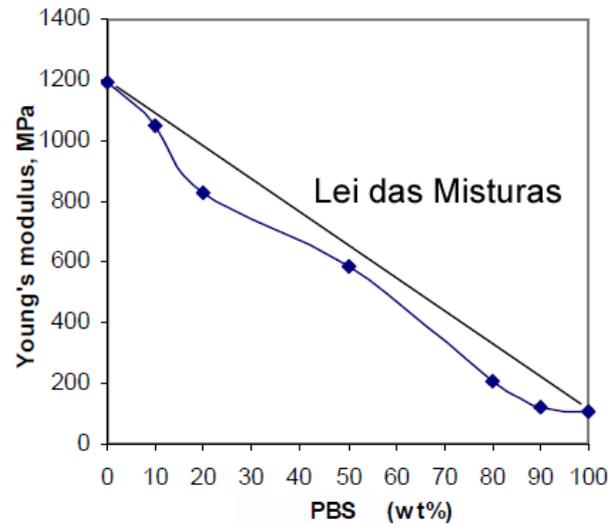


Figura 2.8 - Módulo elástico das blends de PLA/PBS [30].

2.4 Teoria da Percolação e Modelo de Volume Excluído

Para a descrição de vários fenômenos de transição em que certas propriedades sofrem mudanças drásticas, normalmente relacionados à física e química, foi proposta a Teoria da Percolação em 1957 por dois cientistas ingleses S. R. Broadbent e J. M. Hammersley [11,13]. O conceito do processo de percolação pode ser descrito como a situação quando o fluxo de um material através de outro ocorre por meio da formação de caminhos interconectados. Como são consideradas a distribuição estatística e ausência de interações das partículas, alguns desvios podem ocorrer [9,13].

O modelo de volume excluído (V_{ex}) [74] também pode descrever o processo de formação de redes percoladas e, diferente do primeiro, considera tanto as interações, como a razão de aspecto das partículas. Segundo esse modelo, o V_{ex} é o volume ao redor de uma partícula no qual o centro de outra partícula de formato similar não é capaz penetrar.

A avaliação do limite de percolação elétrica através desses dois modelos, apesar dos desvios inerentes, pode fornecer importantes informações das propriedades macroscópicas em blendas e compósitos condutores.

2.4.1 Percolação Elétrica

Para que as propriedades reológicas, elétricas e mecânicas de compósitos condutores elétricos sejam mantidas, o controle da fração crítica da carga condutora dispersa na matriz polimérica é de grande importância. Essa fração é chamada de limiar ou limite de percolação.

O limite de percolação elétrica é designado como a faixa de teor da carga condutora em que o compósito apresenta um drástico aumento na sua condutividade elétrica. A Figura 2.9 (a) demonstra esse fenômeno por meio do gráfico de condutividade elétrica em função da fração volumétrica de material condutor [56]. No compósito de PLA com negro de fumo (NF) condutivo da Figura 2.9 (a), a curva sem citrato de tributilacetila (CTBA ou ATBC, plastificante) indica que na faixa com menores concentrações, o NF se encontra mais disperso e distribuído na matriz de PLA, já que a condutividade do compósito é similar ao do polímero. O limite de percolação elétrica é alcançado em maiores teores de NF (2,5 - 3,5% em volume), com um aumento brusco na condutividade elétrica e transformação da morfologia do compósito [47]. As partículas e agregados de NF encontram-se mais próximos acima do limite de percolação elétrica, indicando a formação das redes de condução de elétrons por todo o compósito.

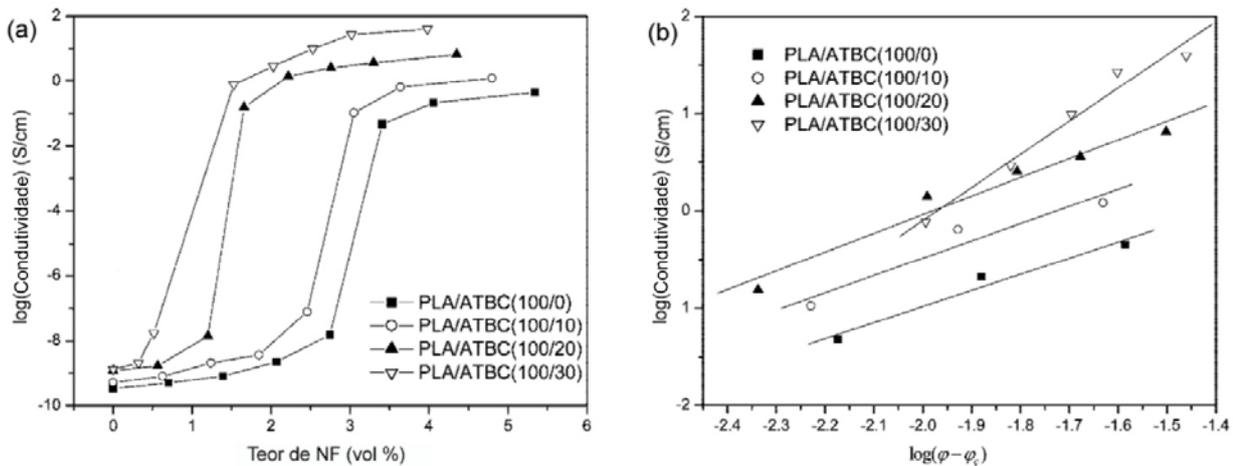


Figura 2.9 - Condutividade elétrica em função do teor de negro de fumo em PLA (diferentes teores de ATBC): (a) dois limites de percolação entre 0,5-1,5% e 2,5-3,5% e (b) $\log(\text{condutividade})$ vs $\log(\varphi - \varphi_c)$, adaptado [13,56].

Um exemplo característico da formação da rede de percolação elétrica está demonstrado na imagem de microscopia eletrônica de varredura da Figura 2.10 [51], em que nano folhas de grafeno (nFG) são aplicadas em poli(etileno) de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE) a teores crescentes. Pode-se constatar claramente que a formação dos caminhos condutivos formados pela fase mais escura se torna mais evidente e percola o nanocompósito em baixas concentrações de apenas 0,15% em volume.

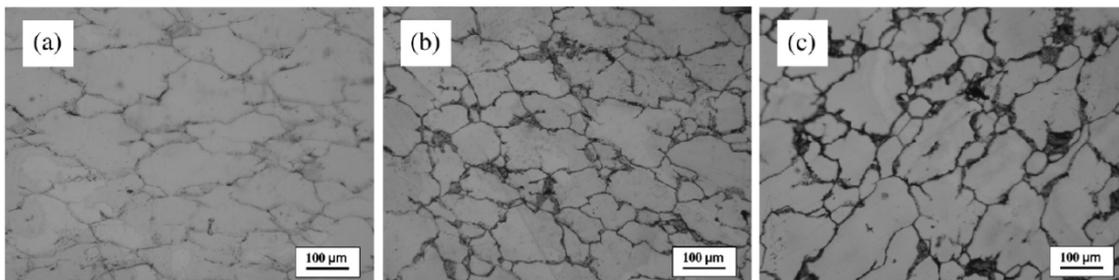


Figura 2.10 - Nanocompósitos de UHMWPE com nFG em teores de (a) 0,05 % (b) 0,076% (c) 0,15% em volume (0,25 em peso) [51].

A Equação 2.1 define o limite de percolação de compósitos condutores elétricos, onde sua condutividade (σ) é função da fração mássica do material condutor (φ) [13,75].

$$\sigma = \sigma_c (\varphi - \varphi_c)^t \quad \text{para } \varphi > \varphi_c \quad (2.1)$$

onde, φ = fração mássica do material condutor no compósito, σ_c = condutividade da fase condutora, φ_c = fração mássica do material condutor no limite de percolação, t = expoente crítico.

O teor de material condutor (φ_c) equivalente ao limite de percolação e expoente crítico (t) do compósito podem ser estabelecidos de forma experimental através da curva de $\log \sigma$ versus $\log(\varphi - \varphi_c)$, exibida na Figura 2.9(b). O expoente crítico (t) retrata o número de contatos médio de cada partícula no limite de percolação. Sua magnitude pode oscilar em torno de 1,1 e 1,3 em sistemas bidimensionais (2D) e de 1,6 e 2,0 em sistemas tridimensionais (3D) [13,48,49,75].

O limite de percolação do compósito pode variar conforme a razão de aspecto (L/D) e dimensão inicial do aglomerado de material condutor [13,50], ou seja, para um teor constante do material condutor no compósito, presume-se um limite de percolação menor conforme a razão de aspecto aumenta e a dispersão dos aglomerados diminui.

2.4.2 Percolação Reológica

As propriedades reológicas de polímeros carregados refletem a processabilidade dos mesmos, permitindo uma melhor compreensão da rede percolada, nível de dispersão e interações das partículas com a matriz [7,13]. Através da utilização de um reômetro rotacional com geometria de placas paralelas é possível determinar o limite de percolação reológico. Na Figura 2.11 [6,13] é possível verificar uma alteração drástica no módulo de armazenamento

(G') e viscosidade complexa (η^*) conforme o aumento da porcentagem em peso de nanotubos de carbono de parede única (NTCPU) em baixas frequências. Esse comportamento indica certa limitação ao fluxo de polímero fundido por conta da estruturação de uma rede tridimensional, ou seja, o polímero apresenta comportamento de um pseudo-sólido na presença dessa rede de partículas. A partir de certa quantidade de nanotubos de carbono ($\approx 1,5$ %m), define-se tal situação como limite de percolação reológica.

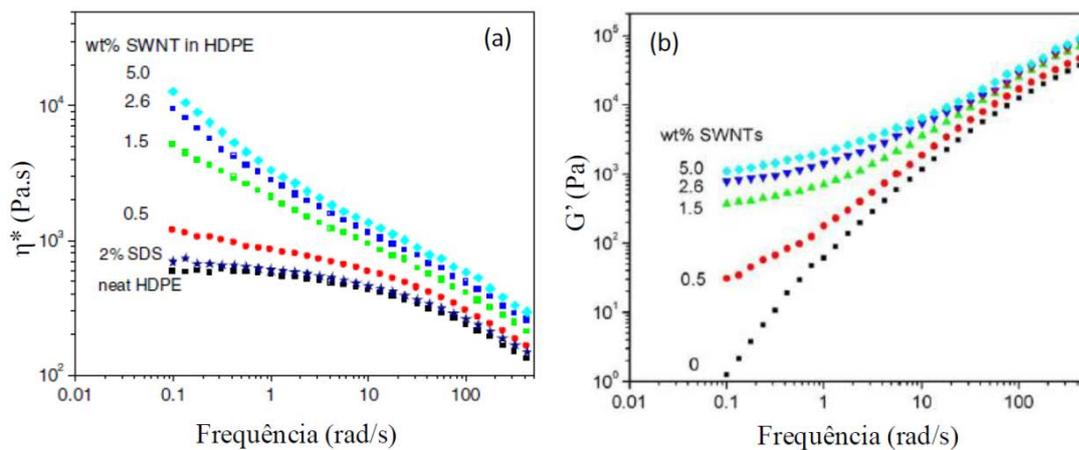


Figura 2.11 - Comportamento de η^* (a) e G' (b) em função da quantidade de nanotubos de carbono em compósito de HDPE/ NTCPU [6,13].

Normalmente o limite de percolação reológica é inferior ao elétrico porque as partículas condutoras não precisam necessariamente entrar em contato para ocorrer a restrição ao fluxo [5,6,8,13,33], portanto a distância entre partículas é maior nessa situação.

2.4.3 Modelo de Volume Excluído

Para sistemas com partículas de alto L/D, como nanolamelas de grafite expandido (L/D de 100 a 1500) [76], outra forma de se estimar o limite de

percolação elétrica é através do modelo de volume excluído (V_{ex}) [74]. Para partículas em formato de lamelas infinitamente finas e orientadas aleatoriamente, o valor de V_{ex} é constante e igual 0,18 [74]. A Equação 2.2 relaciona o limite de percolação elétrica (φ_c) com V_{ex} , onde r e s são o raio e a espessura da lamela, respectivamente.

$$\varphi_c = 1 - \exp\left(-\frac{V_{ex}s}{\pi r}\right) \quad (2.2)$$

A condução de elétrons pelo efeito de tunelamento quântico pode contribuir para redução do limite de percolação elétrica [5,21,33,76,77], já que não é necessário o contato físico entre as partículas dispersas na matriz polimérica. O termo tunelamento está relacionado ao salto de um carregador de carga elétrica de uma partícula condutora para a sua vizinha. Trata-se de um fenômeno da mecânica quântica, em que um elétron precisa transpor uma barreira de potencial para realizar o seu salto quântico, proporcional à distância entre partículas do material condutor [77]. Normalmente, a distância mínima para que esse efeito ocorra é da ordem de 5 nm [33], apesar de alguns estudos e simulações estipularem um valor de até 10 nm para compósitos de cargas lamelares [33,77].

2.5 Percolação Dupla e Múltipla

O conceito de percolação dupla [78] em compósitos de blendas condutoras é baseado em duas condições conforme Figura 2.12. A primeira é a continuidade da fase da carga condutora (preta) contida na fase do polímero 1 (clara). A segunda é a continuidade da fase condutora (preta + clara) na fase do polímero 2 (escura).

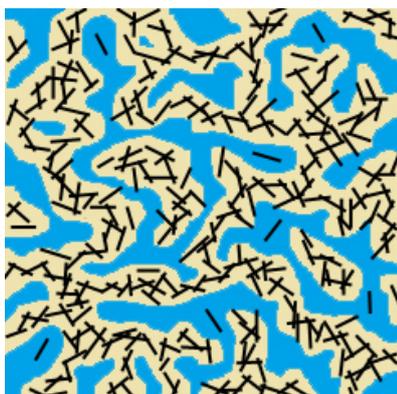


Figura 2.12 - Morfologia de um compósito que apresenta percolação dupla, com localização seletiva da carga condutora [79].

Através das teorias clássica de percolação e de fractais foi idealizado o conceito de percolação múltipla em compósitos poliméricos condutores [75,78]. Trata-se de uma hierarquia de morfologias em que cada nível percolado está contido em outro nível percolado de escala maior. Em relação à Equação 2.1, que descreve a teoria da percolação clássica, foi proposta a Equação 2.3 para descrever a percolação múltipla:

$$\sigma = \sigma_n(\varphi_n - \varphi_c)^t(\varphi_{n-1} - \varphi_c)^t \dots (\varphi_1 - \varphi_c)^t \quad (2.3)$$

onde n é o menor nível de percolação, $n-1$ é o nível superior e 1 é o maior nível. Cada par (φ_c / t) é a fração e expoente críticos do respectivo nível n .

Para o caso ideal de φ_c ser igual em todos os níveis, obtém-se o valor máximo do expoente crítico (t_{\max}). Nessa situação, o valor de $t_{\max} = n \times t$, ou seja, para as percolações dupla e tripla em três dimensões, t_{\max} é igual a 4 e 6, respectivamente [75]. Para algumas blendas ou compósitos condutores com dois níveis ($n = 2$), o limite de percolação elétrica (fração em volume) pode chegar a 0,03 [75] e 0,005 [80], muito inferiores ao valor clássico de percolação de esferas de 0,16 [75]. Para esses mesmos sistemas, também foram encontrados valores de t maiores que 3, superiores aos valores clássicos ($t = 1,3$ rede 2D e $t = 2$ rede 3D) [80].

Apesar das tentativas de se relacionar os valores experimentais de t com outros parâmetros de compósitos condutores, não foi encontrada qualquer tipo de correlação para nanotubos de carbono [9].

A morfologia de percolação dupla ou múltipla é função de 3 principais fatores [78,81,82]. O primeiro fator é regido por forças termodinâmicas e pode ser avaliado através das tensões interfaciais entre os polímeros da blenda e de cada componente com a carga condutora. O segundo fator é a razão de viscosidades entre os polímeros que irá determinar a reologia de mistura e capacidade das fases formarem uma morfologia co-continua. O último fator é o método de incorporação da carga condutora nos componentes da blenda e as condições de processamento, que também irá determinar o grau de dispersão e orientação das partículas. A conjunção desses fatores [78,81,82] determina a localização da carga condutora na matriz da blenda, podendo ou não apresentar uma localização seletiva da mesma [78,80]. Nesse caso, a carga condutora pode se encontrar somente na fase de um ou de outro componente da blenda ou na interface entre os dois. Normalmente, essa última situação costuma apresentar os menores valores de limite de percolação elétrica e resistividade, por conta da alta concentração das partículas condutoras [80].

A localização seletiva da carga condutora e a consequente formação da rede de percolação em compósitos condutores podem ser alcançadas através de 2 mecanismos [76,81–84]. O primeiro é através do processo de coalescência das fases da blenda, dependente dos 3 fatores citados anteriormente, capaz de aglomerar ou concentrar a carga condutora entre ou em algumas das fases, além de gerar a continuidade entre as duas [81,82]. O segundo mecanismo ocorre através do processo de cristalização, tanto em compósitos de matriz simples como de blends [76,83,84]. Esse processo de aglomeração ou concentração da carga condutora está detalhado na Figura 2.13 (a) [84] e depende da capacidade intrínseca de cristalização do(s) polímero(s) e taxa de resfriamento. Durante a formação dos cristalitos, na frente de crescimento da fase cristalina, ocorre a exclusão das partículas condutoras para a fase amorfa, o que forma a rede de percolação elétrica.

Quanto maior o grau de cristalinidade, maior a aglomeração das partículas. As Figuras 2.13 (b) e (c) [84] demonstram que para a mesma fração volumétrica de carga condutora é possível se alcançar o limite de percolação elétrica variando-se o grau de cristalinidade da matriz (carga condutora/grau de cristalinidade (%). b - 17/40. c - 17/70).

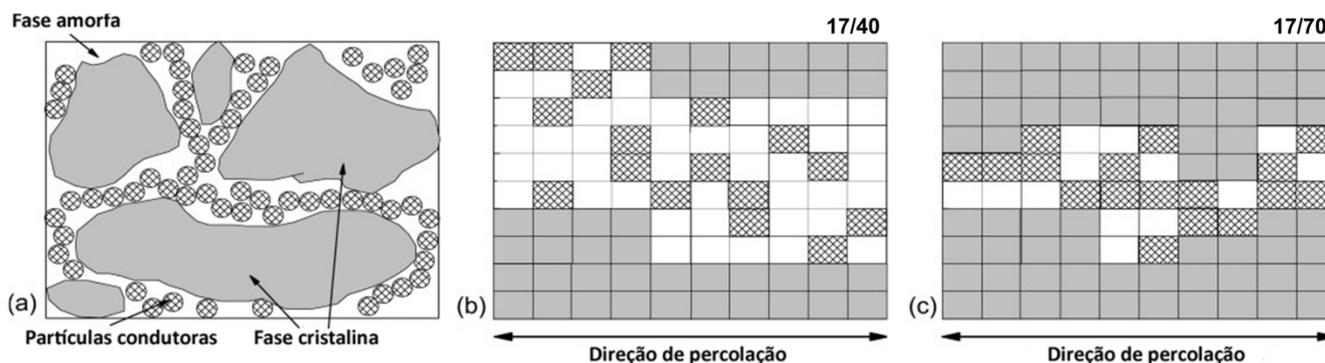


Figura 2.13 - Mecanismo de formação da rede de percolação elétrica durante a cristalização [84].

2.6 Nanocompósitos de Grafite Expandido moído ou esfoliado (nGE)

2.6.1 Matrizes Poliolefínicas

O Prof. Dr. Drzal da Michigan State University tem pesquisado e publicado intensamente (artigos e patentes) na utilização de nGE em nanocompósitos multifuncionais [2–4,65,66,85–92], sendo subsidiado pela NASA no programa “Graphite Nanoreinforcements for Aerospace Nanocomposites” [1,85].

Nanocompósitos de polipropileno (PP) com nGE [2,3] apresentaram aumento na resistência à flexão equivalente às cargas condutoras e de reforço, módulo em flexão superior aos outros e melhorias no processamento dos mesmos. Por não ter ocorrido uma boa esfoliação do nGE, também foi sugerida uma alteração química em busca de uma melhor dispersão. Os compósitos se

mostraram condutivos por volta de 6% em massa de nGE [3]. Da mesma forma, outros pesquisadores indicaram a possibilidade da modificação do PP por nGE resultar em compósitos multifuncionais [1,93], feitos via incorporação no estado fundido (extrusão) e subsequente conformação por injeção. Diferentemente dos compósitos com fibras, as lamelas de nGE promovem maior reforço ao polímero e atenuam o coeficiente de expansão térmica em duas direções, quando adequadamente orientadas [93]. As propriedades de barreira a gases podem ser equivalentes ou melhores que nanoargilas [93], além de também aumentar a condutividade térmica [88,93].

Foi constatado que o PP grafitizado com anidrido maléico pode reagir com os grupamentos químicos C=O e C-O decorrentes da oxidação na produção do nGE, o que promoveu uma melhor dispersão das partículas de grafite e maior condutividade do compósito [94–96].

Partículas de nGE com 1 μm de tamanho em compósitos de PP (3% em volume) provocaram um grande aumento em módulo de flexão e resistência ao impacto [1,85], maior do que cargas comerciais como negro de fumo, fibras de carbono crescidas a vapor (VGCF) e produzidas com PAN (PAN-CF). Outro compósito de PP com nGE foi desenvolvido através de um método [86] que incorpora o grafite ao polímero em pó por banho de ultrassom em álcool e após secagem, faz-se a subsequente extrusão. Esse compósito se tornou condutivo em teores de nGE menores do que os feitos por extrusão e solução, além de suas propriedades mecânicas também terem sido superiores. Constatou-se que o nGE possui um elevado efeito nucleante em matrizes de PP, com temperatura e taxa de cristalização maiores, sem alterar o índice de cristalinidade, além de levar à formação da fase β do PP, mais resistente ao impacto do que as fases α (mais comum) e γ (sob deformação) [87,97,98].

Alguns estudos em matrizes de polietileno de alta densidade (PEAD, HDPE) com variações de nanocargas produzidas a partir de grafite natural também foram estudadas. A avaliação do balanço entre as propriedades elétricas e mecânicas foi o foco principal, sempre buscando salientar os

menores limites de percolação elétrica com os maiores aumentos em módulo e resistência a tração.

Compósitos de HDPE com nano plaquetas de grafite (nPG) apresentaram limites de percolação na faixa de 12 a 16%, em peso, com redução de resistividade média de 10^{16} para 10^4 ($\Omega\cdot\text{cm}$) [34,99,100]. Nano grafite expandido (nGE) utilizado em compósito com HDPE exibiu limite de percolação por volta de 3% em massa, com redução de resistividade média de 10^{16} para 10^3 ($\Omega\cdot\text{cm}$) [99]. Cheng et al. [31] observaram que nanocompósitos produzidos à partir de óxido de grafite termicamente reduzido (OG) e HDPE obtiveram limite de percolação por volta de 1% em volume (~2% em peso), com redução de resistividade para até 10^3 ($\Omega\cdot\text{cm}$) com 3,8% em volume. Compósitos de HDPE com grafite microcristalino (mG) apresentaram limites de percolação com 14% em peso, com redução de resistividade média de 10^{16} para 10^4 ($\Omega\cdot\text{cm}$) [99]. Com isso, foi possível observar que compósitos produzidos com nGE possuem menor limite de percolação elétrica do que o nPG e mG, com teores de percolação próximos. As propriedades mecânicas desses compósitos em HDPE apresentaram pequenos aumentos, mas com grandes vantagens em relação a compósitos com negro-de-fumo, principalmente, com a retenção ou pequeno aumento da resistência a tração.

O compósito de HDPE com 3% em massa de nGE [99] em peso exibiu maior aumento de módulo elástico em relação à matriz pura, comparado ao HDPE com 3% de mG [99] em peso, com respectivos valores de 17 e 10%. Já a resistência à tração desses compósitos apresentaram aumentos equivalentes, na faixa de 4 a 7%. Foi reportado um aumento de 14% na resistência à tração, em relação à matriz, de compósitos com 14% em peso de nPG [100].

Nano folhas de grafeno (nFG) foram aplicadas em compósitos com UHMWPE [51] e resultaram em valores de limite de percolação elétrica extremamente baixos. A concentração crítica foi na faixa de 0,26% em massa (0,15% em volume) com alta redução de resistividade de 10^{17} para 10^1 ($\Omega\cdot\text{cm}$). A morfologia desses compósitos foi apresentada na Figura 2.10.

2.6.2 Matrizes de PLA

O comportamento das propriedades mecânicas [20,21,36,37,39,42,43,46], térmicas [20,22,36,40,44] e elétricas [19–22,37,38,40,41,46] de compósitos de poli(ácido lático) (PLA) com cargas à base de carbono foram estudadas.

As principais cargas utilizadas foram nano grafite expandido por expansão térmica (nGE), nano grafite expandido por microondas ou nano plaquetas de grafite (nPG), óxidos de grafite produzidos pelos métodos de Hammers (hOG) [40] e Staundenmaier (sOG) [41], nanotubos de carbono de parede única e múltipla (NTCPU e NTCPM), grafite microcristalino (mG) e negro-de-fumo condutivo (NF).

Os compósitos de PLA/nGE [37] apresentaram menor limite de percolação elétrica em relação aos PLA/nPG [46] com valores entre 3-5% e 10-15% em peso, respectivamente. As respectivas reduções de resistividade foram de 10^{16} para 10^7 e 10^9 para 10^5 ($\Omega\cdot\text{cm}$). Isso ocorre devido ao maior diâmetro do nGE ($50\mu\text{m}$) em relação ao nPG ($20\mu\text{m}$), o que aumenta as chances de um maior número de contatos entre as partículas e permite a formação da rede de percolação. Já os compósitos de PLA/hOG [40] e PLA/sOG [41] mostraram uma diferença em seus limites de percolação de 1,5 e 3,5 % em massa, respectivamente, com reduções pouco acentuadas na resistividade dos compósitos.

Foram reportados nanocompósitos com PLA/NTCPU [19] e PLA/NTCPM [20–22,38], em sua maioria, com baixo limite de percolação elétrica na faixa de 0,5 a 1% em peso. A redução média de resistividade foi de 10^{13} para 10^2 ($\Omega\cdot\text{cm}$). Esses nanoreforços possuem alta razão de aspecto e, além disso, são capazes de transportar elétrons por tunelamento [21,33,67], facilitando a formação da rede de percolação em concentrações muito menores.

Compósitos condutivos produzidos a partir de negro-de-fumo PLA/NF com diferentes tamanhos médio de partículas mostraram limites de percolação

elétrica entre 5-7% [19] em peso (partícula de 25 nm) e 2-3% [56] em peso (partícula de 40nm). As respectivas reduções de resistividade foram de 10^6 para 10^2 e 10^9 para 10^2 ($\Omega\cdot\text{cm}$).

Devido às suas menores dimensões e área superficial muito maior em relação às cargas tradicionais, as nanocargas a base de carbono apresentaram efeito nucleante na cinética de cristalização do PLA. Os nanocompósitos de PLA/nGE apresentaram maior efeito nucleante em relação aos de PLA/nPG. Os primeiros realizaram um aumento na cristalinidade da matriz de PLA de 1,2 para 13% (3% em peso) [36], enquanto os de nPG praticamente mantiveram a cristalinidade da matriz, com aumento de 7 para 10% [39]. Os nanotubos de carbono (NTC) também apresentam efeito nucleante na matriz de PLA. Normalmente, possuem maior efeito nucleante do que os grafites expandidos [38]. O que ocorre é a indução da cristalização a frio de forma mais rápida e intensa, deslocando e aumentando o pico de cristalização sob aquecimento da faixa de 85–145°C no material puro, para 85-125°C nos compósitos [20].

A incorporação de nGE e NTC via a diluição de *masterbatch* aumenta a cristalinidade final dos nanocompósitos em relação à incorporação direta no fundido. As dispersões alcançadas por essa rota aumentam a área superficial disponível e, conseqüentemente, o número de sítios de nucleação, responsáveis por esse comportamento [22]. Essa metodologia aumentou a cristalinidade do PLA de 13% para 18% [36] e de 5 para 19% [19,21,22] dos compósitos com nGE e NTC, respectivamente.

Nanocompósitos com grafites nPGs [39,42,43,46] apresentaram melhores propriedades mecânicas do que com os grafites nGEs [36,37]. Com relação aos seus efeitos em módulo elástico, o nPG e nGE promoveram aumentos de até 100% e 40%, respectivamente, em relação à matriz de PLA (~2,5GPa). Conforme o aumento do teor da nanocarga, os efeitos em resistência a tração mostraram a tendência de manter a propriedade da matriz (~60MPa) e reduções (até 50%) para o nPG e nGE, respectivamente. A resistência ao impacto dos compósitos com nPG mostraram aumentos (até

50%) em relação ao PLA puro ($\sim 2,8 \text{ KJ/m}^2$), enquanto os produzidos com nGE mantiveram a propriedade constante.

O módulo elástico de nanocompósitos com nanotubos de carbono [20,21] mostrou um ligeiro aumento com o acréscimo de carga, por volta de 15% em relação ao PLA ($\sim 2,0 \text{ GPa}$), para concentrações de 0,15 a 1,5% em peso. Já a resistência à tração desses nanocompósitos apresentou aumento de até 25% em relação à matriz pura ($\sim 50 \text{ MPa}$).

Jeong et al. [37] mostraram que o grafite microcristalino (mG) promove menores aumentos em resistência mecânica em relação aos grafites expandidos, com aumento de 14% no módulo elástico e maior redução na resistência a tração com o aumento do teor de carga.

Grafeno com a blenda PS/PLA (60/30 volume) [101] apresentou limite de percolação elétrica em torno de 0,075% em volume (1% em massa), com redução de resistividade de 10^{17} para 10^8 ($\Omega \cdot \text{cm}$) com teor de 0,15 %vol. A localização seletiva do grafeno na fase de PS da blenda (MET da Figura 2.14) gerou uma redução de 4,5 vezes no limite de percolação em relação ao compósito somente com matriz de PS.

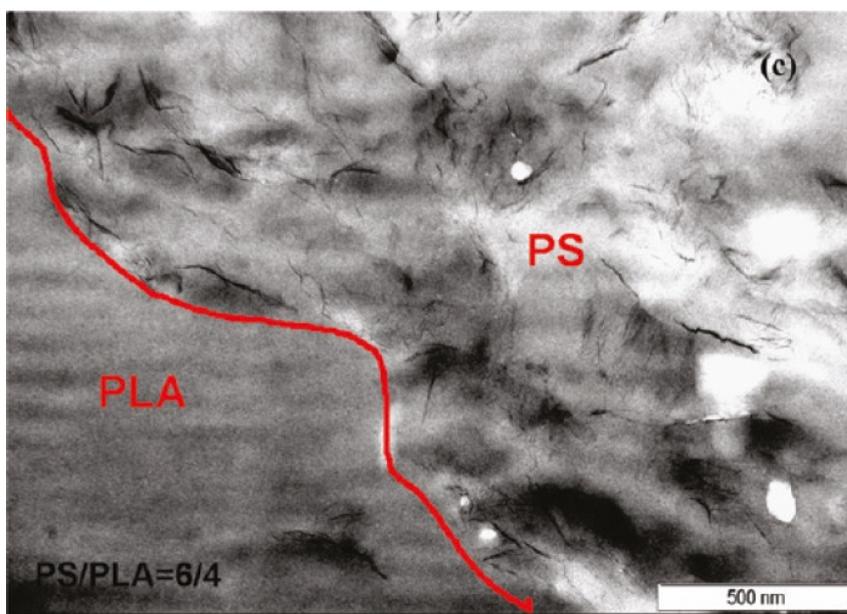


Figura 2.14 - Compósito PS/PLA. Localização seletiva do grafeno [101].

Wang et al. [102] preparou compósito de negro de fumo (NF) com a blenda PLA/PBS (40/60 volume) o qual apresentou limite de percolação elétrica em torno de 1,5% em massa, com redução de resistividade de 10^{16} para 10^{11} ($\Omega\cdot\text{cm}$). Para a mesma concentração de 1,5 %m, a localização seletiva do NF na fase de PBS da blenda (Figura 2.15) gerou uma redução de 4 a 5 ordens na resistividade elétrica em relação aos compósitos só com PLA ou PBS.

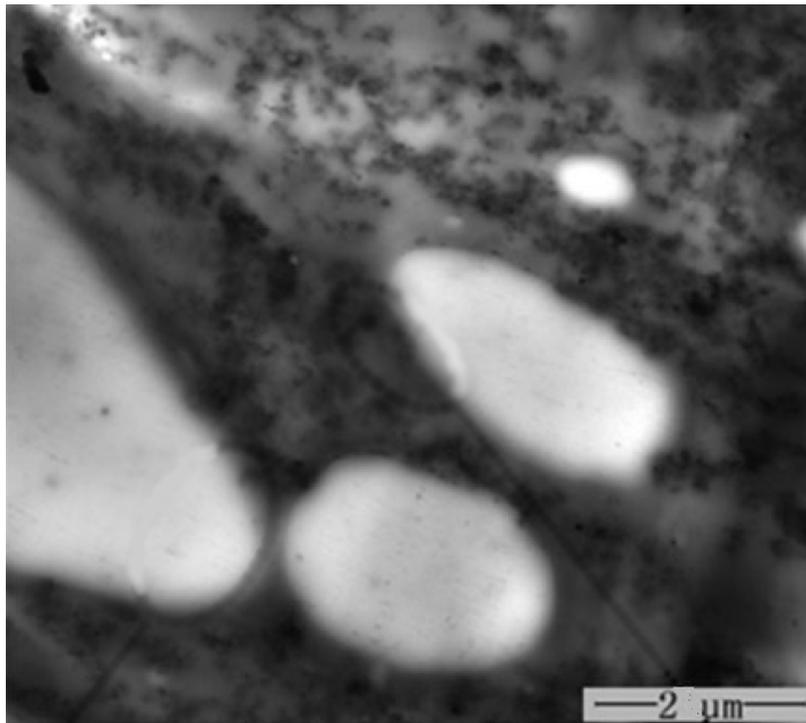


Figura 2.15 - Compósito PBS/PLA/NF. PLA (fase clara), PBS (fase cinza) e NF (fase escura) [102]

2.6.3 Propriedades elétricas em nanocompósitos com PLA

Conforme Tabela 2.2, foi observado que os menores limites de percolação elétrica e/ou redução de resistividade em matrizes de PLA ocorreram com as cargas à base de carbono de maior razão de aspecto (nGE, hOG, sOG, NTCPU, NTCPM). Em comparação, o NF apresenta reduções de mesma magnitude, devido à sua grande área superficial, porém em teores

maiores. Os grafites nPG e nGE apresentaram φ_c e reduções intermediários. Os trabalhos de Wang et al e Qi et al, mostraram que os efeitos de localização seletiva e dupla percolação são capazes de reduzir drasticamente os valores de φ_c e/ou ρ_c , ao se utilizar a blenda ao invés do polímero puro. Por conta desses escassos, porém excelentes resultados na blenda PLA/PBS, o estudo da influência das condições de processamento se faz necessário.

Tabela 2.2 - Compilação dos limites de percolação elétrica (φ_c) e respectivas resistividade volumétricas da matriz (ρ_m) e compósito (ρ_c), conforme o tipo de grafite (* Nanotubos de carbono e negro de fumo).

Autores (Ano) [Referência]	Grafite Tipo	Matriz	φ_c (% massa)	ρ_m ($\Omega \cdot \text{cm}$)	ρ_c ($\Omega \cdot \text{cm}$)
Kalaitzidou et al (2011) [46]	nPG	PLA	10 a 15	10^9	10^5
Jeong et al (2010) [37]	nGE	PLA	3 a 5	10^{16}	10^7
Hua et al (2010) [40]	hOG	PLA	$\approx 1,5$	-	10^{10}
Shen et al (2012) [41]	sOG	PLA	2,5-3,5	10^{14}	10^5
Tsuji et al (2007) [19]	NTCPU*	PLA	0,5	10^{13}	10^2
Antar et al (2012) [38]	NTCPM*	PLA	0,5 a 1	10^{13}	10^2
Yoon et al (2009) [20]	NTCPM*	PLA	0,5 a 1	10^{13}	10^2
Yoon et al (2010) [21]	NTCPM*	PLA	0,5 a 1	10^{13}	10^2
Villmow et al (2008) [22]	NTCPM*	PLA	0,5 a 1	10^{13}	10^2
Tsuji et al (2007) [19]	NF*	PLA	5 a 7	10^6	10^2
Yu et al. (2008) [56]	NF*	PLA	2 a 3	10^9	10^2
Wang et al. (2012) [102]	NF*	PLA	1,5	10^{15}	10^{15}
Wang et al. (2012) [102]	NF*	PBS	1,5	10^{16}	10^{16}
Wang et al. (2012) [102]	NF*	PBS/PLA	1,5	10^{16}	10^{11}
Qi et al. (2011) [101]	nFG	PS	4,5	10^{17}	10^7
Qi et al. (2011) [101]	nFG	PS/PLA	1	10^{17}	10^8

3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 Materiais

3.1.1 Poli(ácido láctico) (PLA) e blenda com Poli(butileno succinato) (PBS)

Foram utilizadas as matrizes biodegradáveis de PLA (C 301) e a blenda com PLA/PBS (RF100), proporção em massa 70/30, ambas comercializadas pela empresa Biomater (São Paulo - SP, Brasil).

3.1.2 Nano Grafite Expandido (nGE)

O grafite expandido utilizado nesse trabalho é produzido em escala semi-industrial pela empresa Nacional de Grafite LTDA., com tamanho médio de lamela por volta de 11 μm , teor de carbono de 99,5 % e densidade Scott de 0,62 g/in^3 .

3.2 Metodologia de produção dos nanocompósitos

Foram preparados nanocompósitos dos pós de PLA e da blenda PLA/PBS com o pó de nGE. Para as matrizes de PLA/PBS, as formulações em peso foram de 0, 1, 3, 5, 10, 15% de nGE, enquanto que para a matriz de PLA, as formulações foram de 0, 3 e 5%.

A sequência das quatro rotas de preparação dos nanocompósitos e suas amostras/corpos de prova obtidos após prensagem do pó (P), após extrusão e compressão (E), após extrusão e injeção (I) e após extrusão, injeção e compressão (C) estão apresentadas conforme fluxograma da Figura 3.1.

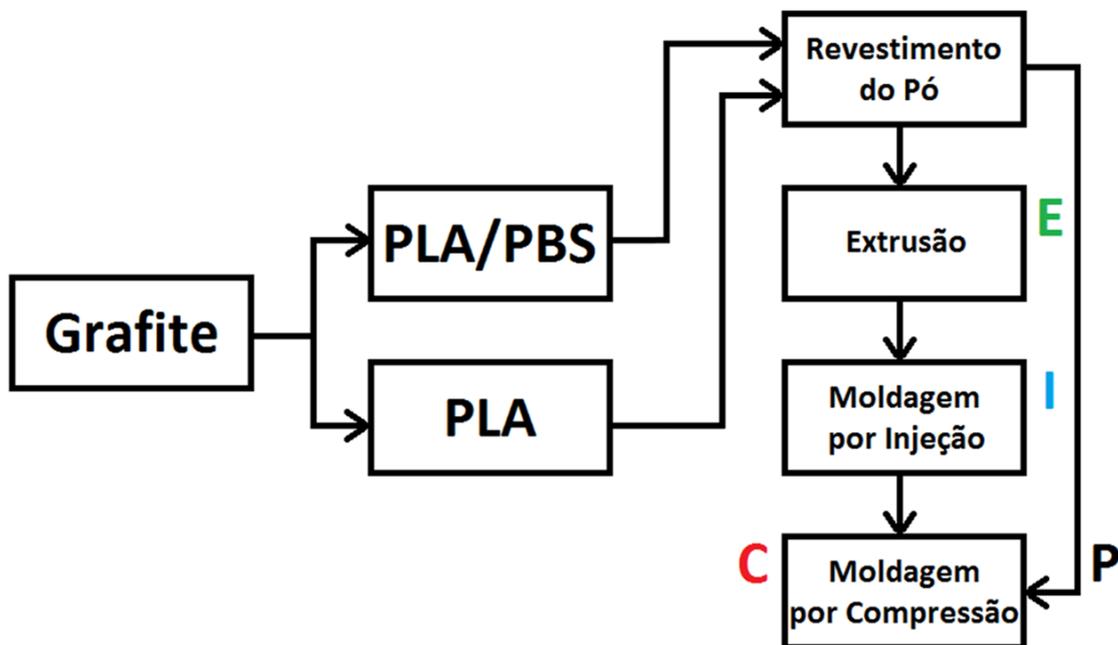


Figura 3.1 - Rotas de preparação dos nanocompósitos e seus corpos-de-prova.

3.2.1 Revestimento do polímero em pó com nGE

O revestimento dos pó das matrizes biodegradáveis com o pó de grafite foi realizado através de uma pré mistura manual em saco plástico, procurando-se obter a melhor homogeneidade possível. Ao final do processo, obteve-se um pó do polímero revestido com nanolamelas de nGE.

3.2.2 Extrusão

Os pós revestidos foram processados em extrusora dupla rosca laboratorial (diâmetro de 19mm e L/D de 25) da marca B&P Process and Systems, modelo MP19 - TC, e os espaguetes granulados com o uso de peletizador. Os parâmetros utilizados foram 80 rpm, vazão 1kg/h e perfil de temperatura de 180-190-200-200-190°C (da alimentação até a matriz).

3.2.3 Moldagem por injeção

O processo de moldagem por injeção foi utilizado para a confecção de corpos de prova dos compósitos produzidos por extrusão.

A moldagem por injeção de corpos de prova para ensaios de tração e resistividade elétrica foi realizada em injetora Arburg Allrounder 270 V, com força de fechamento de 300kN e diâmetro de rosca de 25 mm. Uma unidade de resfriamento e aquecimento do molde HB W 140, da HB Therm. Os parâmetros utilizados foram: pressões de injeção e recalque de 800 e 500 bar, respectivamente; velocidade injeção de 25 cm³/s; tempo de recalque e resfriamento de 30 e 60s, respectivamente; contra-pressão de 14 bar; rotação de 6m/min; temperatura do molde de 30°C e perfil de temperatura 165-195-205-215-220°C (da alimentação até a matriz).

3.2.4 Moldagem por compressão

A confecção de corpos de prova para as medidas reológicas e de resistividade elétrica dos compósitos foi realizada por moldagem por compressão dos pós revestidos e corpos de prova injetados e cortados em pequenos pedaços. A prensa hidráulica (Marconi, M.A. 098/AR15). Foi utilizada a temperatura de 190°C, na qual o material permaneceu fundido por 2 minutos, seguindo-se o resfriamento até 40° C com o acionamento de canais de resfriamento do molde com água.

3.3 Ensaio de Caracterização

3.3.1 Reometria Rotacional

A blenda PLA/PBS moldada por compressão e seus respectivos nanocompósitos foram caracterizados reologicamente, buscando-se avaliar as interações entre a matriz e a nanocarga, bem como seus estados de dispersão e a formação (ou não) de redes percoladas. Para tal foi utilizado um reômetro de deformação controlada ARES, da Rheometric Scientific, utilizando-se geometria de placas paralelas, com diâmetro de placas de 25mm, distância entre placas de 1mm, a 180°C, sob atmosfera inerte de nitrogênio.

Os ensaios em regime dinâmico de cisalhamento forneceram os módulos de armazenamento (G'), de perda (G'') e a viscosidade complexa (η^*) em função da frequência angular de oscilação (ω , entre 0,01 e 100 rad/s). Todos os ensaios foram realizados aplicando-se uma amplitude de deformação dentro do regime viscoelástico linear.

3.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O comportamento de fusão e o índice de cristalinidade (X_c) do PLA, PLA/PBS e seus respectivos nanocompósitos foram determinados pela técnica de DSC utilizando um equipamento da TA Instruments, modelo Q2000, com atmosfera de nitrogênio, em fluxo constante de 50 ml/min. As taxas de aquecimento e resfriamento empregadas foram de 10°C/min, na faixa de temperatura entre 25 e 190°C. X_c foi obtido através da Equação 3.1:

$$X_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f^0} \times 100\% \quad (3.1)$$

onde ΔH_f é entalpia de fusão da amostra, ΔH_c é entalpia de cristalização a frio ocorrida durante aquecimento e ΔH_f^0 é a entalpia teórica para o polímero 100% cristalino. O X_c das amostras moldadas por compressão (C) foi calculado tanto no 1º como no 2º aquecimento, pois as propriedades elétricas poderiam ser dependentes do nível de cristalinidade.

3.3.3 Microscopia Ótica de Luz Polarizada (MOLP)

Com intuito de correlacionar a morfologia dos compósitos de PLA e PLA/PBS com nGE com as propriedades elétricas, térmicas, mecânicas e método de processamento foram obtidas amostras em micrótomo (MICROM, HM360) com espessura de 10µm a uma velocidade de corte de 5mm/min.

Estas amostras foram analisadas em microscópio ótico de luz polarizada (Leica,DMRXP) com câmera acoplada (ZEISS,AxioCam ERc5s). As imagens foram obtidas pelo software AxioVision Rel. 4.8, utilizando-se aumentos de 25 a 200x.

Para avaliação das mudanças de morfologia das fases do PLA, da blenda e dos compósitos através das respectivas transições térmicas foi utilizada uma mesa de aquecimento (Linkam, CSS450), com janela de vidro acoplada ao sistema ótico do microscópio. As taxas de aquecimento e resfriamento foram equivalentes às usadas no ensaio de DSC.

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O nGE e seus compósitos com as matrizes de PLA e PLA/PBS foram avaliados através de MEV utilizando-se um microscópio Magellan - FEI Magellan 400 L, operado a 5kV. As amostras foram fixadas em um porta amostra com fita de carbono e, em seguida, recobertas com uma fina camada de ouro.

3.3.5 Propriedades de Tração

Os ensaios de tração das amostras moldadas por injeção foram realizados em uma Máquina Universal Instrumentada de Ensaio Instron, modelo 5569, com uma célula de carga de 50 KN (capacidade de carregamento máxima da máquina), acoplada a um computador contendo o software Merlin série IX, de acordo com a ASTM D 638. As propriedades apresentadas foram de tensão e deformação no escoamento (σ_e , ϵ_e) e ruptura (σ_r , ϵ_r), além do módulo elástico medido na faixa de deformação de 0,05 à 0,25 % com auxílio de um extensômetro, sob velocidade de 5mm/min.

3.3.6 Propriedades Elétricas

A resistividade volumétrica das amostras foi determinada conforme a norma ASTM D257 - “Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials”, utilizando-se fonte de corrente contínua e 3 metodologias com equipamentos diferentes e células de medida com dois eletrodos ou duas pontas:

2A) Tensão de 1V em resistômetro High Resistance Meter (Hewlett-Packard, 4339B) com célula de resistividade (Hewlett-Packard, 16008B - Área eletrodos: 19,6 cm²), sem revestimento de tinta condutora (eletrodo).

2B) Tensão de 1V em eletrômetro (Keithley, 6517-B) e célula de medida com eletrodos de 4.9 cm². Nesse método, a superfície (inferior e superior) das amostras foi revestida com tinta condutora de grafite (eletrodo).

2C) Varredura de tensões entre 0,01 e 100 V em fonte de tensão estabilizada (Keithley, 237) e célula de medida com eletrodos de 0,4 cm². Nesse método, a superfície (inferior e superior) das amostras foi revestida com tinta condutora de prata (eletrodo). Para efeito comparativo com os métodos 2A e 2B, os resultados foram considerados em tensão de 1V.

O ensaio resume-se em aplicar uma determinada tensão (Volts) por um determinado tempo (s) e medir a resposta do material que é a corrente (A). A partir desses dados, foi possível se obter a resistência (Ω) do corpo de prova da amostra. Na sequência, a resistividade volumétrica “ ρ ” ($\Omega \cdot \text{cm}$) dos compósitos foi obtida através da Equação 3.2, com as medidas de resistência “R” (Ohm), espessura “l” (cm) e área da seção transversal “A” (cm²).

$$\rho = R \times \frac{A}{l} \quad (3.2)$$

3.3.7 Mapeamento das amostras e caracterizações realizadas

Devido ao grande número de amostras e caracterizações realizadas no presente trabalho, a Tabela 3.1 apresenta a relação de todas as amostras processadas conforme o tipo de processamento:

P - Placa de pó revestido com nGE moldada por compressão.

E - Pellets de pó revestido com nGE extrudado.

I - Corpos de prova de tração dos pellets moldados por injeção.

C – Placa de corpos de prova (picotados) moldados por compressão.

No caso da caracterização elétrica, as amostras P, I e C foram caracterizadas conforme os métodos 2A, 2B e 2C, respectivamente.

Tabela 3.1 - Relação de amostras preparadas e suas respectivas caracterizações.

Caracterizações	% em peso de nGE					
	0	1	3	5	10	15
BLENDA	0	1	3	5	10	15
Reológica	C	C	C	C	C	C
DSC	C	C	E I C	C	-	-
MOLP	P C	P C	P E I C	P C	C	C
MEV	I C	I C	I C	I C	-	-
Mecânica	I	I	I	I	I	I
Elétrica	P I C	P I C	P I C	P I C	C	C
PLA	0	-	3	5	-	-
DSC	C	-	C	C	-	-
MOLP	C	-	C	C	-	-
MEV	C	-	-	C	-	-
Elétrica	C	-	C	C	-	-

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Propriedades Reológicas

A Figura 4.1 apresenta as curvas de viscosidade complexa (η^*), módulos de armazenamento (G') e perda (G'') em função da frequência dos compósitos da blenda PLA/PBS (70/30) moldados por compressão (C). As mesmas foram obtidas por reometria rotacional de placas paralelas em regime dinâmico à 190°C, iniciando-se das mais altas para as mais baixas frequências. Os desvios das curvas de η^* e G' em menores frequências, principalmente para as amostras com 1 e 3% de nGE indicaram um possível efeito degradante e/ou lubrificante do grafite durante o tempo de ensaio, o qual pode ter desviado o ensaio do regime de viscosidade linear. Com o aumento do teor de nGE é possível observar um aumento da η^* em baixas frequências (Figura 4.1), demonstrando a mudança de comportamento do material fundido de fluido Newtoniano para de Bingham (pseudo-sólido). Na Figura 4.2 mostra-se G' , à 1 rad/s, em função da % de nGE das mesmas amostras, em que foi possível observar um drástico aumento no valor de G' em 10% em massa de nGE. Apesar de a literatura salientar o contrário [33], tal circunstância indicou que o limite de percolação reológica foi alcançado e se mostrou superior ao limite de percolação elétrico, como pode ser visto na seção 4.5.

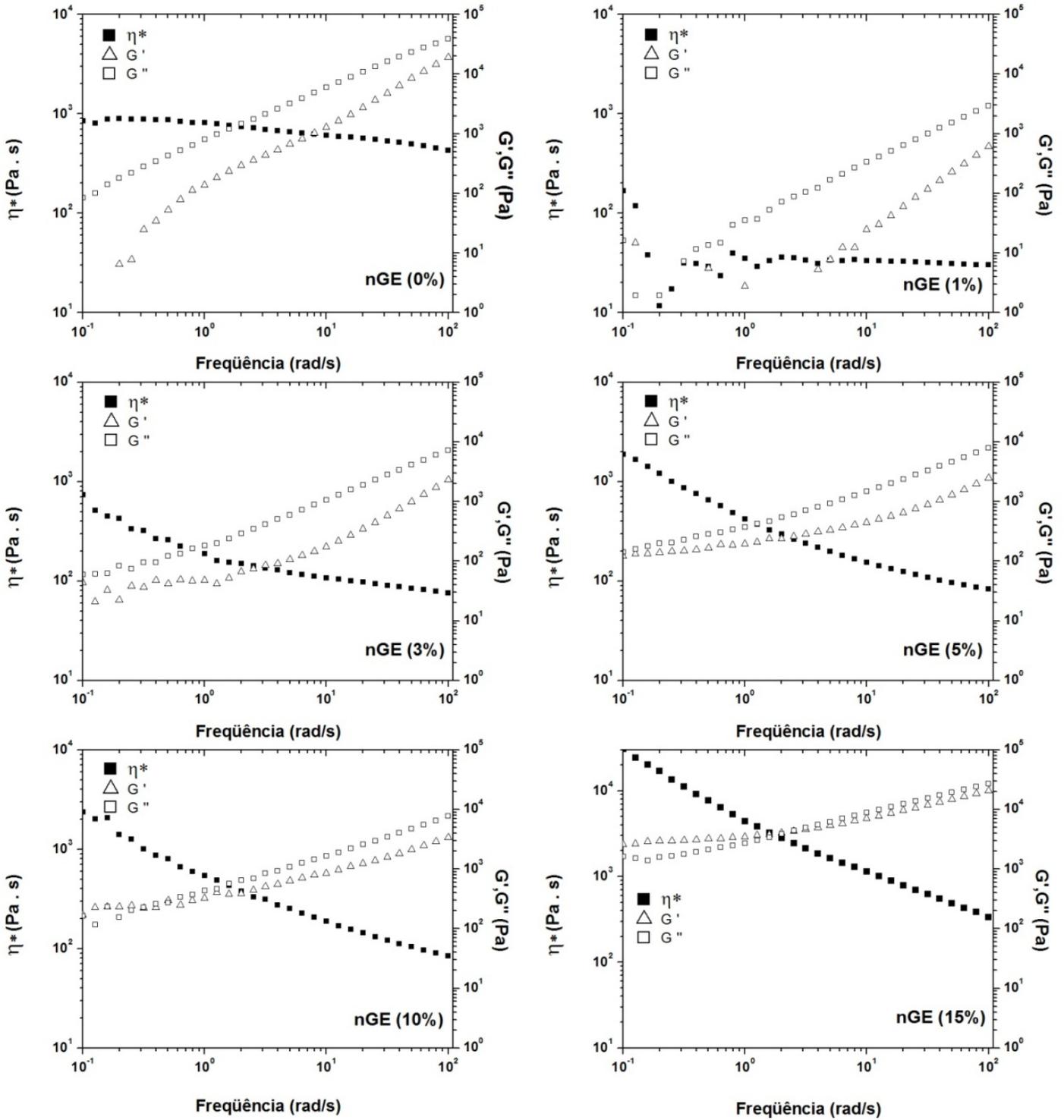


Figura 4.1 - Curvas de viscosidade complexa (η^*), módulos de armazenamento (G') e perda (G'') das amostras dos compósitos da blenda PLA/PBS (70/30) moldados por compressão (C) em função da frequência, obtidos por reometria rotacional de placas paralelas em regime dinâmico.

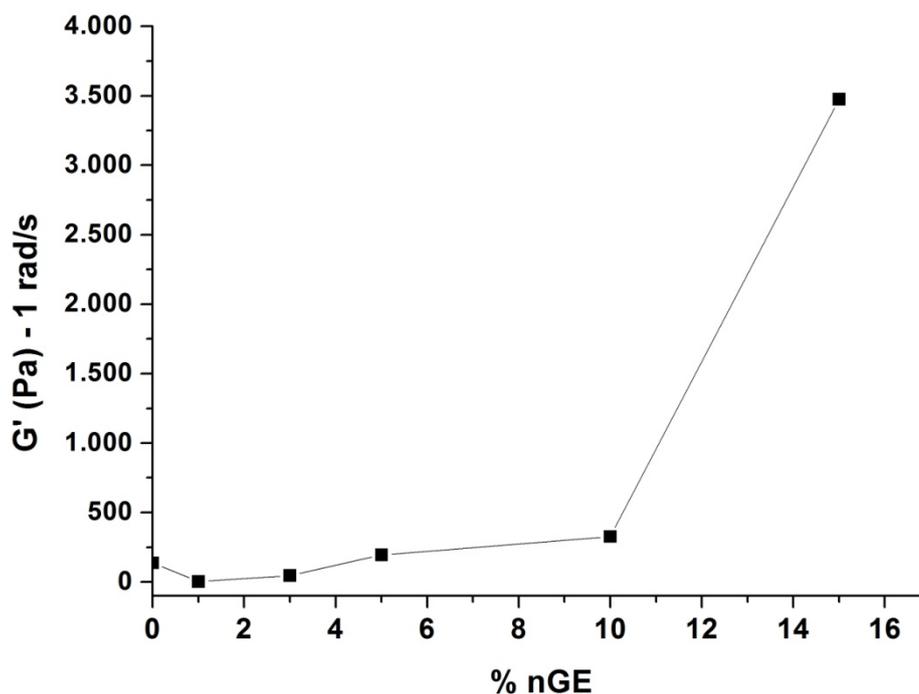


Figura 4.2 - Curvas de módulo de armazenamento (G' - 1 rad/s) em função da %nGE.

4.2 Caracterização por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os resultados das análises de DSC estão apresentados nos termogramas da Figura 4.3 e Tabela 4.1 (Taxas de aquecimento e resfriamento - 10° C/min). Apesar das análises terem sido feitas em baixas temperaturas, não foi possível detectar a T_g do PBS (- 32 °C).

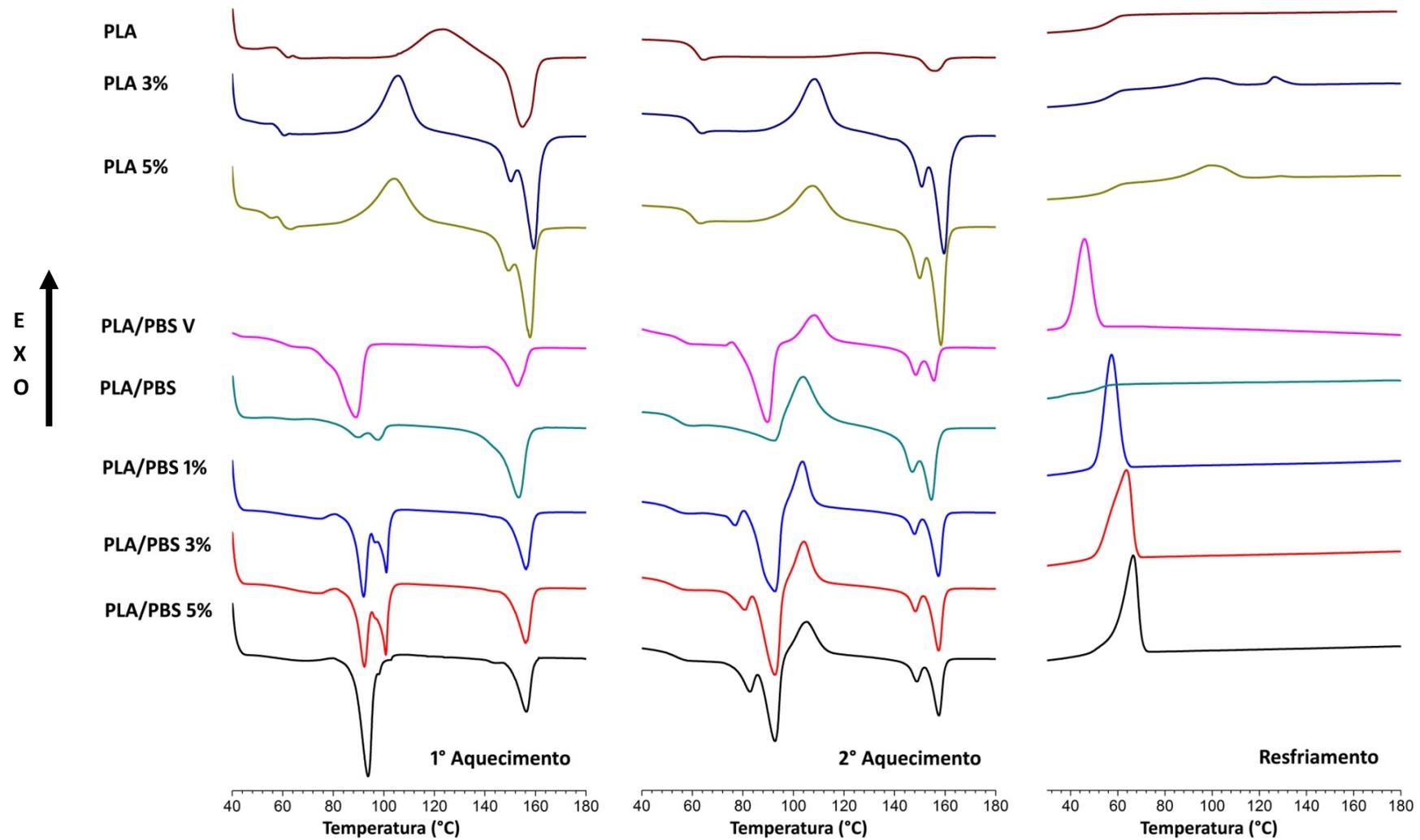


Figura 4.3 - Termogramas de DSC das amostras moldadas por compressão (C) de PLA e PLA/PBS (70/30) (V = virgem).

Tabela 4.1 - Propriedades térmicas matrizes e compósitos moldados por compressão (C). (1º Aquec.(1A), 2º Aquec. (2A) e Resf. (R). - 10 ° C/min - ΔH_f^0 PLA = 93,7 (J/g) / ΔH_f^0 PBS = 110,3 (J/g) [70,71]).

		PLA								PBS							
		Tg	Tc	Tcc	ΔHc	Tm1	Tm2	ΔHf	Xc			Tc	ΔHc	Tm1	Tm2	ΔHf	Xc
PLA	1A	-	-	123,5	18,3	-	154,8	20,5	2,3%	1A	-	-	-	-	-	-	-
	2A	62,2	-	131,9	3,2	-	155,5	3,0	0,0%	2A	-	-	-	-	-	-	-
	R	-	-	-	-	-	-	-	-	R	-	-	-	-	-	-	-
PLA 3%	1A	59,4	-	105,8	25,9	150,8	159,3	32,6	7,2%	1A	-	-	-	-	-	-	-
	2A	61,1	-	108,1	20,9	150,6	159,6	33,1	12,9%	2A	-	-	-	-	-	-	-
	R	58,2	126,3	97,4	2,9	-	-	-	-	R	-	-	-	-	-	-	-
PLA 5%	1A	53,3	-	104,3	25,5	149,2	157,8	31,6	6,5%	1A	-	-	-	-	-	-	-
	2A	60,4	-	107,8	17,2	149,9	158,4	32,0	15,8%	2A	-	-	-	-	-	-	-
	R	58,5	128,6	99,5	6,3	-	-	-	-	R	-	-	-	-	-	-	-
PLA/PBS V	1A	-	-	-	-	-	152,9	10,8	11,5%	1A	-	-	-	88,9	27,1	81,9%	-
	2A	57,3	-	108,4	10,7	148,0	155,6	11,9	1,3%	2A	-	-	-	89,7	24,9	-	-
	R	-	-	-	-	-	-	-	-	R	45,8	25,1	-	-	-	-	-
PLA/PBS	1A	60,7	-	-	-	-	153,3	22,7	34,6%	1A	-	-	89,8	97,5	7,3	22,1%	-
	2A	54,6	-	104,0	19,5	147,0	154,5	22,6	4,8%	2A	-	-	-	92,5	4,8	-	-
	R	52,1	-	-	-	-	-	-	-	R	-	-	-	-	-	-	-
PLA/PBS 1%	1A	-	-	-	-	-	156,3	12,5	19,0%	1A	-	-	92,0	101,2	22,0	66,4%	-
	2A	52,4	-	103,5	12,3	148,1	157,4	13,8	2,3%	2A	-	-	77,0	92,6	22,1	-	-
	R	-	-	-	-	-	-	-	-	R	57,3	25,3	-	-	-	-	-
PLA/PBS 3%	1A	-	-	-	-	-	156,1	11,8	17,9%	1A	-	-	92,3	100,5	21,8	65,7%	-
	2A	53,0	-	104,2	12,8	147,7	157,5	12,6	0,0%	2A	-	-	80,9	92,8	22,1	-	-
	R	-	-	-	-	-	-	-	-	R	63,7	25,9	-	-	-	-	-
PLA/PBS 5%	1A	-	-	-	-	-	156,4	11,3	17,3%	1A	-	-	-	93,7	22,5	67,9%	-
	2A	53,8	-	105,3	11,9	148,4	157,5	12,0	18,3%	2A	-	-	82,7	92,8	21,2	-	-
	R	-	-	-	-	-	-	-	-	R	66,5	24,2	-	-	-	-	-
PLA/PBS 3% (E)	1A	-	-	-	-	-	155,0	10,7	16,3%	1A	-	-	-	92,5	26,6	80,3%	-
PLA/PBS 3% (I)	1A	-	-	100,6	6,6	-	156,4	12,2	8,5%	1A	-	-	-	91,9	21,4	-	-

A curva de fusão da blenda PLA/PBS (C) apresentou dois picos de fusão distintos, já que cada polímero fundiu na temperatura respectiva do componente puro [70,71], com um intervalo de aproximadamente 60°C. Apesar desse comportamento, a redução da T_g do PLA em 6°C e não ocorrer co-cristalização nesse sistema [70,71], foram observados picos duplos de fusão em ambos componentes. Tal fato se deve a formação de cristalitos com tamanhos e T_m relativamente diferentes durante a cristalização primária (a partir do fundido) e secundária (a frio) [42].

Comparando-se as curvas do 2º aquecimento de PLA (C) e PLA/PBS (C) foi possível observar o efeito nucleante do PBS no PLA, pois tanto a entalpia de fusão como de cristalização a frio do PLA foram superiores na blenda [69–71].

Após o ciclo de processamentos, detalhado na seção 3.2, o PBS das amostras de PLA/PBS (C) não foi capaz de alcançar o mesmo nível de cristalinidade observado na blenda virgem. O não surgimento do pico de cristalização durante o resfriamento da amostra e a baixa entalpia de fusão referente ao PBS [70,71], no 1º e 2º aquecimento, mostraram uma possível degradação do material.

Nos nanocompósitos, o grafite também apresentou efeito nucleante nas amostras de PLA (C) e PLA/PBS (C). No primeiro caso, é possível observar pequenos picos de cristalização do PLA durante o resfriamento e maiores entalpias de cristalização a frio e fusão (1º e 2º aquecimentos) [38]. No segundo caso, o nGE nucleou o processo de cristalização do PBS, que mesmo possivelmente degradado, voltou a apresentar o grau de cristalinidade próximo ao da blenda virgem, com o surgimento do pico de cristalização e maior entalpia de fusão. Outro efeito observado nos compósitos da blenda foi a interferência do nGE no processo de nucleação do PLA pelo PBS, pois ocorreu uma diminuição de 55% nas entalpias de fusão do PLA em relação a amostra pura PLA/PBS (C) [69].

4.3 Análise comparativa das caracterizações por DSC, Microscopia Ótica de Luz Polarizada (MOLP) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 4.4 apresenta um ciclo típico de DSC de uma amostra da blenda com grafite (PLA/PBS 70/30 com 3% de nGE (C)). Na sequência de (a) à (g), as imagens por MOLP (aumento de 25x) apresentam as morfologias de fases, conforme as transições térmicas do PLA e PBS, no 1º aquecimento, resfriamento e 2º aquecimento (Taxas de 10°C/min). Na Fig. 4.4 (a), a fase escura são os caminhos condutivos da rede de percolação estruturada (verificada na seção 4.5) com alta concentração de nGE na matriz da blenda, enquanto a fase lilás possui baixa concentração da carga condutora. Abaixo da T_g do PLA, é possível observar na Fig. 4.4 (a) um padrão de birrefringência um pouco diferente da Fig. 4.4 (b), acima da T_g , pois as cadeias de PLA ganham maior mobilidade. Na Fig. 4.4 (c), acima de 100 °C, já ocorreu a fusão do PBS e retração da material sob aquecimento, porém a rede de percolação do grafite ainda se encontra estruturada e quase intacta. Perante essa situação, pode-se inferir que uma grande fração do nGE se aglomerou preferencialmente no PLA durante a moldagem por compressão (C). Após a fusão do PLA acima de 155 °C, Fig. 4.4 (d), ocorre a desestruturação total da rede, com toda a matriz no estado fundido. A partir de 65° C, Fig. 4.4 (e), ocorreu a nucleação e crescimento dos cristais de PBS com formações esferulíticas (coloridas) dispersas na matriz de PLA (roxo). Ao se iniciar o 2º aquecimento, Fig. 4.4 (f), é possível observar a fase mais clara de PBS aparentemente mais cristalina que a fase de PLA. Já na Fig. 4.4 (g), a fase cristalina de PBS já fundiu e a fase de PLA ficou mais clara, pois sofreu cristalização a frio, acima de 105 °C.

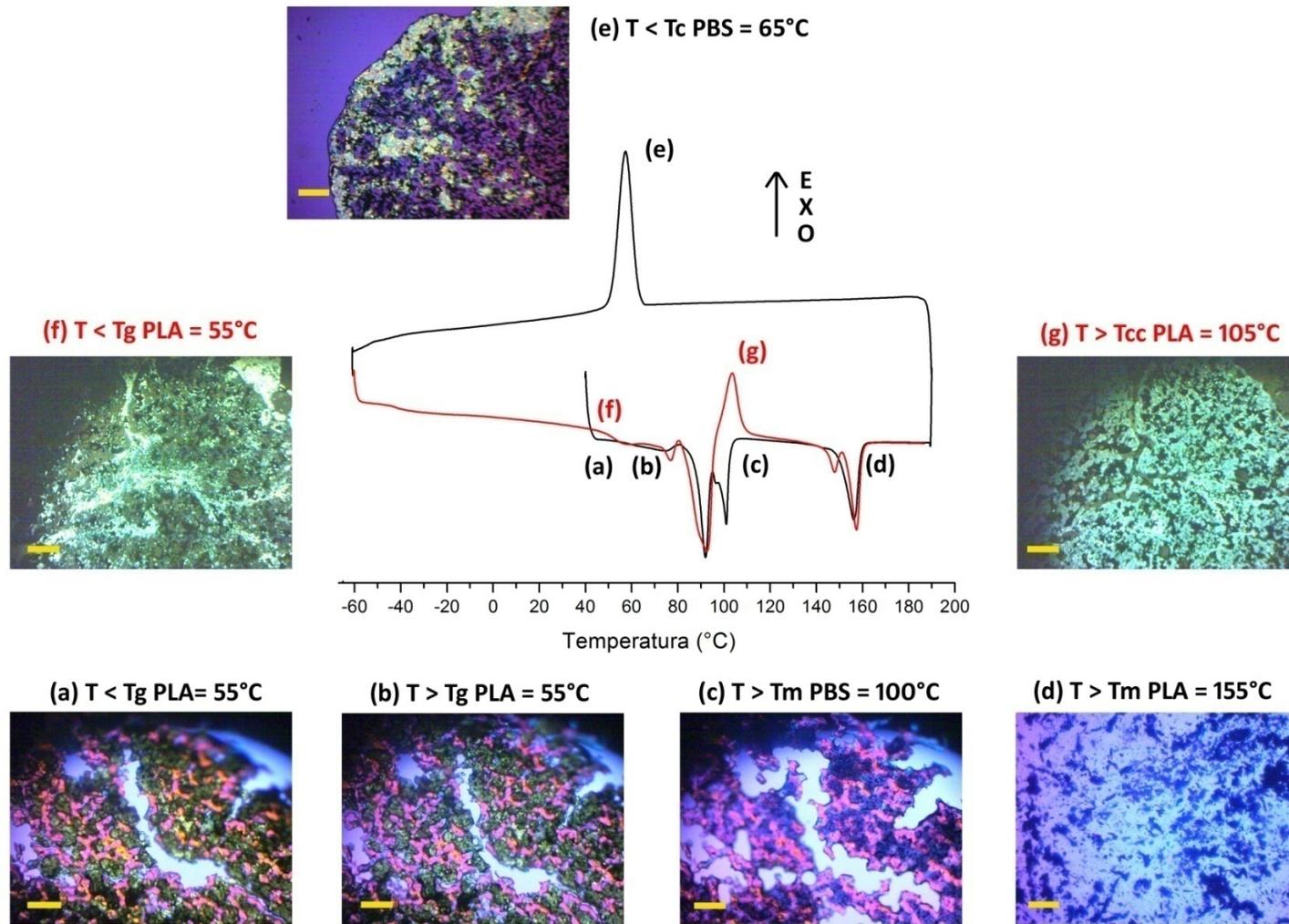


Figura 4.4 - Ciclo de DSC do compósito típico de PLA/PBS 3% m nGE (C) (Taxas de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, escala $300 \mu\text{m}$)

A morfologia com formações esferulíticas das fases de PLA e PBS na blenda virgem pode ser observada na Figura 4.5. A morfologia da blenda após ciclo de processamento, Figura 4.6, confirma uma possível degradação do PBS (confirmada por DSC), pois é possível observar poucos e pequenos esferulitos/cristalitos de PLA (padrão roxo/azul), sem a formação dos cristais de PBS (padrão amarelo/laranja/verde).

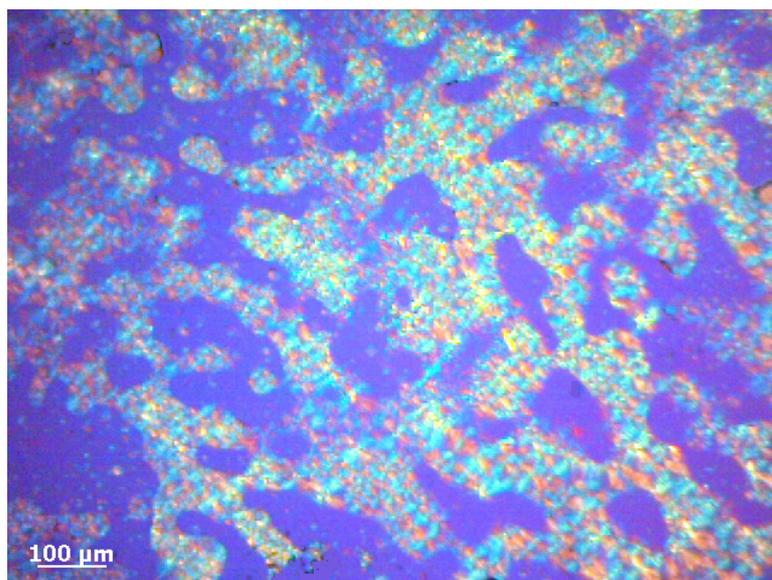


Figura 4.5 - Blenda PLA/PBS virgem (50x MOLP).

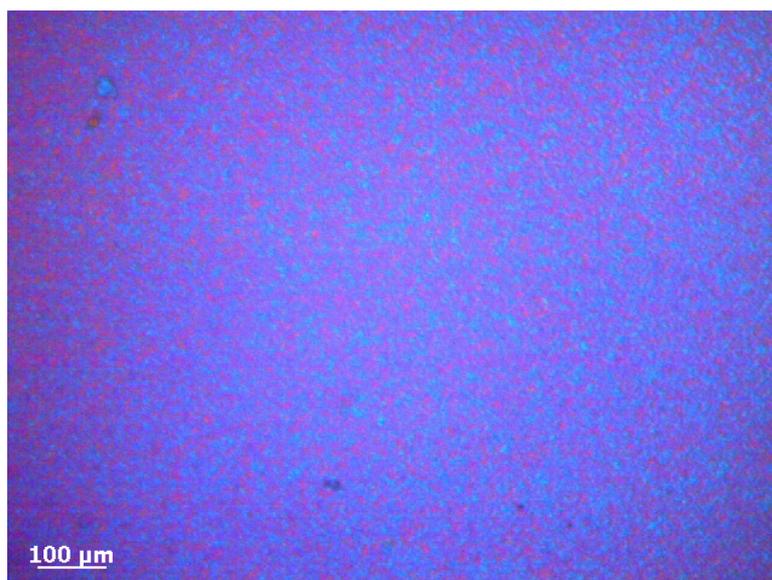


Figura 4.6 - Blenda PLA/PBS processada (C) (50x MOLP).

O tamanho médio das nanopartículas de grafite na blenda está apresentado nas Figuras 4.7 (a) e (b), com diâmetro médio de 11 μm e espessura de 30 a 90 nm.

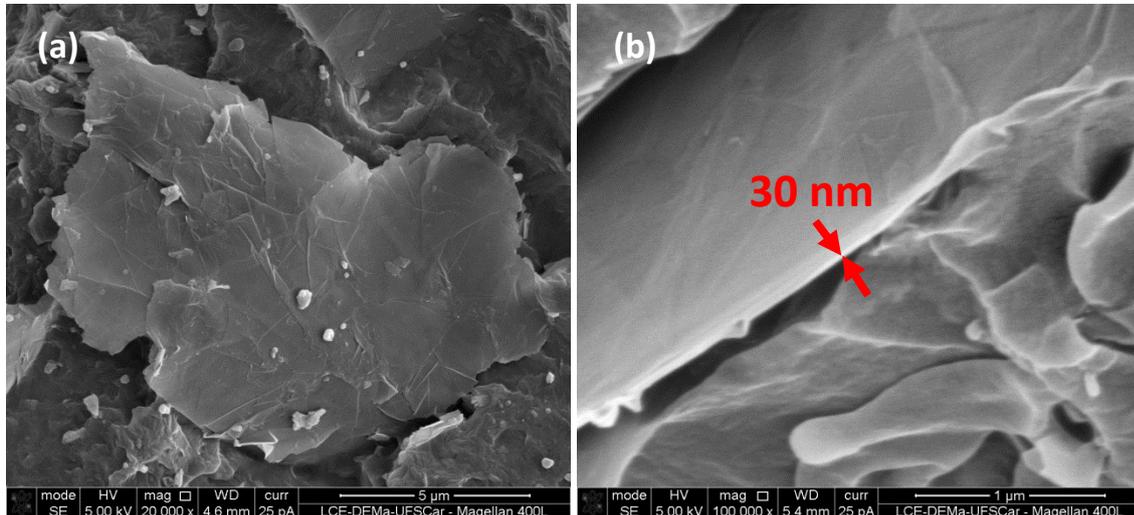


Figura 4.7 - Nanolamelas de grafite na blenda PLA/PBS 70/30 (MEV- a) 20.000x e b) 100.000x).

As Figuras 4.8 e 4.9 apresentam as morfologias dos compósitos moldados por compressão das amostras com mesma fração mássica de grafite, PLA 3% nGE (C) e PLA/PBS 3% nGE (C), respectivamente. A primeira grande diferença entre as morfologias, com respeito à formação da rede de percolação elétrica [76], foi a dispersão mais homogênea da fase de grafite por toda a matriz de PLA (baixa birrefringência/grau de cristalinidade), sem formação aparente da rede. No compósito da blenda, é possível identificar a localização seletiva [80] da fase de grafite preferencialmente aglomerada na fase do PLA [76,84], já confirmada no ciclo DSC/MOLP da Figura 4.4 (c). Na Figura 4.10, essa fase amarelada de PLA rica em nGE (fase escura) gerou uma morfologia co-contínua com a fase semi-cristalina (alta birrefringência/grau de cristalinidade), formada por esferulitos do PBS e PLA.

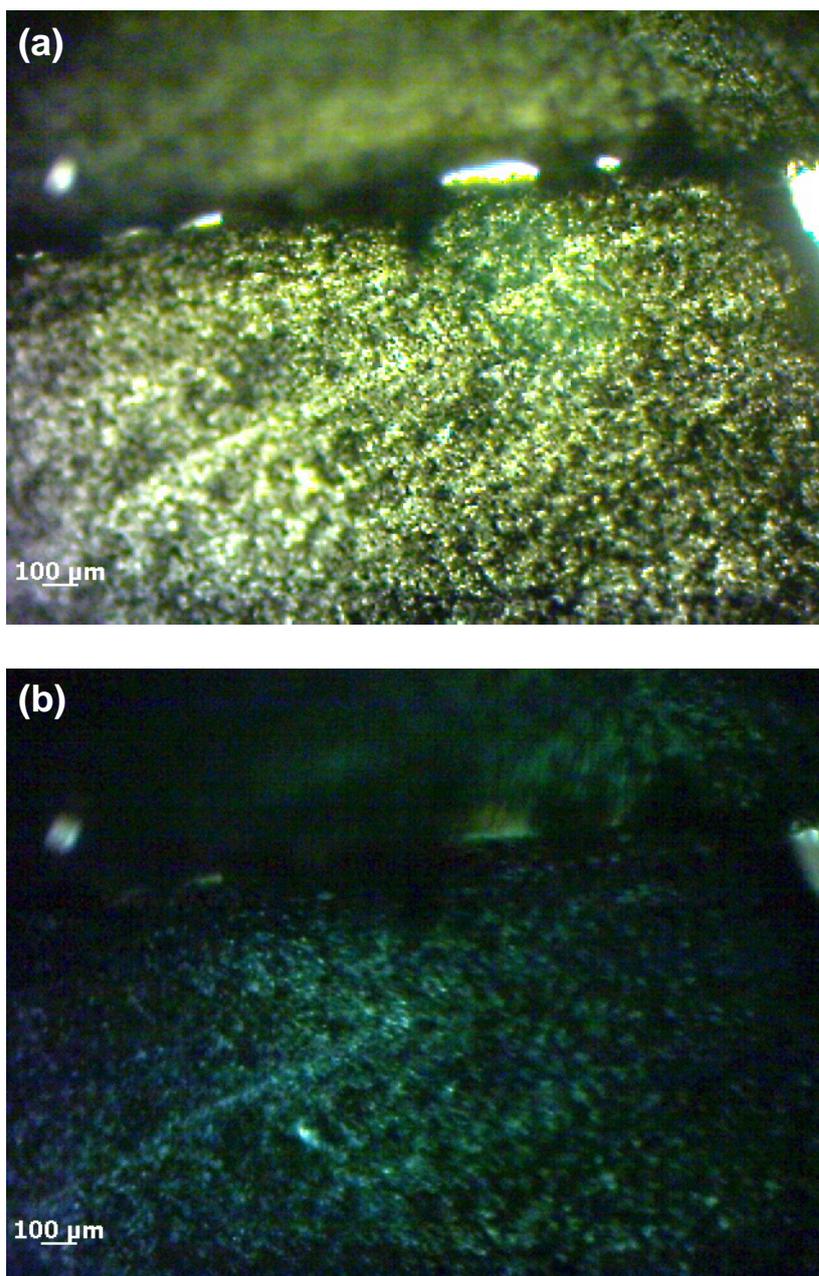


Figura 4.8 - Morfologia amostra PLA 3% C (50x - MOLP - (a) Polarizador, (b) Polarizador mais um comprimento de onda, λ).

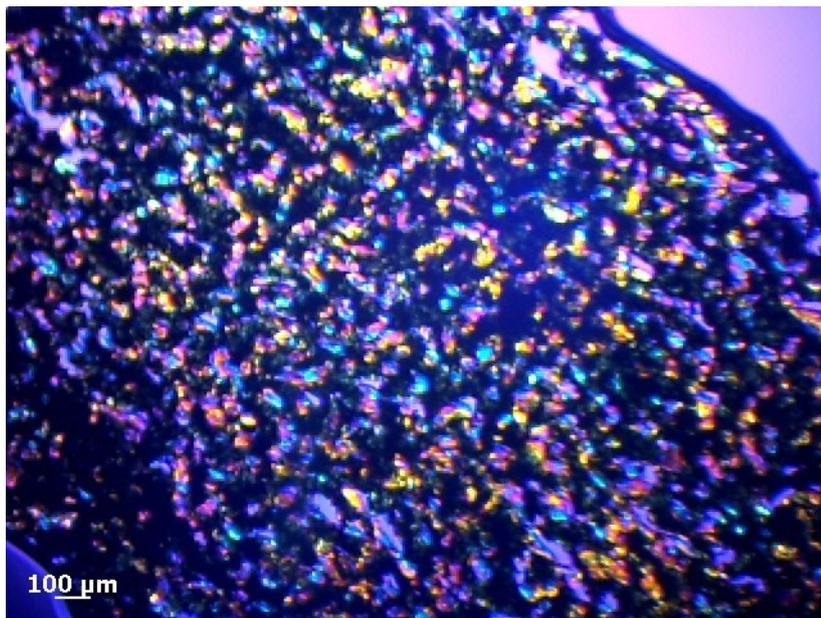


Figura 4.9 - Morfologia amostra PLA/PBS 3% C (50x MOLP).

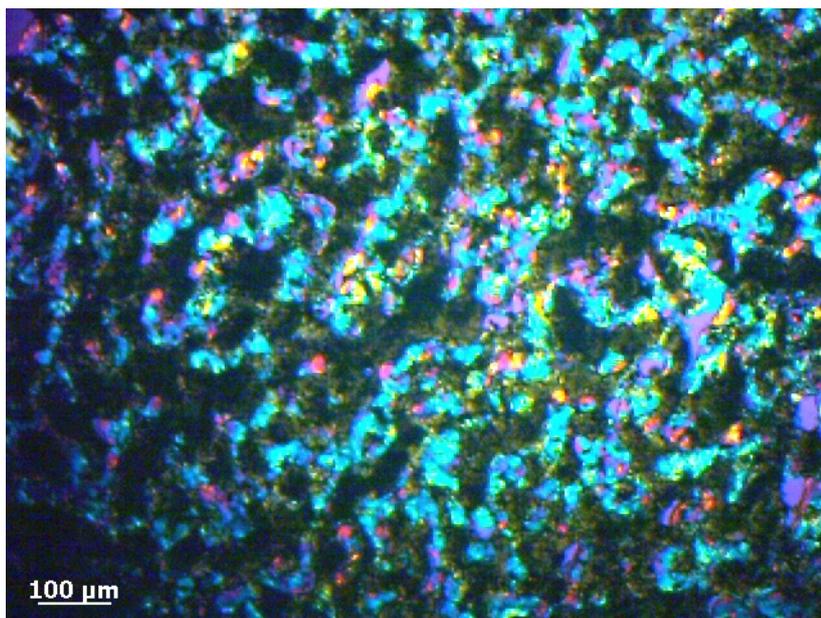


Figura 4.10 - Morfologia amostra PLA/PBS 3% C (100x MOLP).

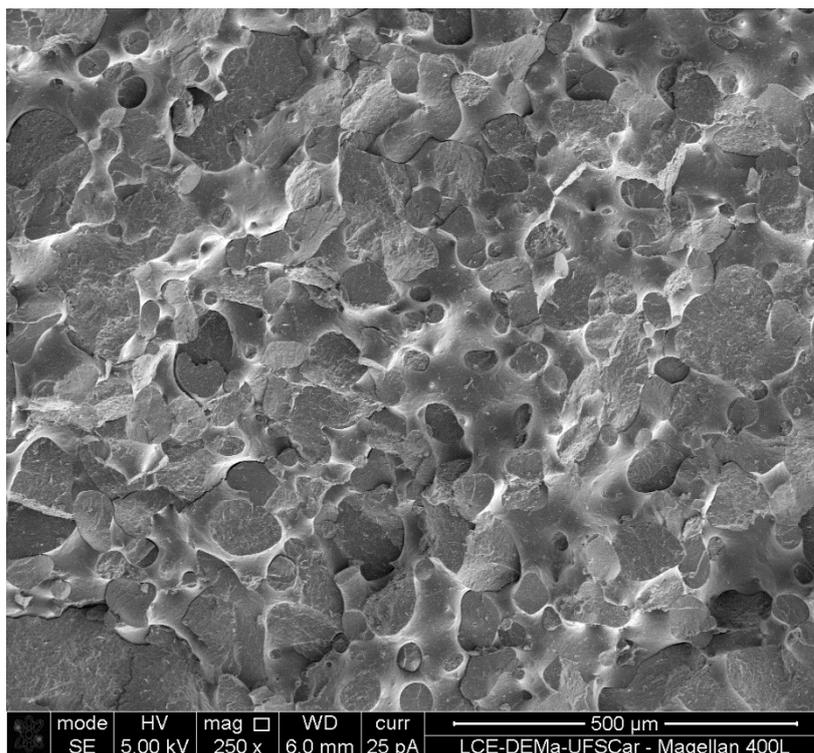


Figura 4.11 - Morfologia amostra PLA/PBS 70/30 1% nGE (C) (MEV).

A morfologia co-contínua típica com empescoçamento das fases, encontrada por MOLP no compósito PLA/PBS/nGE (C), também foi confirmada por MEV (Figura 4.11), onde pode-se observar formações circulares de empescoçamentos crioaturados na confecção da amostra. Essa morfologia é equivalente às morfologias que exibem o fenômeno de percolação dupla ou múltipla [75,80]. Tal situação ocorre quando a fase condutora se encontra seletivamente percolada em uma das fases da blenda ou na interface dos componentes, o que reduz a fração de carga necessária para formar a rede de percolação elétrica, em relação ao compósito com apenas um dos polímeros [75,80] (Seção 4.5). A tendência de localização seletiva do nGE na fase do PLA [80] também foi comprovada através da comparação das micrografias de MEV das amostras PLA/PBS (C) 3%*m* nGE e PLA (C) 5%*m* nGE, Figuras 4.12 e 4.13, respectivamente.

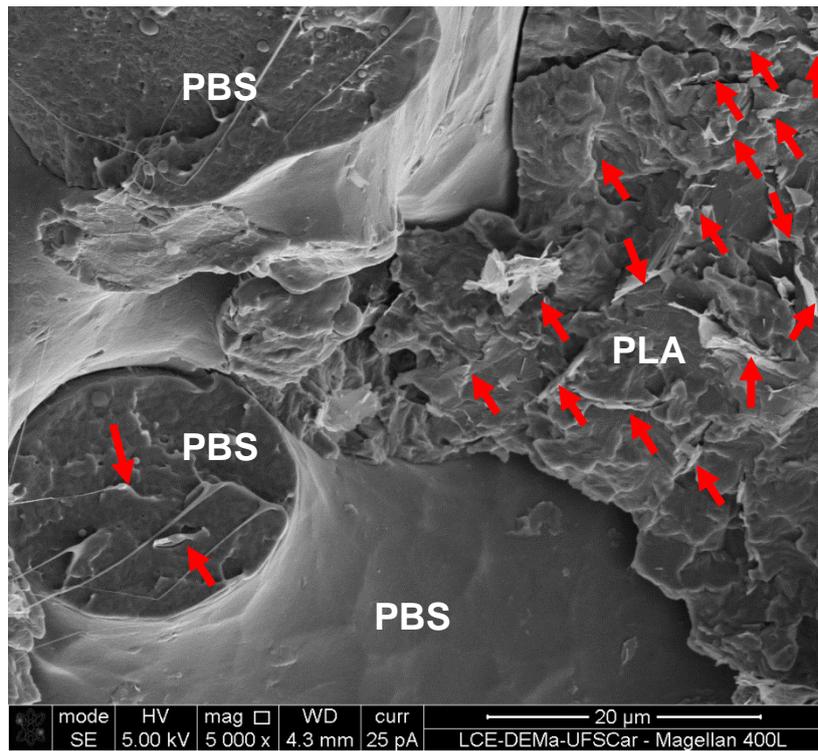


Figura 4.12 - PLA/PBS (C) 3% nGE (MEV).

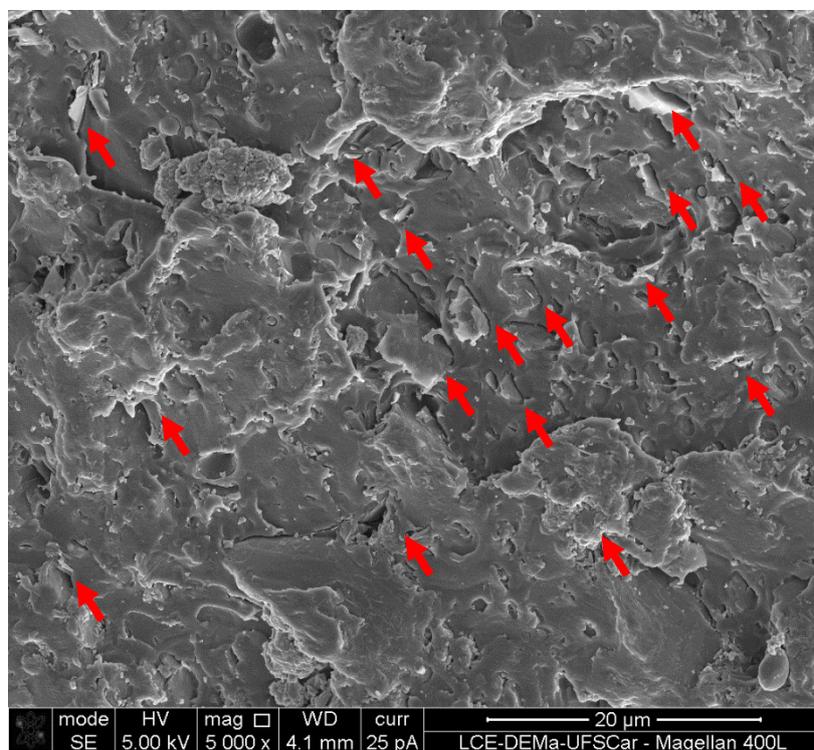


Figura 4.13 - PLA (C) 5% nGE (MEV).

Na Figura 4.12, a fase de grafite (nanolamelas claras - setas) está aglomerada na fase de PLA (cinza escuro com mais setas) e praticamente não se encontra na fase de PBS (cinza claro ou textura mais suave com menos setas). Já na matriz de PLA (Figura 4.13), o nGE está menos aglomerado (setas mais espaçadas entre si), mesmo em uma fração mássica superior. Esse fato também reforça o efeito de dupla percolação [75,80], por conta da aglomeração do nGE na fase PLA da blenda reduzir o limite de percolação elétrica (% nGE) (Seção 4.5).

Outro fenômeno observado foi a mudança de morfologia da blenda na presença do nanografite [81,82]. Na amostra PLA/PBS (C) (Figura 4.14 e 4.15), o PBS está disperso em gotas na matriz de PLA. Já no compósito, amostra PLA/PBS (C) 1%_m nGE (Figura 4.11 e 4.16), o PBS (cinza claro) constituiu uma fase co-continua com o PLA (mais rico em nanolamelas de grafite).

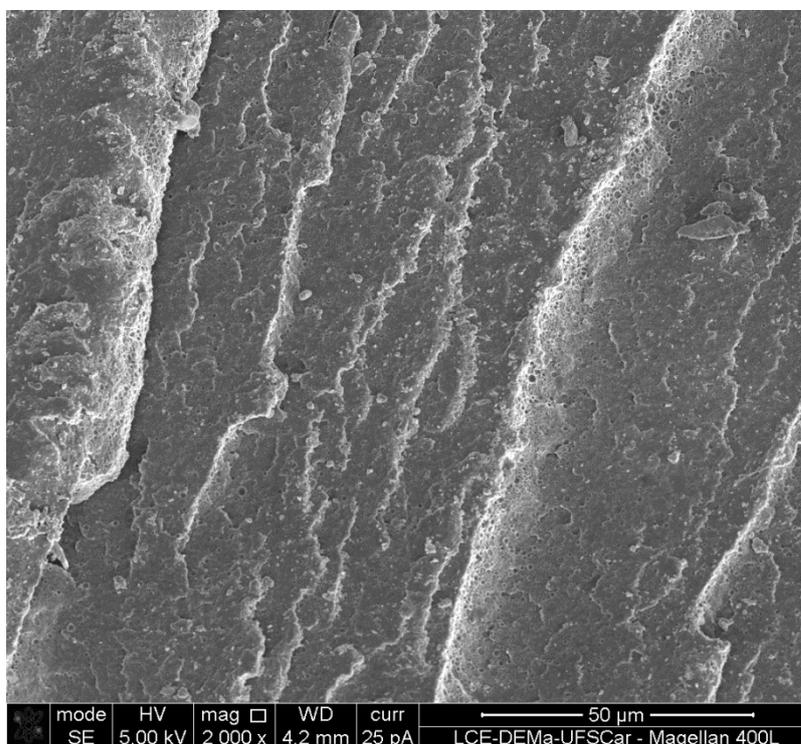


Figura 4.14 - PLA/PBS (C), morfologia da blenda pura com gotas da fase de PBS na matriz de PLA (MEV 2000x).

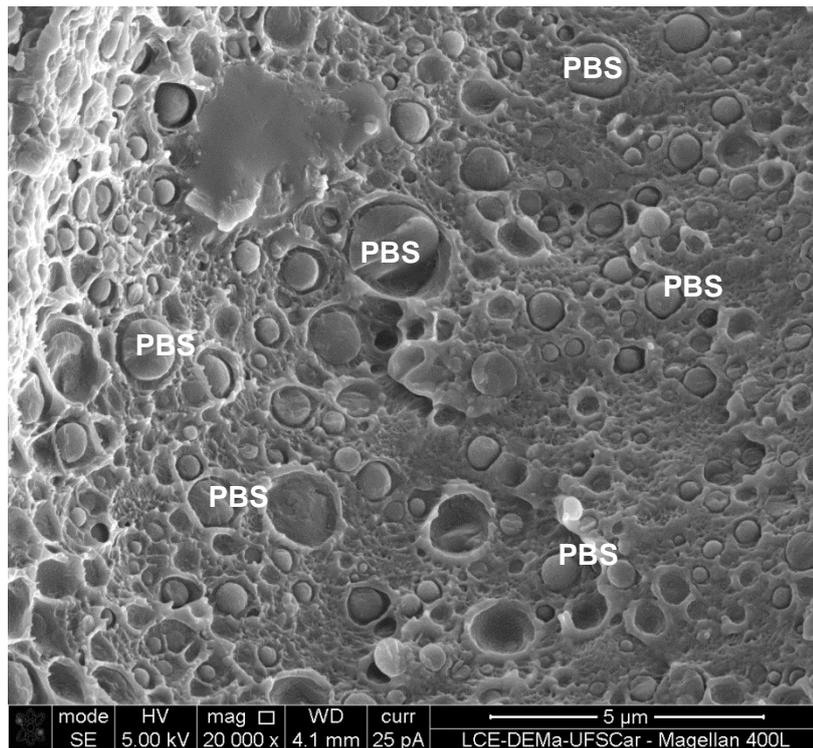


Figura 4.15 - PLA/PBS (C), morfologia de gotas da fase de PBS na matriz de PLA (MEV 20.000x).

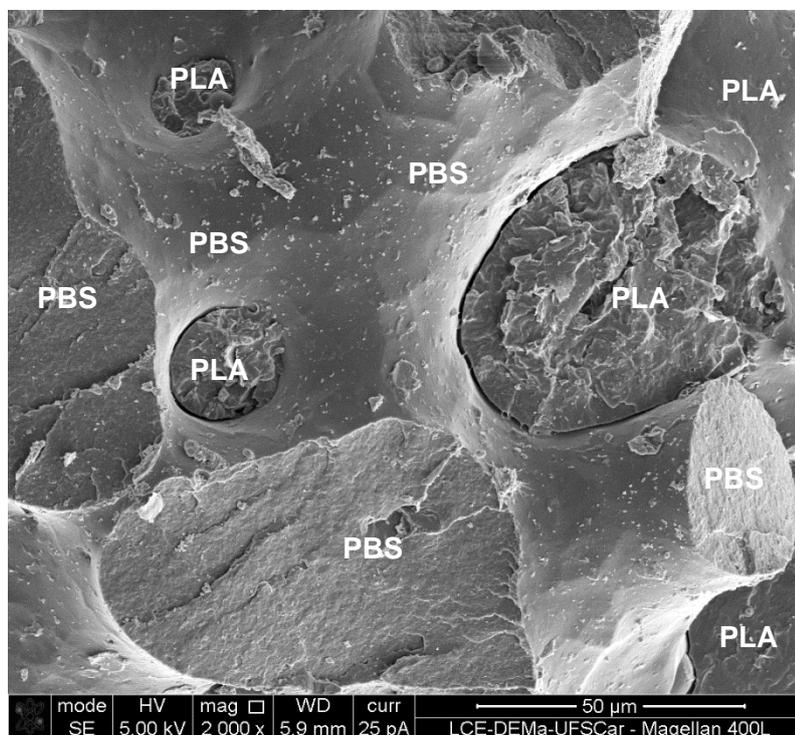


Figura 4.16 - PLA/PBS 1% nGE (C), morfologia co-contínua entre as fases de PLA e PBS (MEV 2.000x).

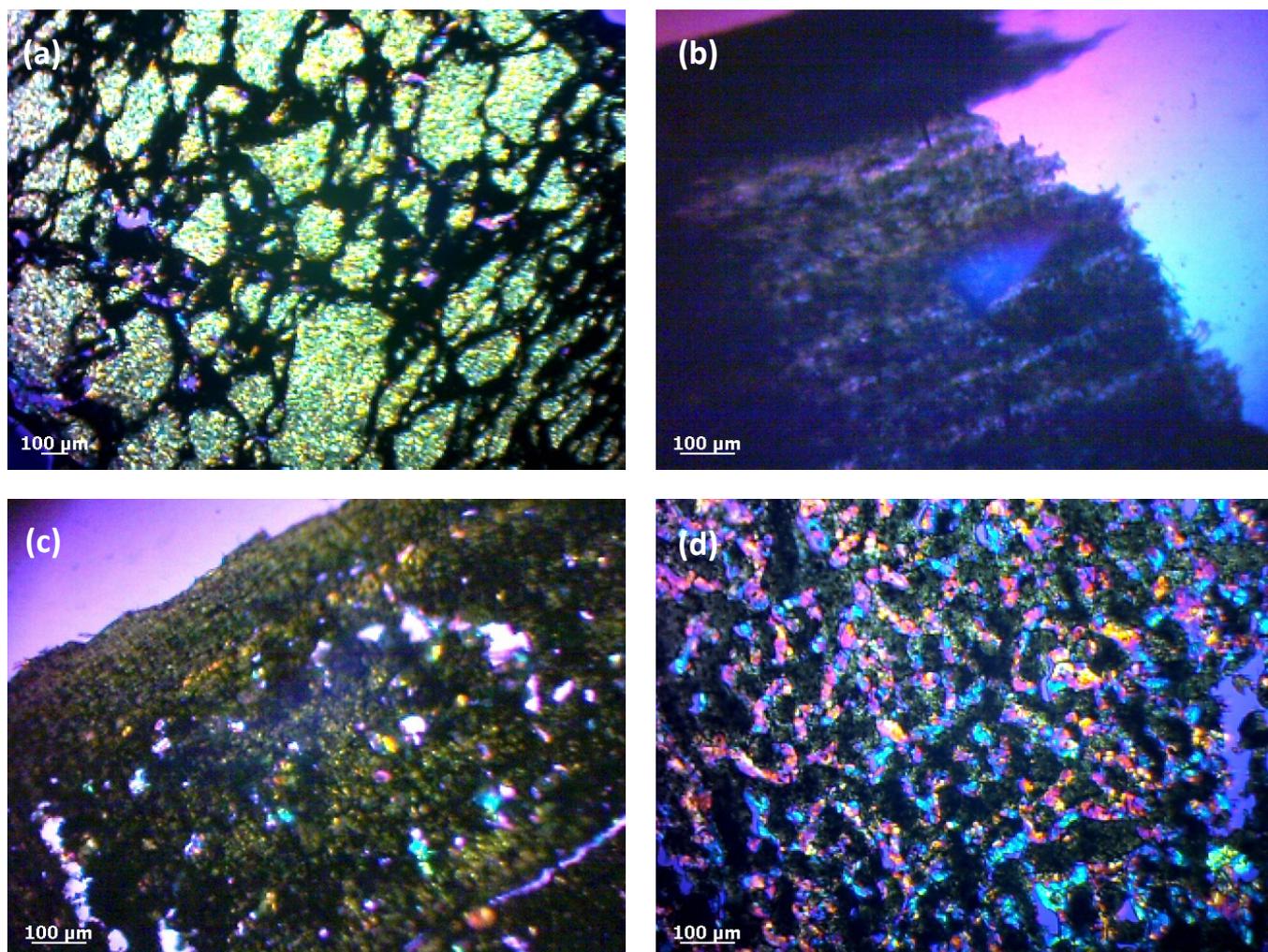


Figura 4.17 - Morfologias PLA/PBS 3% nGE (a) Pó revestido P, (b) Extrusão E, (c) Injeção I e (d) Compressão C.

Conforme a sequência de processamentos, detalhada na seção 3.2, ocorreu uma mudança de morfologia no compósito PLA/PBS 3%, através dos processos de moldagem por compressão do pó (P), extrusão (E), moldagem por Injeção (I) e compressão (C). A Figura 4.17 (a) apresenta a estrutura da morfologia encontrada nas amostras preparadas pelo método do pó revestido com nGE e moldado por compressão. Essa estrutura se encontrou percolada na matriz, com a fase de grafite aglomerada entre os grãos do pó da blenda. Esse tipo de estrutura é proveniente do baixo grau de mistura dispersiva e distributiva desse método. A morfologia da Figura 4.17 (b), indicou que o processo de extrusão gerou uma morfologia de estrias da fase amorfa (amarelada) com nGE e semicristalinas (azuladas). Já na Fig. 4.17 (c), o

processo de injeção gerou uma pele ($\approx 150\mu\text{m}$), com grafite mais disperso, e um miolo com gotas semicristalinas dispersas na fase de PLA, com nGE mais aglomerado. O processo de compressão, Fig. 4.17 (d), gerou a maior aglomeração de grafite na fase de PLA e os maiores domínios da fase semicristalina. As propriedades térmicas, Tabela 4.1, indicaram que a cristalinidade do PLA no PLA/PBS 3% (C) foi o dobro da cristalinidade no PLA/PBS 3% (I) com entalpia residual, enquanto o PLA/PBS 3% (E) apresentou cristalinidade equivalente ao método (C).

Outros fatores, não diretamente relacionados às caracterizações realizadas, podem ter contribuído na formação da morfologia de percolação dupla ou múltipla [75,80], encontrada somente nos compósitos da blenda.

Por conta da semelhança química dos dois poliésteres, a tensão interfacial entre o PLA e PBS no estado fundido é baixa (0,33 mN/m) [72], apesar de serem imiscíveis. Próximo à razão em massa PLA/PBS = 70/30 é possível encontrar morfologias de gotas de PBS na matriz de PLA [30,73]. Normalmente [72], a viscosidade complexa do PLA é 2 a 3 vezes maior que a do PBS.

As morfologias encontradas nesse trabalho foram dependentes dos métodos de processamento (taxas de resfriamento e cisalhamento), que geraram compósitos de nGE com matriz de gotas da fase PBS dispersas na fase PLA ou co-contínua [30,73].

A coalescência da fase de PBS é um processo termodinâmico [81,82], dependente da tensão interfacial e razão de viscosidades com o PLA, além das taxas de resfriamento e cisalhamento empregadas durante o método de processamento [81,82]. Esse fenômeno foi crescente conforme a ordem de processamento (P, E, I e C) e, como consequência, ocorreu a crescente aglomeração do nGE na fase de PLA, formando a rede de percolação (localização seletiva). A partir do resfriamento no estado fundido, uma grande fração das partículas de nGE se mantiveram dispersas na fase de PLA, por conta de sua maior fração mássica (70 %m) e viscosidade em relação ao PBS.

Essa diferença resultou no aprisionamento das partículas de nGE na fase de PLA durante a difusão das gotas de PBS no processo de coalescência.

A morfologia com maior aglomeração de grafite no PLA foi a do método de moldagem por compressão (C), por ter as menores taxas de resfriamento e cisalhamento, que gerou a rede mais adensada. Um comportamento similar, porém em menor intensidade, foi observado no miolo do corpo de prova moldado por injeção, onde as condições de resfriamento e cisalhamento são menores, semelhantes à compressão (Figura 4.17 (c)).

Outro fator minoritário na formação da rede de percolação pode ter sido o grau de cristalinidade e cinética de cristalização dos componentes da blenda [76,83,84]. Além da coalescência do PBS, a formação dos cristais de PLA e PBS podem ter aglomerado ainda mais as partículas de nGE. Durante a formação dos cristalitos, na frente de cristalização esferulítica, pode ter ocorrido a exclusão de uma grande fração das partículas de grafite para a fase amorfa [76,83,84]. Quanto maior o grau de cristalinidade, maior pode ter sido esse efeito de exclusão na blenda ($X_c \text{ PBS} \approx 70\% > X_c \text{ PLA} \approx 20\%$), o que também pode justificar a maior concentração de nGE na fase de PLA. Apesar de esse mecanismo ser bastante citado [76,83,84], não foi possível observá-lo por MOLP.

A mudança da morfologia de gotas de PBS, na blenda pura, para contínua, no compósito, pode ter sido um resultado complexo das mudanças na tensão interfacial, razão de viscosidades e comportamento viscoelástico dos polímeros [82]. A presença do nGE pode ter alterado a reologia de mistura da blenda, assim como no caso do negro de fumo com a blenda PBS/PLA [102].

4.4 Propriedades de Tração

A Tabela 4.2 apresenta os resultados de caracterização mecânica dos ensaios de tração dos compósitos de PLA/PBS, moldados por injeção (I), com 0, 1, 3, 5 e 15% de nGE em peso. Os aumentos mais expressivos em σ_e e módulo foram de 15 e 23% e de 23 e 79% para as formulações de PLA/PBS 5 e 15 %m nGE, respectivamente. Pelo fato das folhas de grafeno, constituintes do nano grafite expandido, apresentarem a maior resistência mecânica conhecida [66], as melhorias nas propriedades mecânicas se devem à eficiente transferência de tensão da matriz de PLA/PBS para as lamelas de nGE [2–4].

Tabela 4.2 - Propriedades dos ensaios de tração das amostras de PLA/PBS/nGE moldadas por injeção.

nGE (%)	σ_r (MPa)	ε_r (%)	σ_e (MPa)	ε_e (%)	E (GPa)
0,0%	24,5 ± 0,8	5,3 ± 0,4	24,5 ± 0,8	5,3 ± 0,5	1,21 ± 0,04
1,0%	25,7 ± 0,5	6,1 ± 0,3	25,7 ± 0,5	6,0 ± 0,3	1,25 ± 0,03
3,0%	26,4 ± 0,4	7,6 ± 0,3	26,4 ± 0,3	7,5 ± 0,4	1,38 ± 0,04
5,0%	28,1 ± 0,1	9,1 ± 0,4	28,1 ± 0,1	9,0 ± 0,3	1,49 ± 0,03
10,0%	29,5 ± 0,3	7,8 ± 0,5	29,5 ± 0,3	7,7 ± 0,5	1,77 ± 0,08
15,0%	30,2 ± 0,2	6,3 ± 0,2	30,2 ± 0,2	6,2 ± 0,1	2,17 ± 0,03

4.5 Propriedades Elétricas

As medidas de resistividade volumétrica (ρ_v) dos compósitos estão apresentadas na Tabela 4.3 e Figura 4.18, conforme o processamento do corpo de prova (Pó moldado por compressão (P), Extrusão seguida de moldagem por Injeção (I) e Moldagem por compressão dos corpos de prova injetados e cortados (C)).

Tabela 4.3 - Resistividade Volumétrica ($\Omega\cdot\text{cm}$) conforme o processamento e método de medida

Matriz	Processo	Método	% em massa de nGE					
			0	1	3	5	10	15
PLA/PBS	P	2A	$1,08 \times 10^{12}$	$< 10^4$	$< 10^4$	$< 10^4$	-	-
	I	2B	$2,04 \times 10^{11}$	$1,61 \times 10^{11}$	$1,59 \times 10^{11}$	$1,18 \times 10^{11}$	-	-
	C	2C	$8,77 \times 10^{11}$	$1,54 \times 10^9$	$1,64 \times 10^7$	$3,15 \times 10^5$	$5,56 \times 10^2$	$4,74 \times 10^2$
PLA	C	2C	$2,17 \times 10^{11}$	-	$1,66 \times 10^{11}$	$1,48 \times 10^{11}$	-	-

As amostras de PLA/PBS (processo I, método 2B), mantiveram a resistividade da matriz ($10^{11} \Omega\cdot\text{cm}$) até a concentração de 5% em massa de nGE, o que está de acordo com a morfologia de pele e núcleo (Figura 4.17(c)). A camada congelada, com distribuição mais homogênea das partículas de nGE pode ter isolado eletricamente o núcleo que apresentou evidência da localização seletiva do nGE na fase PLA, similar às amostras prensadas. Os compósitos da blenda PLA/PBS (processo C, método 2C) alcançaram o limite de percolação elétrica em torno de 1% em massa de nGE (0,61% em volume), com resistividade volumétrica de $1,54 \times 10^9 (\Omega\cdot\text{cm})$ e capacidade de dissipação eletrostática. Essa redução de 3 ordens na resistividade pode ser um indício de um possível efeito de tunelamento quântico [76,77], ou seja, o início da condução de elétrons sem a formação da rede de percolação propriamente dita. Em maiores concentrações, as amostras com 3, 5, 10 e 15% de nGE tenderam para um patamar de magnitude $10^2 (\Omega\cdot\text{cm})$. Este resultado está de acordo com a morfologia de dupla percolação observada (Figura 4.17(d)), resultando no baixo limite de percolação elétrica. Não foi observada redução na resistividade elétrica das amostras de PLA (processo C, método 2C) até 5% em massa de GE, de acordo com a morfologia encontrada (Figura 4.8), onde as partículas de nGE ficaram mais homogêneas dispersas pela matriz de PLA e não formaram a rede de percolação. Já as amostras PLA/PBS (processo P, método 2A), apesar de alcançarem a compliance (voltagem e corrente limites) do equipamento de medida e não terem sido revestidas pelo eletrodo, indicaram que o limite de percolação ocorre em torno de 1% em peso de nGE,

pois a resistividade estava abaixo do limite inferior de medida do aparelho (10^4 Ω .cm). Essa constatação está de acordo com a morfologia encontrada na Figura 4.17(a), pois foi a de maior aglomeração das partículas de grafite e, provavelmente, deve apresentar resistividades menores do que as alcançadas nas amostras PLA/PBS (processo C, método 2C) [80].

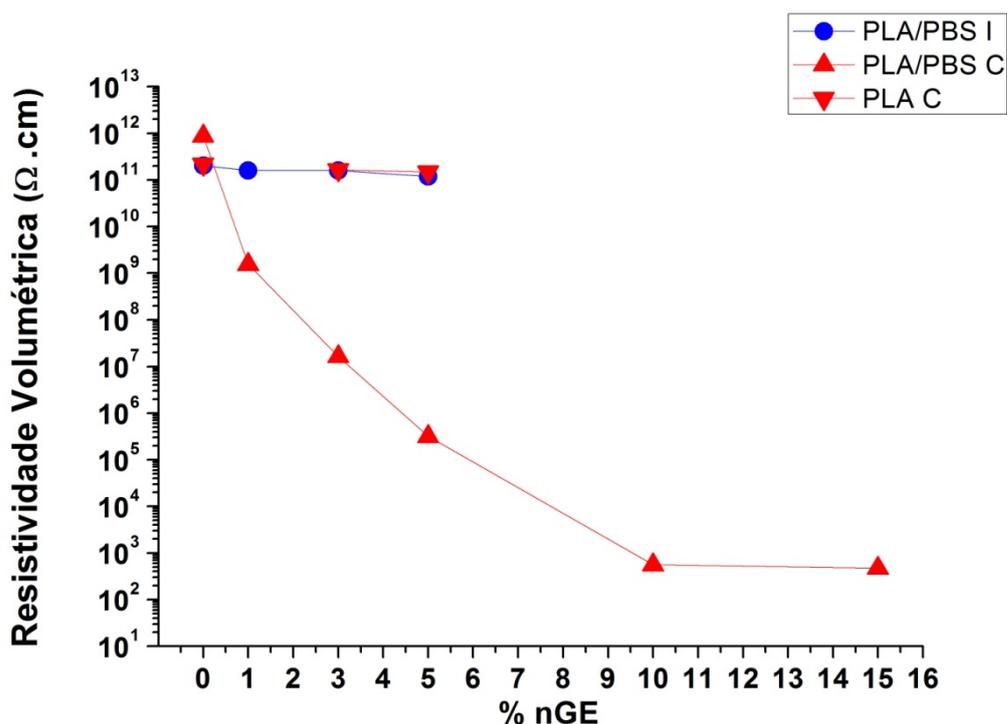


Figura 4.18 - Resistividade Volumétrica (Ω .cm) em função % em massa de nGE.

A análise do limite de percolação elétrica e o expoente crítico das amostras PLA/PBS (C) está apresentada na Figura 4.19. A resistividade e a fração mássica das amostras foram convertidas para condutividade (σ) e fração volumétrica, para adequação a lei das potencias. Através do ajuste linear dos pontos da curva $\text{Log}(\sigma)$ vs $\text{Log}(\varphi - \varphi_c)$, foram obtidos os valores do expoente crítico (t) e limite de percolação (φ_c) de 5,8 e 0,0066, respectivamente. Através

do modelo de volume excluído [74], para uma lamela de grafite com raio médio de 5,5 μm e espessura entre 30 e 90 nm (MEV), os valores de φ_c calculados foram de 0,031 e 0,093, respectivamente. Considerando-se a hipótese de a espessura média da lamela ser em torno de 60 nm, o valor de φ_c seria 0,0062. Os valores de φ_c calculados pelos dois modelos apresentaram números bem próximos da amostra preparada com fração de 0,0061 em volume (0,01 em massa).

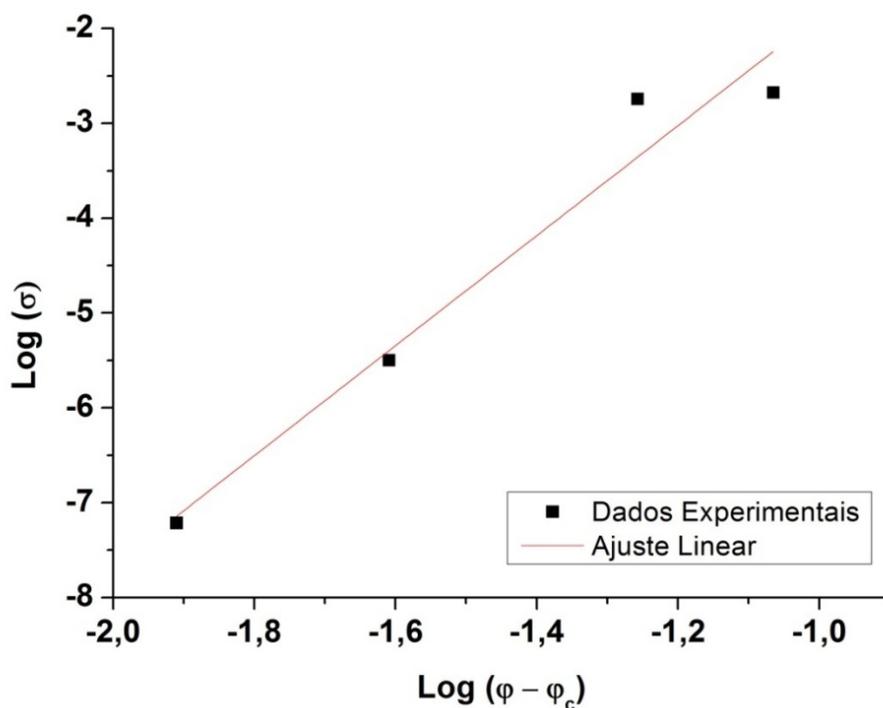


Figura 4.19 - $\text{Log}(\sigma)$ vs $\text{log}(\varphi - \varphi_c)$. $R^2 = 0,96$, $t = 5,8$ e $\varphi_c = 0,0066$.

5 CONCLUSÕES

Foram obtidos nanocompósitos da blenda PLA/PBS e nano grafite expandido com propriedades mecânicas e elétricas superiores à matriz, conforme o carregamento de nGE e método de processamento. Os efeitos desses diferentes métodos foram investigados por análises reológicas, térmicas, morfológicas e elétricas.

O efeito de reforço mecânico do nGE nos compósitos de PLA/PBS moldados por injeção resultou em aumentos de todas as propriedades em tração. A melhor compatibilidade do PLA com as nanolamelas de nGE, permitiram uma boa transferência de tensão da matriz reforçada para o nGE.

O comportamento de percolação observado nos compósitos é bastante dependente do método e condições de processamento, sendo que a moldagem por compressão permitiu uma maior aglomeração do nGE em relação ao de injeção. Uma forma de quantificar esse efeito seria através da hipótese de que todo o nGE se encontrasse na fase de PLA da blenda. A concentração em massa subiria de 1 ou 3% total (Blenda ou PLA) para 1,5 ou 4,5% de nGE na fase de PLA da blenda. Isso favoreceria o efeito de tunelamento quântico e a formação da rede de percolação elétrica nessa fase co-contínua, reduzindo a resistividade do compósito.

Na blenda, o processo de coalescência da fase de PBS foi determinante para a aglomeração e localização seletiva das nanopartículas de grafite na fase de PLA, o que levou a um menor limite de percolação elétrica em relação ao compósito com PLA (nGE mais distribuído ao longo da matriz).

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo da variação das concentrações dos componentes da blenda PLA/PBS e grafite na formação da morfologia de dupla percolação elétrica;
- Avaliação do efeito de alguns parâmetros dos polímeros da blenda e grafite, como tensão interfacial, razão de viscosidades e elasticidade do fundido na coalescência das fases, tempo de formação da morfologia co-contínua e limite percolação elétrico e reológico;
- Estudo da variação do índice de cristalinidade dos componentes da blenda no limite de percolação elétrico e formação da rede de percolação;
- Estudo comparativo dos parâmetros de extrusão e moldagem por injeção e compressão na formação da morfologia de dupla percolação elétrica;
- Avaliação do efeito da variação da resistividade/morfologia superficial na resistividade volumétrica dos compósitos condutores.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Lucas, A. A.; Agnelli, J. A. M.; Miranda, A. M.; Finocchio, H.; Ambrósio, J. D.; Kobayashi, M. Processo de obtenção de nanocompósitos poliméricos com grafite expandido e nanocompósitos obtidos 2012, PI1004393–4 A2.
- [2] Kalaitzidou, K.; Fukushima, H.; Drzal, L. T. Mechanical and electrical properties of exfoliated graphite-platelet polypropylene nanocomposites. ANTEC Conf. Proc. 2004, 2, 1533–1537.
- [3] Kalaitzidou, K.; Fukushima, H.; Drzal, L. T. Effect of processing and aspect ratio on the percolation threshold of exfoliated graphite-polypropylene nanocomposites. ANTEC Conf. Proc. 2005, 4, 158–162.
- [4] Fukushima, H.; Drzal, L. T. Graphite nanocomposites: Nylon 6 and nylon 66 systems. ANTEC Conf. Proc. 2005, 5, 271–275.
- [5] Zhang, Q.; Xiong, H.; Yan, W.; Chen, D.; Zhu, M. Electrical conductivity and rheological behavior of multiphase polymer composites containing conducting carbon black. Polym. Eng. Sci. 2008, 48, 2090–2097.
- [6] Zhang, Q.; Rastogi, S.; Chen, D.; Lippits, D.; Lemstra, P. J. Low percolation threshold in single-walled carbon nanotube/high density polyethylene composites prepared by melt processing technique. Carbon 2006, 44, 778–785.
- [7] Lee, S. H.; Cho, E.; Jeon, S. H.; Youn, J. R. Rheological and electrical properties of polypropylene composites containing functionalized multi-walled carbon nanotubes and compatibilizers. Carbon 2007, 45, 2810–2822.
- [8] Pötschke, P.; Abdel-Goad, M.; Alig, I.; Dudkin, S.; Lellinger, D. Rheological and dielectrical characterization of melt mixed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites. Polymer 2004, 45, 8863–8870.
- [9] Bauhofer, W.; Kovacs, J. Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. Compos. Sci. Technol. 2009, 69, 1486–1498.
- [10] Zhang, R.; Dowden, A.; Deng, H.; Baxendale, M.; Peijs, T. Conductive network formation in the melt of carbon nanotube/thermoplastic polyurethane composite. Compos. Sci. Technol. 2009, 69, 1499–1504.

- [11] Silva, M. J. Dissertação de Mestrado: "Preparação e caracterização elétrica do compósito de poliuretano/negro de fumo," Ilha Solteira, UNESP, 2009.
- [12] Bokobza, L. Mechanical, electrical and spectroscopic investigations of carbon nanotube-reinforced elastomers. *Vib. Spectrosc.* 2009, 51, 52–59.
- [13] Ramôa, S. D. A. S. Dissertação de Mestrado: "Preparação e caracterização de compósitos de poliuretano termoplástico com negro de fumo condutor e nanotubos de carbono," EMC/UFSC, 2011.
- [14] Kim, B.; Pfeifer, S.; Park, S.-H.; Bandaru, P. R. The experimental determination of the onset of electrical and thermal conductivity percolation thresholds in carbon nanotube-polymer composites. *MRS Online Proc. Libr.* 2011, 1312.
- [15] Barrau, S.; Demont, P.; Maraval, C.; Bernes, A.; Lacabanne, C. Glass Transition Temperature Depression at the Percolation Threshold in Carbon Nanotube–Epoxy Resin and Polypyrrole–Epoxy Resin Composites. *Macromol. Rapid Commun.* 2005, 26, 390–394.
- [16] Gojny, F. H.; Wichmann, M. H. G.; Fiedler, B.; Kinloch, I. A.; Bauhofer, W.; Windle, A. H.; Schulte, K. Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites. *Polymer* 2006, 47, 2036–2045.
- [17] Sandler, J. K. W.; Kirk, J. E.; Kinloch, I. A.; Shaffer, M. S. P.; Windle, A. H. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. *Polymer* 2003, 44, 5893–5899.
- [18] Baniassadi, M.; Ghazavizadeh, A.; Rémond, Y.; Ahzi, S.; Ruch, D.; Garmestani, H. Qualitative Equivalence Between Electrical Percolation Threshold and Effective Thermal Conductivity in Polymer/Carbon Nanocomposites. *J. Eng. Mater. Technol.* 2011, 134, 010902–010902.
- [19] Tsuji, H.; Kawashima, Y.; Takikawa, H.; Tanaka, S. Poly(l-lactide)/nano-structured carbon composites: Conductivity, thermal properties, crystallization, and biodegradation. *Polymer* 2007, 48, 4213–4225.
- [20] Yoon, J. T.; Jeong, Y. G.; Lee, S. C.; Min, B. G. Influences of poly(lactic acid)-grafted carbon nanotube on thermal, mechanical, and electrical properties of poly(lactic acid). *Polym. Adv. Technol.* 2009, 20, 631–638.

- [21] Yoon, J. T.; Lee, S. C.; Jeong, Y. G. Effects of grafted chain length on mechanical and electrical properties of nanocomposites containing polylactide-grafted carbon nanotubes. *Compos. Sci. Technol.* 2010, 70, 776–782.
- [22] Villmow, T.; Pötschke, P.; Pegel, S.; Häussler, L.; Kretzschmar, B. Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly(lactic acid) matrix. *Polymer* 2008, 49, 3500–3509.
- [23] Lunt, J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polym. Degrad. Stab.* 1998, 59, 145–152.
- [24] Garlotta, D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *J. Polym. Environ.* 2001, 9, 63–84.
- [25] Martin, O.; Avérous, L. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer* 2001, 42, 6209–6219.
- [26] Södergård, A.; Stolt, M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Prog. Polym. Sci.* 2002, 27, 1123–1163.
- [27] Falcone, D. M. B. Dissertação de Mestrado: “Influência da incorporação de poli(ácido láctico) - PLA, de pó de madeira e outros aditivos no comportamento físico químico de poli(hidroxibutirato) - PHB,” PPGCEM/UFSCar, 2004.
- [28] Pang, X.; Zhuang, X.; Tang, Z.; Chen, X. Polylactic acid (PLA): Research, development and industrialization. *Biotechnol. J.* 2010, 5, 1125–1136.
- [29] Yokohara, T.; Yamaguchi, M. Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS. *Eur. Polym. J.* 2008, 44, 677–685.
- [30] Bhatia, A.; Gupta, R. K.; Bhattacharya, S. N.; Choi, H. J. Compatibility of biodegradable poly (lactic acid) (PLA) and poly (butylene succinate) (PBS) blends for packaging application. *Korea Aust. Rheol. J.* 2007, 19, 125–131.
- [31] Du, J.; Cheng, H.-M. The Fabrication, Properties, and Uses of Graphene/Polymer Composites. *Macromol. Chem. Phys.* 2012, 213, 1060–1077.
- [32] Huang, X.; Qi, X.; Boey, F.; Zhang, H. Graphene-based composites. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 666–686.
- [33] Potts, J. R.; Dreyer, D. R.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer* 2011, 52, 5–25.

- [34] Kim, H.; Abdala, A. A.; Macosko, C. W. Graphene/Polymer Nanocomposites. *Macromolecules* 2010, 43, 6515–6530.
- [35] Kuilla, T.; Bhadra, S.; Yao, D.; Kim, N. H.; Bose, S.; Lee, J. H. Recent advances in graphene based polymer composites. *Prog. Polym. Sci.* 2010, 35, 1350–1375.
- [36] Murariu, M.; Dechief, A. L.; Bonnaud, L.; Paint, Y.; Gallos, A.; Fontaine, G.; Bourbigot, S.; Dubois, P. The production and properties of polylactide composites filled with expanded graphite. *Polym. Degrad. Stab.* 2010, 95, 889–900.
- [37] Kim, I.-H.; Jeong, Y. G. Polylactide/exfoliated graphite nanocomposites with enhanced thermal stability, mechanical modulus, and electrical conductivity. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 2010, 48, 850–858.
- [38] Antar, Z.; Feller, J. F.; Noël, H.; Glouannec, P.; Elleuch, K. Thermoelectric behaviour of melt processed carbon nanotube/graphite/poly(lactic acid) conductive biopolymer nanocomposites (CPC). *Mater. Lett.* 2012, 67, 210–214.
- [39] Narimissa, E.; Gupta, R.; Bhaskaran, M.; Sriram, S. Influence of nanographite platelet concentration on onset of crystalline degradation in polylactide composites. *Polym. Degrad. Stab.* 2012, 97, 829–832.
- [40] Hua, L.; Kai, W.; Yang, J.; Inoue, Y. A new poly(l-lactide)-grafted graphite oxide composite: Facile synthesis, electrical properties and crystallization behaviors. *Polym. Degrad. Stab.* 2010, 95, 2619–2627.
- [41] Shen, Y.; Jing, T.; Ren, W.; Zhang, J.; Jiang, Z.-G.; Yu, Z.-Z.; Dasari, A. Chemical and thermal reduction of graphene oxide and its electrically conductive polylactic acid nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 2012, 72, 1430–1435.
- [42] Narimissa, E.; Gupta, R. K.; Choi, H. J.; Kao, N.; Jollands, M. Morphological, mechanical, and thermal characterization of biopolymer composites based on polylactide and nanographite platelets. *Polym. Compos.* 2012, 33, 1505–1515.
- [43] Pinto, A. M.; Cabral, J.; Tanaka, D. A. P.; Mendes, A. M.; Magalhães, F. D. Effect of incorporation of graphene oxide and graphene nanoplatelets on

mechanical and gas permeability properties of poly(lactic acid) films. *Polym. Int.* 2013, 62, 33–40.

[44] Żenkiewicz, M.; Richert, J.; Rytlewski, P.; Richert, A. Selected electrical and thermal properties of polylactide/graphite composites. *Polimery* 2011, 489.

[45] Chieng, B. W.; Ibrahim, N. A.; Yunus, W. M. Z. W. Optimization of Tensile Strength of Poly(Lactic Acid)/Graphene Nanocomposites Using Response Surface Methodology. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 2012, 51, 791–799.

[46] Tait, M.; Pegoretti, A.; Dorigato, A.; Kalaitzidou, K. The effect of filler type and content and the manufacturing process on the performance of multifunctional carbon/poly-lactide composites. *Carbon* 2011, 49, 4280–4290.

[47] Soares, B. G.; Ferreira, A. J. B.; Camargo Jr., S. Condutividade elétrica de misturas de poliestireno/polibutadieno e poliestireno/copolímero em bloco de estireno-butadieno contendo negro de fumo. *Polímeros* 1998, 8, 61–66.

[48] Huang, J.-C. Carbon black filled conducting polymers and polymer blends. *Adv. Polym. Technol.* 2002, 21, 299–313.

[49] Dai, K.; Xu, X.-B.; Li, Z.-M. Electrically conductive carbon black (CB) filled in situ microfibrillar poly(ethylene terephthalate) (PET)/polyethylene (PE) composite with a selective CB distribution. *Polymer* 2007, 48, 849–859.

[50] Stauffer, D.; Aharony, A. *Introduction To Percolation Theory*; CRC Press, 1994.

[51] Pang, H.; Chen, T.; Zhang, G.; Zeng, B.; Li, Z.-M. An electrically conducting polymer/graphene composite with a very low percolation threshold. *Mater. Lett.* 2010, 64, 2226–2229.

[52] Mamunya, Y. P.; Davydenko, V. V.; Pissis, P.; Lebedev, E. V. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. *Eur. Polym. J.* 2002, 38, 1887–1897.

[53] Tavman, I.; Çeçen, V.; Özdemir, I.; Turgut, A.; Krupa, I.; Omastova, M.; Novak, I. Preparation and characterization of highly electrically and thermally conductive polymeric nanocomposites. *Arch. Mater. Sci. Eng.* 2009, 40.

[54] Ren, J.; Silva, A. S.; Krishnamoorti, R. Linear Viscoelasticity of Disordered Polystyrene–Polyisoprene Block Copolymer Based Layered-Silicate Nanocomposites. *Macromolecules* 2000, 33, 3739–3746.

- [55] Dalmas, F.; Cavallé, J.-Y.; Gauthier, C.; Chazeau, L.; Dendievel, R. Viscoelastic behavior and electrical properties of flexible nanofiber filled polymer nanocomposites. Influence of processing conditions. *Compos. Sci. Technol.* 2007, 67, 829–839.
- [56] Yu, J.; Wang, N.; Ma, X. Fabrication and Characterization of Poly(lactic acid)/Acetyl Tributyl Citrate/Carbon Black as Conductive Polymer Composites. *Biomacromolecules* 2008, 9, 1050–1057.
- [57] Delobel, R. Halogen-free fire retardancy: Overview and new approaches (Part I) <http://www.specialchem4polymers.com/resources/articles/article.aspx?id=311> (acessado em 03/06/2013).
- [58] Shen, K.; Schilling, B. Recent Advances with Expandable Graphite in Intumescent Flame Retardant Technology www.nyacol.com/exgraphadv.htm (acessado em 04/06/2012).
- [59] Roy, N.; Sengupta, R.; Bhowmick, A. K. Modifications of carbon for polymer composites and nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.* 2012, 37, 781–819.
- [60] Bueno, R. Fabricação de nanotubos em larga escala é gargalo para a indústria <http://www.inova.unicamp.br/inovacao/report/news-nanotubos.shtml> (acessado em 01/06/2012).
- [61] Rosato, D. Plastics nanocomposites technology and trends <http://www.plas2006.com/TopicOther.asp?t=5&BoardID=4&id=2927> (acessado em 01/06/2012).
- [62] Chen, G.-H.; Wu, D.-J.; Weng, W.-G.; Yan, W.-L. Dispersion of graphite nanosheets in a polymer matrix and the conducting property of the nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* 2001, 41, 2148–2154.
- [63] Chen, G.; Wu, D.; Weng, W.; Wu, C. Exfoliation of graphite flake and its nanocomposites. *Carbon* 2003, 41, 619–621.
- [64] Decroly, O. Carbon Nanotubes: Commercial Applications and Trends in Polymers - SpecialChem <http://omnexus.specialchem.com/tech-library/article/carbon-nanotubes-commercial-applications-and-trends-in-polymers> (acessado em 01/06/2012).

- [65] Fukushima, H.; Drzal, L. T. A Carbon Nanotube Alternative: Graphite Nanoplatelets as Reinforcements for Polymers. ANTEC Conf. Proc. 2003, 2, 2230–2234.
- [66] Drzal, L. T.; Fukushima, H. Exfoliated Graphite Nanoplatelets (xGnP) A Carbon Nanotube Alternative for A Carbon Nanotube Alternative for Modifying the Properties of Polymers and Composites http://www.xgscience.com/docs//xGnP_tech_overview_web.pdf (acessado em 01/06/2012).
- [67] Xu, J.; Guo, B.-H. Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization. Biotechnol. J. 2010, 5, 1149–1163.
- [68] Pradella, J. G. C. “Biopolímeros e intermediários químicos.” Relatório técnico no 84396-205; 2006.
- [69] Homklin, R.; Hongsriphan, N. Mechanical and Thermal Properties of PLA/PBS Co-continuous Blends Adding Nucleating Agent. Energy Procedia 2013, 34, 871–879.
- [70] Jompang, L.; Thumsorn, S.; On, J. W.; Surin, P.; Apawet, C.; Chaichalermwong, T.; Kaabbuathong, N.; O-Charoen, N.; Srisawat, N. Poly(Lactic Acid) and Poly(Butylene Succinate) Blend Fibers Prepared by Melt Spinning Technique. Energy Procedia 2013, 34, 493–499.
- [71] Hassan, E.; Wei, Y.; Jiao, H.; Yu, M. Dynamic Mechanical properties and Thermal stability of Poly(lactic acid) and poly(butylene succinate) blends composites. J. Fiber Bioeng. Inform. 2013, 6, 85–94.
- [72] Ravati, S.; Favis, B. D. Tunable morphologies for ternary blends with poly(butylene succinate): Partial and complete wetting phenomena. Polymer 2013, 54, 3271–3281.
- [73] Wu, D.; Yuan, L.; Laredo, E.; Zhang, M.; Zhou, W. Interfacial Properties, Viscoelasticity, and Thermal Behaviors of Poly(butylene succinate)/Polylactide Blend. Ind. Eng. Chem. Res. 2012, 51, 2290–2298.
- [74] Celzard, A.; McRae, E.; Deleuze, C.; Dufort, M.; Furdin, G.; Marêché, J. F. Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler. Phys. Rev. B 1996, 53, 6209–6214.

- [75] Levon, K.; Margolina, A.; Patashinsky, A. Z. Multiple percolation in conducting polymer blends. *Macromolecules* 1993, 26, 4061–4063.
- [76] Kalaitzidou, K.; Fukushima, H.; Drzal, L. T. A Route for Polymer Nanocomposites with Engineered Electrical Conductivity and Percolation Threshold. *Materials* 2010, 3, 1089–1103.
- [77] Baniassadi, M.; Safdari, M.; Ghazavizadeh, A.; Garmestani, H.; Ahzi, S.; Grácio, J.; Ruch, D. Incorporation of electron tunnelling phenomenon into 3D Monte Carlo simulation of electrical percolation in graphite nanoplatelet composites. *J. Phys. Appl. Phys.* 2011, 44, 455306.
- [78] Sumita, M.; Sakata, K.; Hayakawa, Y.; Asai, S.; Miyasaka, K.; Tanemura, M. Double percolation effect on the electrical conductivity of conductive particles filled polymer blends. *Colloid Polym. Sci.* 1992, 270, 134–139.
- [79] Sousa, D. E. S.; Scuracchio, C. H.; Barra, G. M. O.; Lucas, A. A. Expanded graphite as a multifunctional filler for polymer nanocomposites. In *Multifunctionality of Polymer Composites*; Klaus Friedrich and Ulf Breuer: New York, (no prelo); pp. 245–261.
- [80] Gubbels, F.; Jerome, R.; Teyssie, P.; Vanlathem, E.; Deltour, R.; Calderone, A.; Parente, V.; Bredas, J. L. Selective Localization of Carbon Black in Immiscible Polymer Blends: A Useful Tool To Design Electrical Conductive Composites. *Macromolecules* 1994, 27, 1972–1974.
- [81] Cheng, H.-L. Tese de doutorado: “Spreading and jamming phenomena of particle-laden interfaces.” University of Pittsburgh ETD, 2009.
- [82] Kong, M.; Huang, Y.; Liu, W.; Li, G. Influence of silica nanoparticles on the coarsening of co-continuous PMMA/PS blends during annealing: influence of silica nanoparticles on the coarsening of co-continuous PMMA/PS blends during annealing. *Acta Polym. Sin.* 2010, 010, 1070–1076.
- [83] Jiang, X.; Drzal, L. T. Properties of Injection Molded High Density Polyethylene Nanocomposites Filled with Exfoliated Graphene Nanoplatelets. In *Some Critical Issues for Injection Molding*; Wang, J., Ed.; InTech, 2012.
- [84] Li, Y.-J.; Xu, M.; Feng, J.-Q.; Cao, X.-L.; Yu, Y.-F.; Dang, Z.-M. Effect of the matrix crystallinity on the percolation threshold and dielectric behavior in percolative composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 106, 3359–3365.

- [85] Kalaitzidou, K.; Fukushima, H.; Drzal, L. T. Mechanical properties and morphological characterization of exfoliated graphite–polypropylene nanocomposites. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 2007, 38, 1675–1682.
- [86] Kalaitzidou, K.; Fukushima, H.; Drzal, L. T. A new compounding method for exfoliated graphite–polypropylene nanocomposites with enhanced flexural properties and lower percolation threshold. *Compos. Sci. Technol.* 2007, 67, 2045–2051.
- [87] Kalaitzidou, K.; Fukushima, H.; Askeland, P.; Drzal, L. T. The nucleating effect of exfoliated graphite nanoplatelets and their influence on the crystal structure and electrical conductivity of polypropylene nanocomposites. *J. Mater. Sci.* 2008, 43, 2895–2907.
- [88] Fukushima, H.; Drzal, L. T.; Rook, B. P.; Rich, M. J. Thermal conductivity of exfoliated graphite nanocomposites. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2006, 85, 235–238.
- [89] Drzal, L.; Fukushima, H. Expanded graphite and products produced therefrom 2006, US20060231792 A1.
- [90] Drzal, L.; Fukushima, H. Expanded graphite and products produced therefrom 2006, US20060148965 A1.
- [91] Drzal, L.; Fukushima, H. Expanded graphite and products produced therefrom 2004, US20040127621 A1.
- [92] Drzal, L.; Fukushima, H.; Rook, B.; Rich, M. Continuous process for producing exfoliated nano-graphite platelets 2006, US20060241237 A1.
- [93] Kalaitzidou, K.; Fukushima, H.; Drzal, L. T. Multifunctional polypropylene composites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets. *Carbon* 2007, 45, 1446–1452.
- [94] Cunningham, N.; Page, D.; Poirier, E. Partially Oxidized Graphite in Polypropylene grafted Maleic - GetInfo. *ANTEC Conf. Proc.* 2006, 1, 467–480.
- [95] Gopakumar, T. G.; Pagé, D. J. Y. S. Polypropylene/graphite nanocomposites by thermo-kinetic mixing. *Polym. Eng. Sci.* 2004, 44, 1162–1169.
- [96] Chen, X.-M.; Shen, J.-W.; Huang, W.-Y. Novel electrically conductive polypropylene/graphite nanocomposites. *J. Mater. Sci. Lett.* 2002, 21, 213–214.

- [97] Nagasawa, S.; Fujimori, A.; Masuko, T.; Iguchi, M. Crystallisation of polypropylene containing nucleators. *Polymer* 2005, 46, 5241–5250.
- [98] Causin, V.; Marega, C.; Marigo, A.; Ferrara, G.; Ferraro, A. Morphological and structural characterization of polypropylene/conductive graphite nanocomposites. *Eur. Polym. J.* 2006, 42, 3153–3161.
- [99] Sengupta, R.; Bhattacharya, M.; Bandyopadhyay, S.; Bhowmick, A. K. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. *Prog. Polym. Sci.* 2011, 36, 638–670.
- [100] Li, B.; Zhong, W.-H. Review on polymer/graphite nanoplatelet nanocomposites. *J. Mater. Sci.* 2011, 46, 5595–5614.
- [101] Qi, X.-Y.; Yan, D.; Jiang, Z.; Cao, Y.-K.; Yu, Z.-Z.; Yavari, F.; Koratkar, N. Enhanced Electrical Conductivity in Polystyrene Nanocomposites at Ultra-Low Graphene Content. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011, 3, 3130–3133.
- [102] Wang, X.; Zhuang, Y.; Dong, L. Study of carbon black-filled poly(butylene succinate)/polylactide blend. *J. Appl. Polym. Sci.* 2012, 126, 1876–1884.

APENDICE A

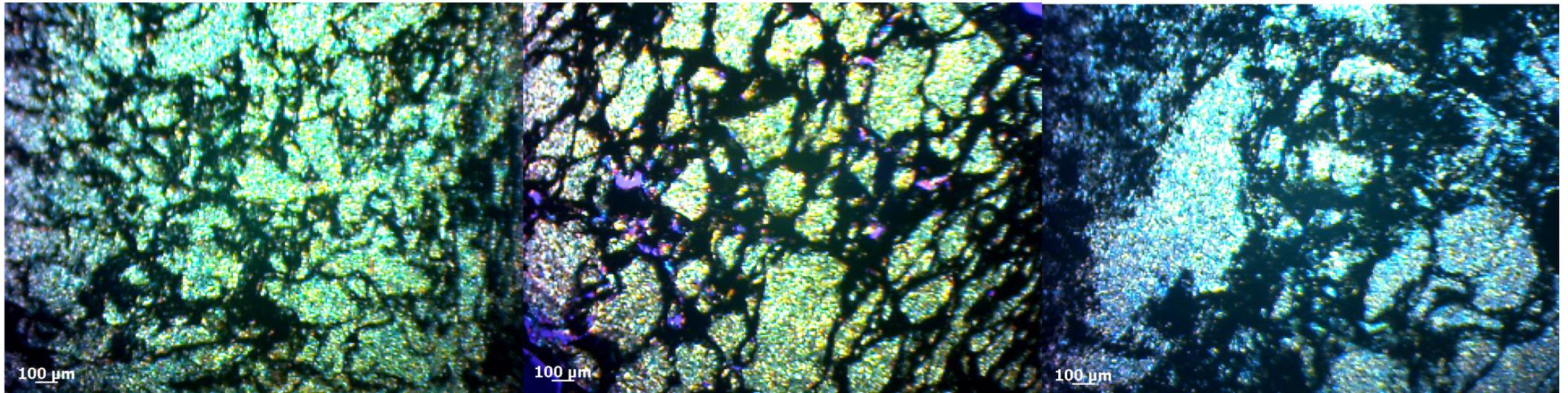


Figura A.1 - Amostras de pó revestido moldado por compressão - PLA/PBS (P) - (a) 1% m nGE , (b) 3% m nGE e (c) 5% m nGE). (50x MOLP).

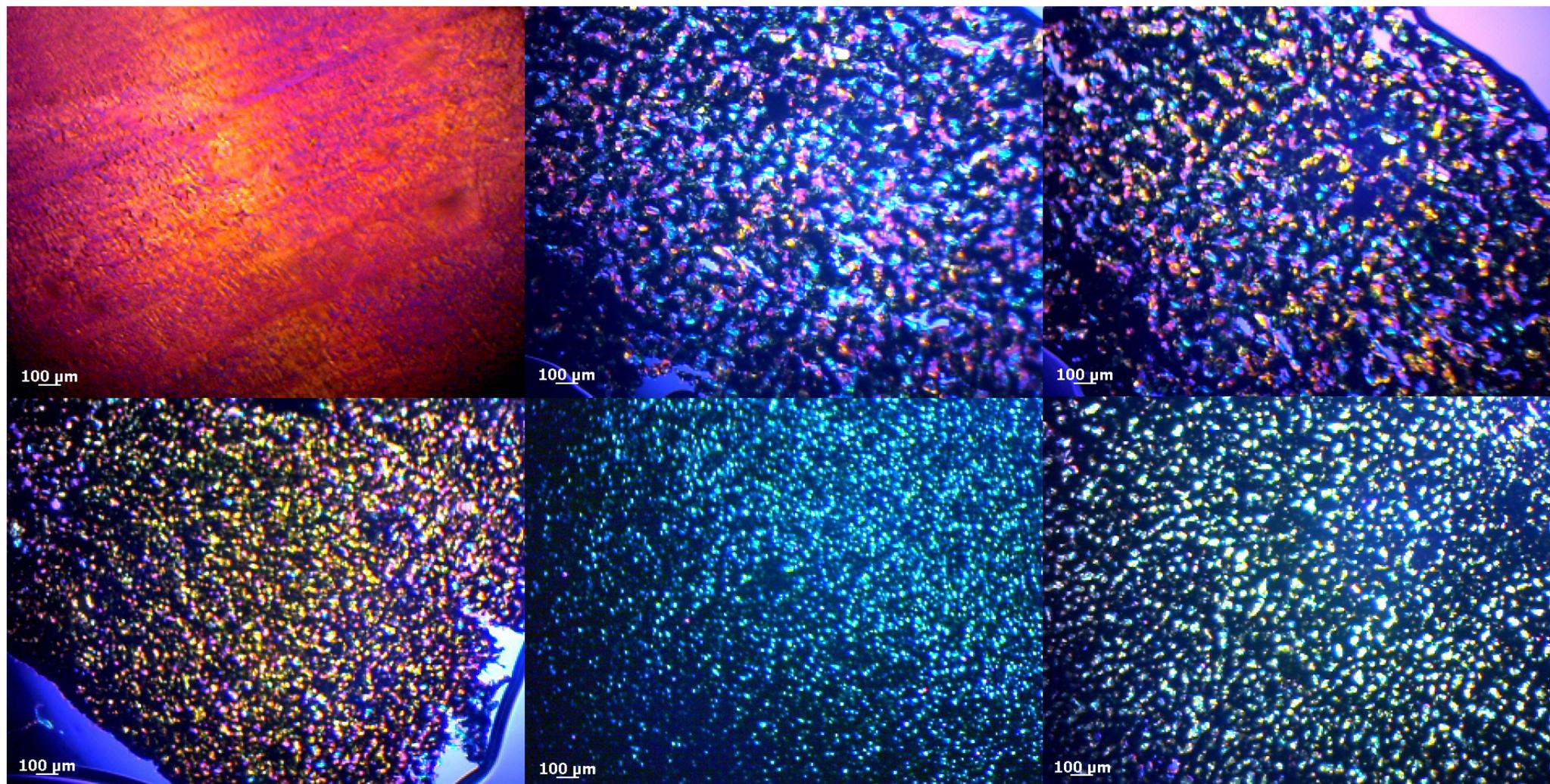


Figura A.2 - Amostras da sequencia de processamento P, E, I e C - PLA/PBS (C) - (a) 0%*m* nGE , (b) 1%*m* nGE, (c) 3%*m* nGE), (d) 5%*m* nGE), (e) 10%*m* nGE) e (f) 15%*m* nGE). (50x MOLP).