

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

Leonardo de Oliveira Bodo

**PLLA FUNCIONALIZADO COM LÍQUIDO IÔNICO IMIDAZÓLICO PARA A
OBTENÇÃO DE BIONANOCOMPÓSITOS INOVADORES COM GRAFENO**

Porto Alegre

2017

Leonardo de Oliveira Bodo

**PLLA FUNCIONALIZADO COM LÍQUIDO IÔNICO IMIDAZÓLICO PARA A
OBTENÇÃO DE BIONANOCOMPÓSITOS INOVADORES COM GRAFENO**

Trabalho de conclusão apresentado junto
a atividade de ensino “Trabalho de
Conclusão de Curso - QUI” do Curso de
Química, como requisito parcial para a
obtenção do grau de Bacharel em Química.

Área de habilitação: Bacharelado

Orientador: Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker

Porto Alegre

2017

“Quando foi a última vez que você fez algo pela primeira vez?”

(John C. Maxwell)

Agradeço a todos que me apoiaram durante esta caminhada, em especial ao meu orientador e ao Yuri por todas as instruções, dicas, ideias propostas e principalmente por aceitarem realizar este projeto comigo. Aos amigos e aos familiares, não há palavras que descrevam a minha gratidão. Aos colegas que permitiram que este trabalho fosse desenvolvido, seja auxiliando com as análises, dando treinamentos ou ajudando com a escrita, a vocês também sou grato.

RESUMO

O PLLA é um poliéster biodegradável produzido a partir de fontes renováveis que tem recebido atenção nas pesquisas de polímeros biodegradáveis alternativos, uma vez que foi aprovado pelo *Food and Drug Administration* (FDA) para aplicações médicas. Neste trabalho foram produzidos bionanocompósitos de grafeno a base de PLLA funcionalizado com líquido iônico (PLLA-LI), a fim de verificar as propriedades mecânicas e térmicas e se os mesmos apresentavam atividade antibiofilme. Para a produção dos filmes foi utilizada a técnica de *solvent casting*. Foram produzidas amostras de PLLA-LI puros, de blends de PLLA-LI em PLLA comercial tal qual com adição de diferentes percentuais de óxido de grafeno reduzido. Os filmes foram caracterizados por TGA, DMA, ângulo de contato da água e MEV. Nesses filmes também foram realizados ensaios de Menor Concentração Antibiofilme frente à cepas de *Candida* sp. Os filmes de PLLA-LI mostraram aumento na resistência térmica em até 116%. Com a adição de grafeno, propriedades mecânicas como o módulo de armazenamento melhoraram em até 106% e um aumento de até 25,8° do ângulo de contato da água em relação ao PLLA comercial foi verificado. Nas análises de MEV, foi possível verificar o encapsulamento do polímero com controle morfológico para o bionanocompósito de PLLA-LI com óxido de grafeno reduzido. Além disso, as amostras tratadas com PLLA-LI apresentaram atividade antibiofilme. Os resultados aqui apresentados levam a concluir que existe um potencial de aplicação desse novo tipo de material em diversas áreas do conhecimento, como por exemplo a área médicas.

Palavras-chave: PLLA, Líquido iônico, Grafeno, Bionanocompósito, Antibiofilme.

ABSTRACT

PLLA is a biodegradable polyester produced from renewable sources and has received attention in alternative biodegradable polymers researches once it was approved by the Food and Drug Administration (FDA) for medical applications. Bionanocomposites of functionalized PLLA (PLLA-LI) with graphene were produced in order to verify antibiofilm activity and mechanical and thermal properties. Solvent casting technique was used to produce the films. Samples of pure commercial PLLA, PLLA-LI, PLLA-LI blends in commercial PLLA and also with the addition of different percentages of reduced graphene oxide were produced. The films were characterized by TGA, DMA, water contact angle and SEM. A Minor Antibiofilm Concentration test was performed against the strains of *Candida* sp. PLLA-LI films showed an increase in thermal resistance up to 116%. With graphene addition, mechanical properties such as the storage modulus improved by up to 106% and the water contact angle increased by 25.8° relative to commercial PLLA. SEM results showed polymer encapsulation with controlled morphology for the PLLA-LI bionanocomposite with reduced graphene oxide. In addition, samples treated with PLLA-LI showed antibiofilm activity against *Candida* ssp strains. The results presented here lead to the conclusion that there is a potential application of this new type of material in several areas of knowledge, such as the biomedical sciences.

Keywords: PLLA, Ionic Liquid, Graphene, Bionanocomposite, Antibiofilm.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Comparativo entre volume de mercado entre diferentes classes de polímeros em termos de preço e desempenho (Adaptado de BONNADIER <i>et al.</i> 2004).	1
Figura 2. Possíveis interações entre o óxido de grafeno reduzido e PLLA-LI	3
Figura 3. Classificação de polímeros biodegradáveis conforme sua origem (AVÉROUS, 2004).....	7
Figura 4. Representação de possíveis rotas que levam a degradação de polímeros. (INNOCENTINI e MARIANI, 2005).	8
Figura 5. Estrutura química do L-ácido láctico (esquerda) e D-ácido láctico (direita) (Adaptado de Auras, <i>et al.</i> 2004a).....	10
Figura 6. Ciclo de vida dos polímeros obtidos a partir do ácido láctico (Adaptado de Hartmann e Whiteman, 2000).....	10
Figura 7. Comparação das Tg e Tm do PLA com relação a outros polímeros (Adaptado de Lim, Auras e Rubino, 2008).	11
Figura 8. Mecanismos da degradação térmica do PLA (A e B) (Adaptado de Mcneill e Leiper, 1985).	11
Figura 9. - Algumas formas alotrópicas do carbono: a) fulerenos, b) nanotubo de carbono, c) folhas de grafeno (Adaptada de KIM <i>et al.</i> 2010).	15
Figura 10. Dispersão do rGO nas amostras Fa10rG1 (A) e C100rG1 (B) no processo de <i>solvent casting</i> antes da evaporação do solvente.....	20
Figura 11. Fotografias dos filmes (A) C100 . (B) Fc100 . (C) Fe10 . (D) Fe100rG0.1 . (E) Fe100	20
Figura 12. Termograma de C100 plotado contra os filmes de PLLA-LI puros na faixa de 40 à 400 °C. .	22
Figura 13. Módulo de força, módulo de perda e rigidez sobrepostos das amostras Fe100 e Fe100rG1	23
Figura 14. Imagens da disposição das gotas nos filmes poliméricos (A) C100 , (B) C100rG1 , (C) Fe100 e (D) Fe100rG1	25
Figura 15. Micrografia das amostras C100 e C100rG . (A) C100 com magnificação de 100X, (B) C100 com magnificação de 5,500X, (C) C100rG1 com 100X de magnificação e (D) C100rG com magnificação de 600X.	26
Figura 16. Micrografias das amostras Fa10rG0.1 e Fa10rG1 . (A) Magnificação de 100X da amostra Fa10rG0.1 , (B) Magnificação de 600X da amostra Fa10rG0.1 , (C) Magnificação de 100X da amostra Fa10rG1 e (D) Magnificação de 5,500X da amostra Fa10rG1	27
Figura 17. Magnificações da amostra Fe100 de (A) 100X, (B) 5,500 e da amostra Fe100rG1 (C) 100X, (D) 300X, (E) 1500X e (F) 5,500X.	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Pontos de fusão em °C de haletos de metais alcalinos e seus raios iônicos (em parêntesis) em Å (Adaptado de Weast <i>et al.</i> 1978).	13
Tabela 2. Codificação e descrição das massas moleculares dos PLLA-LI*	16
Tabela 3. Descrição dos filmes produzidos e codificação das amostras.	17
Tabela 4. Propriedades térmicas dos filmes produzidos determinadas por TGA*	21
Tabela 5. Resultados referentes às análises de DMA*	23
Tabela 6. Resultado de Ângulo de contato para todos os filmes preparados*	24
Tabela 7. Resultados dos ensaios de Menor Concentração Antibiofilme.	29

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVO.....	4
2.1 OBJETIVO GERAL.....	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 POLÍMEROS, BIOPOLÍMEROS E BIONANOCOMPÓSITOS.....	5
3.2 POLI(ÁCIDO LÁTICO) (PLA).....	9
3.3 LÍQUIDOS IÔNICOS E SAIS IMIDAZÓLICOS.....	12
3.4 GRAFENO.....	14
4 METODOLOGIA.....	16
4.1 PRODUÇÃO DOS FILMES.....	16
4.2 ANÁLISES TÉRMICAS E MECÂNICAS.....	18
4.3 ANÁLISE DE ÂNGULO DE CONTATO DA ÁGUA.....	18
4.4 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	18
4.5 ENSAIO MENOR CONCENTRAÇÃO ANTIBIOFILME.....	18
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	20
5.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES PARA O SOLVENT CASTING.....	20
5.2 OBTENÇÃO DOS FILMES.....	20
5.3 ANÁLISES TÉRMICAS E MECÂNICAS.....	21
5.4 ÂNGULO DE CONTATO E ANÁLISE MORFOLÓGICA.....	24
5.5 ENSAIOS DE MENOR CONCENTRAÇÃO ANTIBIOFILME.....	29
6 CONCLUSÕES.....	30
REFERÊNCIAS.....	31
APÊNDICE A – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS.....	37
APÊNDICE B – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO.....	39

1 INTRODUÇÃO

A produção de polímeros derivados do petróleo incentivou o desenvolvimento da ciência e tecnologia, especialmente nas últimas décadas. Até 2009 produzia-se em média aproximadamente 140 milhões de toneladas por ano (SHIMAO, 2001). Nos Estados Unidos, aproximadamente 20% de todos os resíduos sólidos corresponde aos polímeros sintéticos, situação muito similar a encontrada na Alemanha, onde o percentual é de 25% (JAYASEJARA *et al.* 2005). Apesar de investimentos em tecnologias de reciclagem por parte das indústrias, no cenário atual onde o maior volume de mercado encontra-se justamente na classe de polímeros descartáveis, que possuem poucos requisitos de qualidade e baixo custo, a disposição final destes materiais é um problema ambiental (KYRIKOU *et al.* 2007).

Uma comparação entre os mercados de polímeros encontra-se apresentada na **Figura 1**, onde as poliolefinas (por exemplo polietilenos e poliprolíenos), apresentam-se como os principais movimentadores desta indústria. As poliolefinas são majoritariamente derivadas de combustíveis fósseis, como o petróleo. Além dos custos do processo de extração da matéria prima, a produção destes polímeros envolve técnicas de *cracking*, produção de monômeros e finalmente dos polímeros, todos estes processos somados apresentam um elevado custo energético. Além disso, especialistas preveem que a disponibilidade de combustíveis fósseis está limitada a mais três ou quatro gerações, e 4% das fontes de petróleo são utilizadas para produção de polímeros. (ANDRADY *et al.* 2001; LUNDQUIST *et al.* 2003). Estes dados demonstram a necessidade de investimentos em novas pesquisas que suportem o desenvolvimento de polímeros mais sustentáveis para o planeta em termos financeiros e ecológicos (KYRIKOU *et al.* 2007; BONNADIER *et al.* 2004).

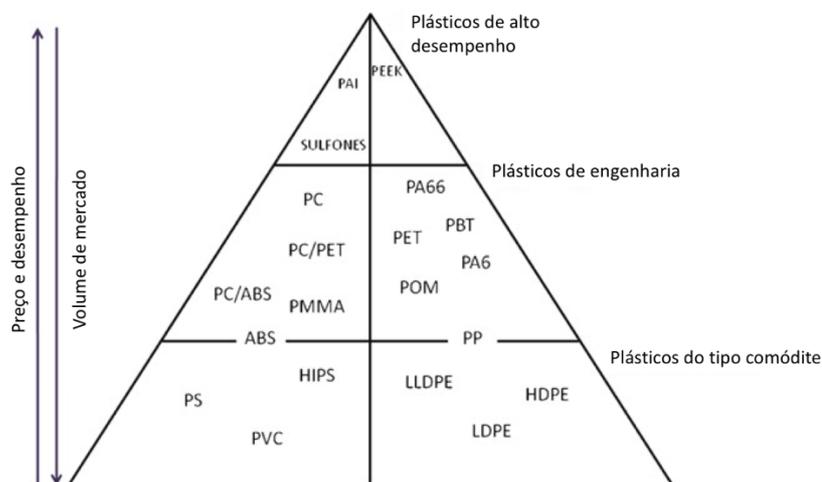


Figura 1. Comparativo entre volume de mercado entre diferentes classes de polímeros em termos de preço e desempenho (Adaptado de BONNADIER *et al.* 2004).

Com intuito de apresentar opções aos polímeros derivados do petróleo, uma nova classe de polímero, os biopolímeros, vem sendo descritos pela literatura como solução para diversas aplicações médicas e mecânicas, principalmente pelo fato de serem produzidos por fontes renováveis. Por serem biodegradáveis, estes podem ser utilizados no armazenamento de alimentos, sacolas de lixo ou de uso doméstico, embalagens em geral e etc. Além das aplicações gerais, os biopolímeros também têm sido apresentados como solução dentro das ciências médicas, que podem ser divididas em três categorias: sistemas de entrega de drogas, auxiliares para fechamento e tratamento de feridas, dispositivos para implantes cirúrgicos (DAVASHI *et al.* 2015; BISHAI *et al.* 2014).

Uma classe mais específica de biomateriais baseados em poli-ácido lático (PLLA) apresenta características únicas, incluindo biodegradabilidade, biocompatibilidade e processabilidade térmica (DAVASHI *et al.* 2015; BISHAI *et al.* 2014). Além de apresentarem boas propriedades térmicas e biológica, as propriedades mecânicas do PLLA como o módulo de Young e tensão deformação, são comparáveis com a de outros polímeros tradicionais como polipropileno, poliestireno ou polietileno (HAMAD *et al.* 2015).

É possível abrir o leque de aplicações dos biopolímeros com a aplicação de nanocargas como os nanotubos de carbono, sílica ou grafeno. O grafeno é uma camada bidimensional de átomos de carbono com hibridização sp^2 e tem sido comumente utilizado na sua forma de óxido de grafeno reduzido (rGO). O grafeno tem recebido tremenda atenção devido as suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, que aplicadas em polímeros, trouxe a possibilidade de se produzir materiais com propriedades inéditas (ZHU *et al.* 2010; GEIM *et al.* 2007; COMPTON *et al.* 2010). Uma dificuldade na aplicação destas nanocargas em polímeros como por exemplo o PLLA se encontra na baixa dispersão destes na matriz polimérica.

Além do uso de biomateriais, há a possibilidade de realizar funcionalizações em matrizes poliméricas com intuito de adquirir novas propriedades, uma dessas possibilidades é a utilização de líquidos iônicos imidazólicos (RIDUAN *et al.* 2007), que são derivados catiônicos do heterociclo imidazol neutro, com ponto de fusão inferior ou igual 100 °C. A combinação dos cátions imidazólicos com ânions orgânicos ou inorgânicos leva a compostos com propriedades físico-químicas e biológicas únicas. Atualmente, estas substâncias apresentam uma variedade de aplicações como antimicrobianos, antioxidantes e antifibrosos (RAQUEZ *et al.* 2010; BERGAMO *et al.* 2015;). Aplicados à polímeros biocompatíveis, o universo de aplicações destes se expande também para a área de materiais (SMIGLAK *et al.*

2014), um exemplo da dispersão de líquido iônico na matriz de PLLA apresentou resultados de atividade antibiofilme, biocompatibilidade além de modificações em propriedades mecânicas e térmicas (Schrekker *et al.* 2016).

Uma possível solução para a dificuldade de dispersar nanocargas em PLLA é a de utilizar PLLA funcionalizado com líquido iônico (PLLA-LI), o que pode levar a uma melhor interação entre o óxido de grafeno reduzido (rGO) e a matriz polimérica, uma vez que o líquido iônico e o rGO interagem fortemente, como representado na **Figura 2**. O caráter inovador do presente projeto de pesquisa é a produção e investigação das propriedades mecânicas, térmicas e antibiofilme de um novo bionanocompósito de PLLA-LI com adição de rGO.

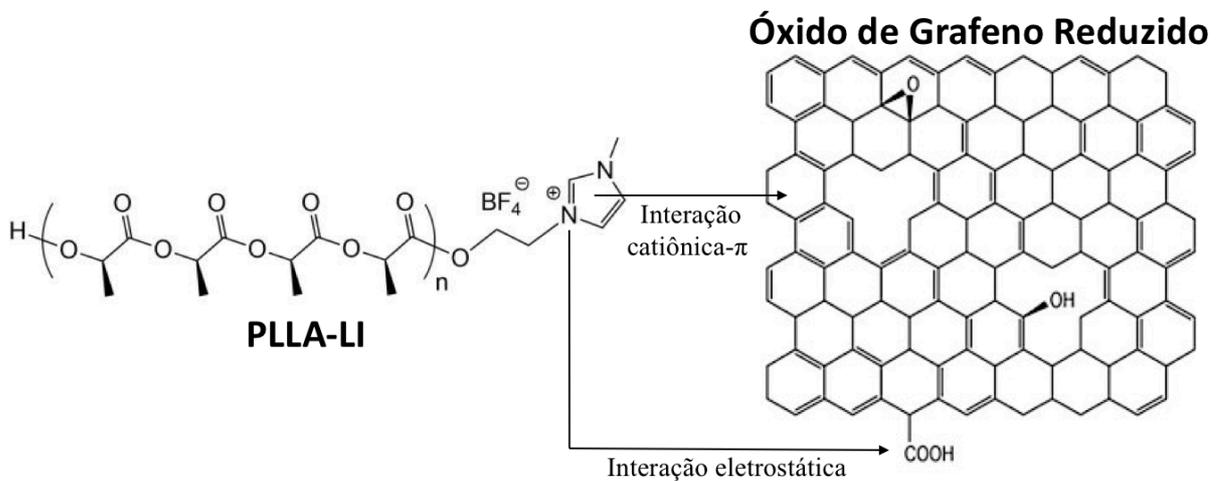


Figura 2. Possíveis interações entre o óxido de grafeno reduzido e PLLA-LI

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Preparar e caracterizar em termos de propriedades térmicas, mecânicas e antibiofilme, novos materiais da classe bionanocompósito polimérico a base de óxido de grafeno reduzido (rGO) e PLLA-LI.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Testar a capacidade de formação de filmes de PLLA-LI puros, blendas destes em PLLA comercial tal qual com a adição de nanocargas de rGO.
- Avaliar os efeitos da presença de líquido iônico na dispersão do rGO nos filmes.
- Estudar as propriedades térmicas e mecânicas dos filmes preparados.
- Caracterizar os efeitos da presença de LI e rGO em termos de molhabilidade.
- Avaliar a morfologia dos filmes produzidos.
- Testar o potencial antibiofilme dos filmes produzidos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLÍMEROS, BIOPOLÍMEROS E BIONANOCOMPÓSITOS.

A demanda atual por plásticos, que são estruturas poliméricas, nunca foi tão alta e tende a seguir crescendo em todas as atividades industriais, especialmente no ramo de embalagens e utensílios domésticos, assim como na medicina e na indústria automobilística. Essa popularização se deve principalmente ao baixo custo de produção quando comparado a outros materiais e também a versatilidade de propriedades que podem ser adquiridas, como por exemplo: durabilidade, peso reduzido, resistência a corrosão, isolamento térmico e elétrico, elevada resistência mecânica e facilidade na produção de produtos de diferentes formas, cores e tamanhos (ANDRADY & NEAL, 2009; REDDY *et al.* 2007).

Polímeros são macromoléculas compostas por subunidades que se repetem ao longo de uma cadeia. Estas são caracterizadas pelo seu tamanho, estrutura química e interações inter e intramoleculares. Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), a definição formal de polímero é “uma substância composta de moléculas caracterizadas por uma repetição múltipla de uma ou mais espécies de átomos ou grupos de átomos (unidade constitucional), ligadas umas nas outras em quantidades suficientes fornecendo um conjunto de propriedades, que não variam com a adição ou remoção de uma ou algumas das unidades constitucionais”. Segundo Canevarolo (2004), o polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) unidades de repetição denominados meros, ligadas por ligações covalentes. A unidade básica de um polímero é conhecida como monômero, este deve se ligar covalentemente com no mínimo outros dois monômeros para que haja uma reação em cadeia de polimerização (LAROTONDA, 2002).

Materiais poliméricos podem ser classificados em três grandes grupos de acordo com o as suas propriedades mecânicas (BILLMEYER, 1984):

- Borrachas ou elastômeros, os quais apresentam elevada elasticidade dentro de uma faixa de temperatura. Estes possuem normalmente cadeias flexíveis amarradas umas às outras, com baixa densidade de ligação cruzada;
- Plásticos, que são materiais orgânicos macromoleculares constituídos usualmente por resinas sintéticas ou polímeros naturais modificados os quais, embora sólidos no estado final, podem tornar-se fluidos e moldáveis por ação isolada ou conjunta de calor e pressão;
- Fibras, que englobam macromoléculas lineares, estas podem ser orientadas longitudinalmente. Apresentam estreita faixa de extensibilidade, parcialmente reversíveis,

termoestáveis, infusíveis em alguns casos mantendo de forma geral as propriedades mecânicas.

Dentro destas definições, plásticos, de acordo com as características tecnológicas de fusão e/ou de solubilidade podem ser agrupados em três outros grupos: termoplásticos, que fundem e solidificam por resfriamento em processo reversível, o que os torna aplicáveis em processos de extrusão, como por exemplo polietileno, poliestireno e poliamida; termorrígidos ou termofixos, que fundem por aquecimento e formam ligações cruzadas intermoleculares irreversíveis, não permitindo o seu reprocessamento (resina epoxídica e baquelite são exemplos desta classe); e boroplásticos, que se rearranjam quando há elevação de pressão e temperatura.

Apesar das vantagens práticas e financeiras que o plástico nos traz, em meio ao aumento desenfreado da produção e do descarte inadequado destes, alguns inconvenientes passaram a surgir. Ao contrário de outros materiais, como a madeira, os plásticos levam muito tempo, as vezes milhões de anos para se degradar, permanecendo assim intactos por muito tempo, levando a uma série de problemas ambientais (CBIP, 1996).

Há pelo menos duas décadas, uma nova classe de polímeros começou a receber atenção pela comunidade acadêmica devido as suas propriedades diferenciadas e suas possíveis aplicações que se apresentam como soluções ambientais, práticas e de saúde (CHANDRA e RUSTGI, 1998). Esta nova categoria ficou conhecida como a de polímeros biodegradáveis. A preocupação com o meio ambiente é de suma importância para propiciar um futuro sustentável para a humanidade e, estimando que o petróleo é finito, um novo campo com perspectivas incalculáveis de aplicações está surgindo.

O termo biodegradável se define pela capacidade de um material se decompor em dióxido de carbono, metano (meio anaeróbio), água e/ou compostos inorgânicos a partir de ação microbiológica (AVÉROUS, 2004). Para o caso de polímeros biodegradáveis, quando existem condições adequadas de umidade, temperatura e disponibilidade de oxigênio, a biodegradação leva à fragmentação ou desintegração do polímero de origem biológica sem emissão de resíduos tóxicos ou nocivos para o ambiente (CHANDRA; RUSTGI, 1998). Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados conforme sua origem, como apresentado na **Figura 3**.

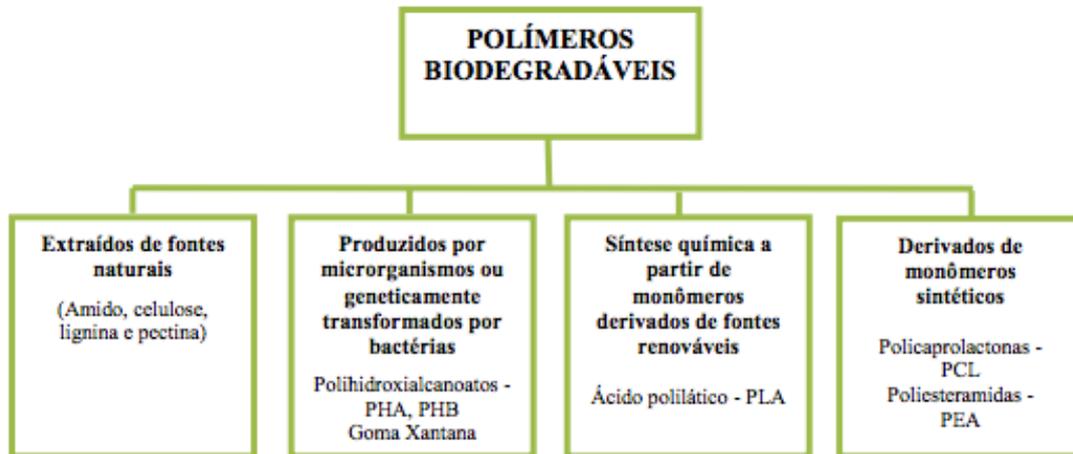


Figura 3. Classificação de polímeros biodegradáveis conforme sua origem (AVÉROUS, 2004).

A biodegradabilidade é um conceito ainda em debate em alguns nichos acadêmicos. Neste sentido, durante o *Second International Scientific Workshop on Biodegradable Polymers and Plastics*, definiu-se que um polímero biodegradável deve ser degradado, pelo menos parcialmente, por um Sistema biológico (LI & VERT, 1995). Segundo CECAE (2003), existe um consenso de que um plástico se torna biodegradável quando existe em sua estrutura componentes que acelerem a sua degradação, leia-se perda de massa molecular média. Este conceito vai contra a dependência de ação enzimática microbiológica, que é uma das bases para um processo de biodegradação.

De maneira genérica, a degradação de polímeros expostos ao ambiente pode acontecer por uma das rotas abaixo (INNOCENTINI e MARIANI, 2005):

- a) Biodegradação ou degradação microbiana: através de enzimas produzidas por microrganismos que podem se desenvolver em meio anaeróbico ou aeróbico. Se a remoção do polímero do ambiente for via microrganismos, sem gerar resíduos tóxicos, este será considerado 100% biodegradável.
- b) Fotodegradação: acontece através da incidência de radiação ultra-violeta do sol no material. A fotodegradação costuma facilitar a biodegradação por incentivar a formação de grupos oxigenados e reduzir a massa molar média, gerando pequenos fragmentos que podem ser posteriormente biodegradados pelos microrganismos presentes no meio.
- c) Erosão ou desgaste ambiental: pode ser promovido pelas variáveis climáticas como correntes de vento, chuvas e temperatura. Também pode ocorrer por ação de alguns invertebrados e insetos, tais como caracóis e lesmas que povoam os jardins. A biodegradação posterior destes fragmentos será muito importante para a sua incorporação no ciclo de vida natural.

d) Degradação química: ocorre por intermédio de aditivos presentes na sua formulação, como agentes antioxidantes. Nestes casos, a oxidação de duplas ligações, presentes em ácidos graxos insaturados, óleos e borrachas de baixa massa molecular, produzem peróxidos os quais se decompõem em radicais altamente reativos. Estes reagem com as cadeias produzindo fragmentos menores, que posteriormente podem ser biodegradados em ambiente adequado.

Qualquer uma das rotas de degradação acima descritas, ou uma combinação destas, contribui para a degradação de um polímero caso ocorra. A **Figura 4** mostra uma representação esquemática da degradação de uma cadeia polimérica.

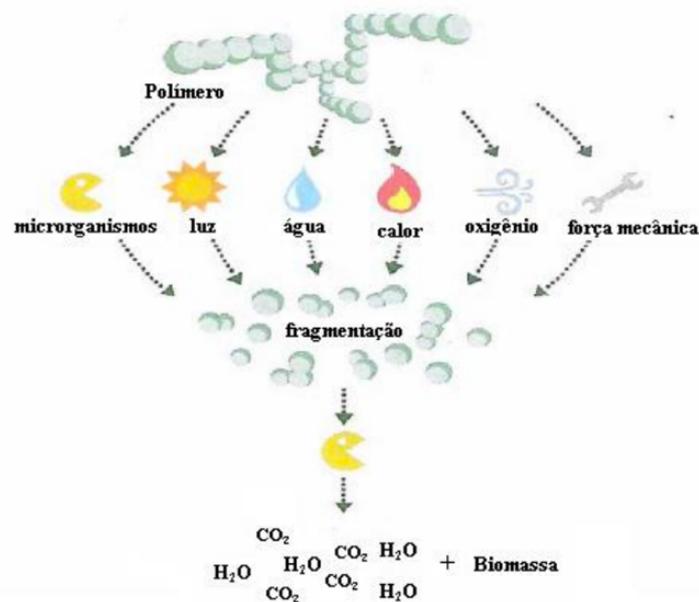


Figura 4. Representação de possíveis rotas que levam a degradação de polímeros. (INNOCENTINI e MARIANI, 2005).

Originalmente, este novo tipo de polímero biodegradável foi desenvolvido para ser aplicado em indústrias de embalagens, setores agrícolas e na liberação de fármacos, aplicações estas que não requerem uma alta resistência mecânica (Mohanty *et al.* 2000). As maiores barreiras para a aceitação destes materiais como substitutos para os tradicionais polímeros não biodegradáveis estão na performance mecânica limitada e no alto custo destes polímeros. Uma solução para esta dificuldade vem sendo apresentada a partir da da adição de nanocargas na matriz de polímeros biodegradáveis, gerando bionanocompósitos poliméricos. Estes se apresentam como materiais com melhores propriedades térmicas e mecânicas em relação a compósitos de escala micrométrica e biopolímeros sem a adição de nanocargas.

3.2 POLI(ÁCIDO LÁTICO) (PLA)

Existe um exemplo de polímero compostável, derivado de fontes renováveis como o amido e o açúcar, trata-se do Poli(ácido lático) (PLA). Este até uma década, por ser biocompatível, era produzido e aplicado apenas em áreas médicas como em implantes, suportes de tecidos e suturas internas, muito em função do seu alto custo e massa molar limitada. Porém, nos últimos anos a tecnologia e os desenvolvimentos da ciência permitiu que o PLA pudesse ser sintetizado também com altas massas molares e com custos reduzidos, ampliando assim o seu leque de aplicações (DATTA; HENRY, 2006).

Pelo fato do PLA ser um polímero sustentável, este vem ganhando força como um material promissor para reduzir o problema social e ambiental do destino de resíduos sólidos (AURAS; HARTE; SELKE, 2004a; GARLOTTA, 2001). Além disso, este apresenta baixa toxicidade (CONN *et al.* 1995), e tem sido estudado com intuito de aplicações em embalagens de alimentos e outros tipos de materiais domésticos (WEBER *et al.* 2002).

O PLA é definido como um poliéster alifático derivado de ácidos α -hidróxi. A matéria prima para a síntese do mesmo pode ser a molécula de ácido lático (α -ácido 2-hidroxiopropanóico), que é quiral, podendo ser do tipo L (levógiro) ou D (destrógiro) ácido lático como apresentado na **Figura 5**, podendo assim gerar tanto PLA racêmico quanto Poli(L-ácido lático) (PLLA) quanto Poli(D-ácido lático), que são diferentes em termos de cristalinidade e outros fatores, PLLA acarretar menos custos para sua produção. Quando comparado a polímeros provenientes de fontes não renováveis, o PLA de forma geral (Incluindo suas versões oticamente puras) apresenta razoáveis propriedades óticas, físicas, mecânicas e de barreira (AURAS *et al.* 2003).

As propriedades de barreira a solventes orgânicos o PLA, tais como acetato de etila e D-limoneno (1-metil-4-isopropenilciclohexeno-1), são comparáveis ao Polietileno tereftalato (PET). Já em termos mecânicos, o PLA não orientado (orientação das cadeias) é mais frágil, porém possui boa resistência e rigidez enquanto que o PLA orientado é comparável ao PET e superior ao PS (poliestireno) orientado (AURAS; SINGH; SINGH, 2005). Os módulos de tensão e flexão do PLA são superiores ao polietileno de alta densidade (PEAD), polipropileno (PP) e PS, no entanto, a resistência ao impacto Izod e a alongação na ruptura dos mesmos materiais são inferiores para o PLA (AURAS; HARTE; SELKE, 2006).



Figura 5. Estrutura química do L-ácido láctico (esquerda) e D-ácido láctico (direita) (Adaptado de Auras, *et al.* 2004a).

O ácido láctico pode ser produzido através da fermentação de carboidratos ou por síntese química de forma renovável. Porém, atualmente, a maior parte da produção do ácido láctico é baseada na rota fermentativa. Datta e Henry (2006) descreveram estudos com uma série de diferentes técnicas para purificação do ácido láctico e do L-lactídeo, que é o dímero de L-ácido láctico (ciclizado), este é usado para a síntese do PLLA pela rota de abertura de anel. A **Figura 6** apresenta um modelo cíclico de produção e reaproveitamento de polímeros a base de ácido láctico.

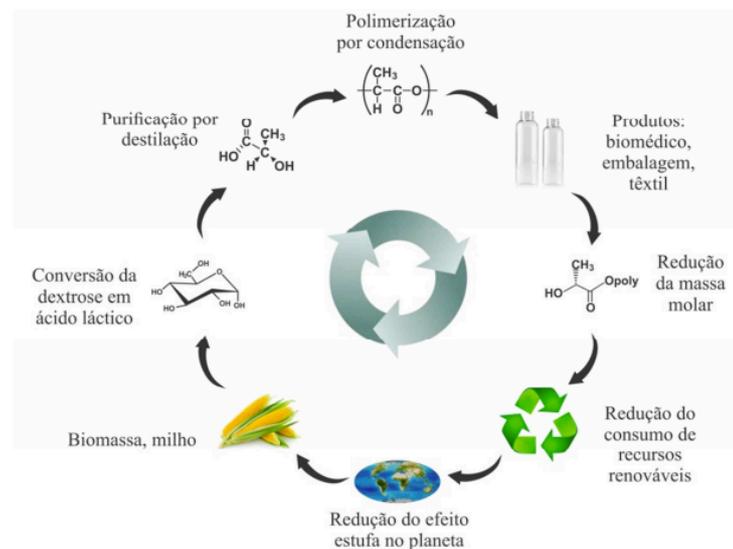


Figura 6. Ciclo de vida dos polímeros obtidos a partir do ácido láctico (Adaptado de Hartmann e Whiteman, 2000).

O PLA apresenta características térmicas similares a outros polímeros termoplásticos como temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m). Acima da T_g (58°C), o PLA se apresenta como um material borrachoso e abaixo dessa temperatura, torna-se vítreo, porém ainda pode ser estirado até que seja resfriado a temperatura de transição β , de aproximadamente -45°C , comportando-se como um polímero frágil (HENTON *et al.* 2005). A

Figura 7 apresenta dados comparativos da T_m e da T_g de diversos polímeros, incluindo o PLA.

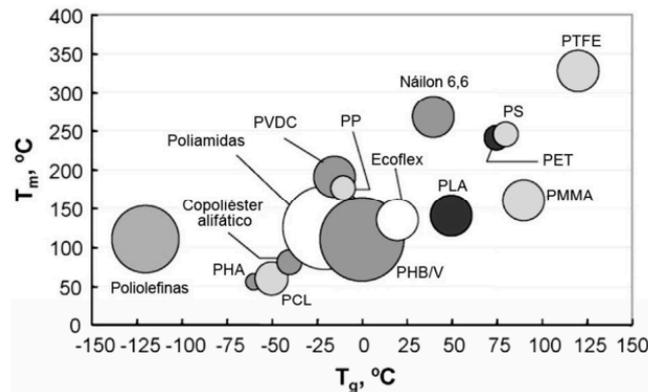


Figura 7. Comparação das Tg e Tm do PLA com relação a outros polímeros (Adaptado de Lim, Auras e Rubino, 2008).

Apesar de ser um ótimo material, um dos inconvenientes no processamento do PLA no estado fundido é a tendência em sofrer degradação térmica por conta da temperatura de processamento e do tempo de residência do polímero na extrusora (TAUBNER; SHISHOO, 2001). De acordo com Kopinkeet *al.* (1996), acima de 200°C, o PLA pode degradar-se a partir do deslocamento intramolecular de ésteres, *cis*-eliminação, reações radicalar e não radicalar combinadas, resultando na formação de CO, CO₂, acetaldeído e metilcetona. No entanto, segundo Mcneill e Leiper (1985), a degradação térmica do PLA é uma reação não radicalar que envolve um éster por meio da transferência de hidroxila ao fim da cadeia. Dependendo do carbono onde a reação ocorre, os produtos resultantes podem ser uma molécula de lactídeo e um anel de oligômero conforme apresentado na **Figura 8** (mecanismo A) ou acetaldeído mais monóxido de carbono, indicado pelo mecanismo B.

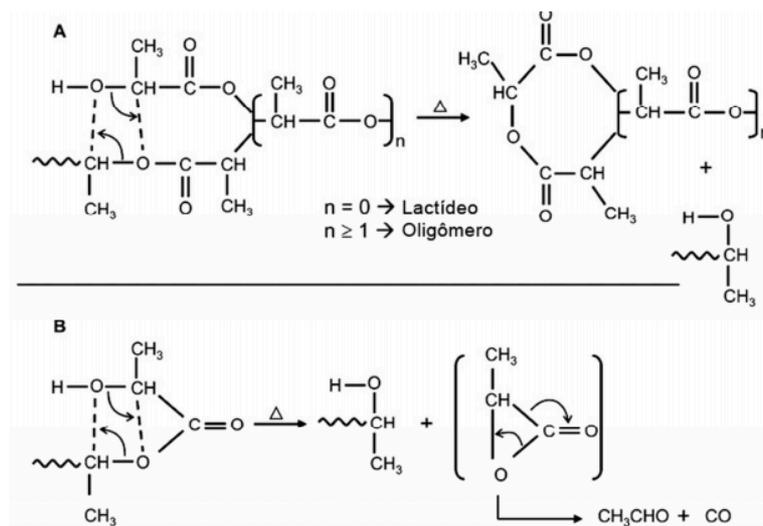


Figura 8. Mecanismos da degradação térmica do PLA (A e B) (Adaptado de Mcneill e Leiper, 1985).

O acetaldeído é considerado atóxico e está presente naturalmente em diversos alimentos. Porém, há um grande interesse na redução de todo e qualquer resíduo gerado durante o processamento do PLA, especialmente se este for utilizado em embalagens destinadas a entrar em contato com alimentos. A migração do acetaldeído para os alimentos pode alterar o sabor, afetando as propriedades organolépticas do produto (BASHIR *et al.* 2002; SUGAYA *et al.* 2001; VILLAIN; COUDANE; VERT, 1994).

Em busca de melhorar estes atributos, como citado anteriormente, aplica-se as matrizes poliméricas aditivos que podem gerar nanocompósitos poliméricos, estes são produzidos a partir da aplicação de nanocargas que apresentam pelo menos uma dimensão em escala nanométrica. Quando se favorece a adesão interfacial entre matriz/nanocarga, atinge-se uma dispersão homogênea, gerando assim alterações na mobilidade molecular, no comportamento de relaxação e, conseqüentemente, nas propriedades térmicas e mecânicas do material (AZIZI SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005; DALMAS *et al.* 2007; DUBIEF; SAMAIN; DUFRESNE, 1999). A aplicação de nanopartículas orgânicas e inorgânicas em PLA foi realizada com intuito de melhorar propriedades térmicas, mecânicas e de barreira. Diferente das partículas micro e macroscópicas, como por exemplo, talco, fibra de vidro e partículas de carbono, as nanopartículas ou nanoestruturas podem levar a melhorias significativas nas propriedades dos materiais mesmo com a adições em pequenas proporções. Ao longo dos últimos anos, diversos tipos de nanomateriais têm sido utilizados para reforçar o PLA, como silicatos lamelares, nanotubos de carbono, hidroxiapatita, titânio lamelar e hidróxido de alumínio (CHEN *et al.* 2005; HIROI *et al.* 2004; KIM; LEE; KNOWLES, 2006; KUAN *et al.* 2007; NISHIDA *et al.* 2005; SINGH; SINHA RAY, 2007; SINHA RAY *et al.* 2002; SINHA RAY *et al.* 2003; SINHA RAY; BOUSMINA, 2005; SINHA RAY; OKAMOTO, 2003b; SINHA RAY; OKAMOTO, 2003a).

3.3 LÍQUIDOS IÔNICOS E SAIS IMIDAZÓLICOS

Um líquido iônico pode ser definido como um sal que funde a temperaturas iguais ou inferiores a 100°C. Sais de maneira geral possuem elevados pontos de fusão, como apresentado na **Tabela 1** (Weast *et al.* 1978) denominados sais fundidos quando em fase líquida.

Sais fundidos, muito pela elevada temperatura em que se encontram, normalmente são corrosivos e tóxicos. Porém, este meio puramente iônico apresentaria características únicas de solvatação para reações orgânicas ou mesmo outras aplicações ainda desconhecidas. Em meio a este fato, sais que são líquidos a temperatura ambiente tem sido alvo de diversas pesquisas nas últimas décadas e, sabe-se atualmente que ao aumentar o tamanho tanto do ânion quanto do

cátion diminui-se a temperatura de fusão do sal, fenômeno este governado pelo empacotamento da rede cristalina (Weast *et al.* 1978).

Tabela 1. Pontos de fusão em °C de haletos de metais alcalinos e seus raios iônicos (em parêntesis) em Å (Adaptado de Weast *et al.* 1978).

	Li ⁺ (0,68)	Na ⁺ (0,97)	K ⁺ (1,33)	Rb ⁺ (1,47)	Cs ⁺ (1,67)
F ⁻ (1,33)	845	993	856	795	703
Cl ⁻ (1,81)	605	801	770	718	645
Br ⁻ (1,96)	550	747	734	693	636
I ⁻ (2,20)	449	661	681	647	626

O primeiro líquido iônico a ser descrito foi o sal de amônio [EtNH₃][NO₃] em 1914. Desde então outras importantes descobertas foram apresentadas, como os sais haloaluminato de 1,3-dialquilimidazólico e haloaluminato de alquilpiridínico, nos anos 70, e a combinação de cátions baseados em anel imidazol com os ânions tetrafluoroborato e hexafluorofosfato, nos anos 90 (DONG *et al.* 2014).

Uma das aplicações dos líquidos iônicos se dá na área de química orgânica sintética, como solventes. Estes se apresentam como alternativas aos solventes orgânicos e inorgânicos convencionais, uma vez que podem ser compostos por íons pouco coordenantes, o que os caracteriza como solventes polares e não coordenantes. Ainda, pelo fato de serem imiscíveis com a maioria dos solventes orgânicos, podem ser aplicados como opção polar não-aquosa para sistemas bifásicos. Cabe destacar a não volatilidade destes, o que permite por exemplo o seu uso em sistemas a vácuo, diferente dos solventes orgânicos tradicionais (WELTON, 1999).

Líquidos iônicos que contêm o cátion imidazólico são muito utilizados, apresentando importância na área de colóides e suas interfaces. O anel imidazol (nêutro) inclusive está presente em moléculas de importância biológica, como o aminoácido histidina. Compostos dessa categoria tem propriedades diversas que variam de acordo com o seu ânion e com o tamanho de cadeia alquílica do cátion, cadeias mais longas resultam em líquidos iônicos de caráter surfactante; aqueles com cadeias curtas possuem habilidade de formar nanoestruturas em água (SHARMA; MAHAJAN, 2014). As possibilidades de aplicação de sais imidazólicos são diversas, esta versatilidade pode ser exemplificada pelo relato de Schrekker *et al.* (2013) onde líquidos iônicos com atividade antiobiofilme foram apresentados. Outro exemplo a ser citado foi publicado por Schrekker *et al.* (2016) onde os sais imidazólicos foram dispersos em uma matriz de PLLA visando a atribuição e atividade antibiofilme e melhora de características mecânicas.

3.4 GRAFENO

O grafeno vem ganhando cada vez mais destaque pelo fato de se apresentar como um material com excelentes propriedades mecânicas, tensão de ruptura 200 vezes maior do que a do aço, ótima condutividade térmica e boa condutividade elétrica (LEE *et al.* 2008).

A estrutura do grafeno foi proposta teoricamente no ano de 1946 a partir de um estudo de grafite por cristalografia de raio-X (WALLACE, 1947). Porém, apenas em 2004, liderados por André K. Geim, um grupo de cientistas isolou e observou pela primeira vez uma folha de grafeno, obtida pelo método de esfoliação mecânica do grafite (NOVOSELOV *et al.* 2004; GEIM & NOVOSELOV, 2005).

A definição de grafeno pode ser utilizada quando há uma única camada de átomos de carbono no estado de hibridização sp^2 que se apresenta estruturada em anéis hexagonais, gerando o que ficou conhecido como rede de favo de mel (*honeycomblattice*). O grafite resume-se em várias folhas de grafeno empacotadas e ligadas umas às outras por interações de van der Waals e π - π como ilustrado na **Figura 9c** (KIM *et al.* 2010).

Pelo fato de funcionar ora como semicondutor, ora como condutor, o grafeno se destaca de outros materiais. Este fator está diretamente relacionado com a sua estrutura de bandas eletrônicas, uma vez que o grafeno apresenta um gap nulo nos pontos de Dirac (LIMA, 2012). Ainda devido a sua estrutura peculiar, o grafeno apresenta propriedades térmicas, elétricas e mecânicas bem características, o que também o diferencia dos demais materiais já estudados. Outras particularidades do grafeno são: elevada área específica, alta estabilidade térmica e condutividade elétrica, elevada transmitância óptica (aproximadamente 97% para uma única folha de grafeno), entre outras. Por este fato, o mesmo pode ser aplicado com diferentes objetivos em diferentes tipos de materiais visando características inovadoras.

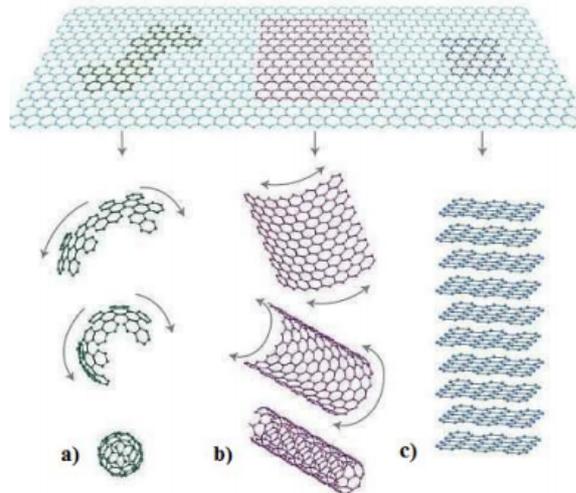


Figura 9. - Algumas formas alotrópicas do carbono: a) fulerenos, b) nanotubo de carbono, c) folhas de grafeno (Adaptada de KIM *et al.* 2010).

O grafeno pode ser produzido por diferentes métodos. Dentre elas destaca-se o crescimento epitaxial em substrato isolante, deposição química na fase vapor, esfoliação mecânica do grafite e redução do óxido de grafeno, que atualmente é o método mais adotado na produção de grafeno em larga escala, para este processo inicialmente oxida-se o grafeno para que a distância entre as lâminas aumente e posteriormente reduz-se o mesmo com intuito de obter grafeno novamente, neste caso, comumente chamado de óxido de grafeno reduzido (rGO) (HACK, 2014).

4 METODOLOGIA

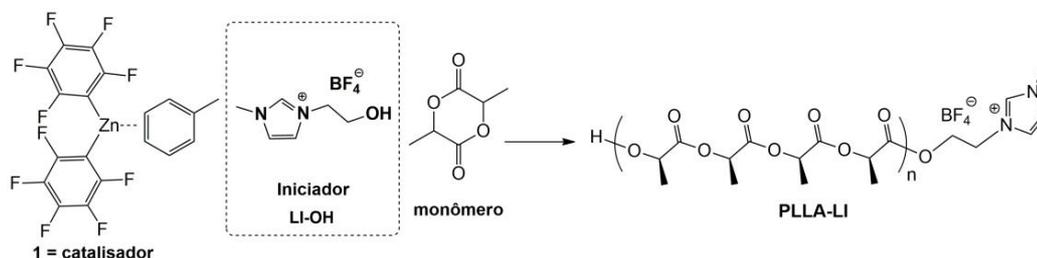
4.1 PRODUÇÃO DOS FILMES

Seis filmes de poli(L-ácido láctico funcionalizado com o líquido iônico imidazólico 3-(2-hidroxi-etil)-1-metilimidazol tetrafluorborato (PLLA-LI) foram sintetizados e caracterizados pelo próprio grupo de pesquisa e disponibilizados para utilização neste projeto, na **Tabela 2** encontram-se apresentadas as suas massas moleculares. A estrutura e a reação de síntese do PLLA-LI encontra-se apresentada no **Esquema 1**.

Tabela 2. Codificação e descrição das massas moleculares dos PLLA-LI*.

PLLA-LI	MM g/mol
Fa	9137
Fb	17301
Fc	19372
Fd	21140
Fe	46214
Ff	55748

*Na codificação utilizada a massa molecular foi organizada de forma crescente conforme ordem alfabética.



Esquema 1. Reação para síntese do PLLA-LI utilizado.

Foi utilizado PLLA comercial da marca PURAPOL, referência L100IXS, clorofórmio da marca Synth e o rGO foi disponibilizado pela Prof. Dr. Nara Regina de Souza Basso do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia dos Materiais da PUC-RS. O método de preparo e a caracterização deste encontram-se no **Apêndice B** deste documento.

Na **Tabela 3**, encontra-se descrita a composição e a codificação dos filmes produzidos neste trabalho. As amostras de PLLA-LI foram denominadas alfabeticamente em ordem crescente de massa molecular, rG na codificação corresponde ao rGO, seguido do percentual aplicado e C100 corresponde a PLLA comercial puro. Nos casos em que blendas foram produzidas como na amostra **Fa10**, o 10 posterior ao código do PLLA-LI sempre se refere ao percentual do PLLA-LI em relação ao percentual de PLLA comercial, que no caso citado é de 90%. O procedimento padrão para a síntese destes envolveu a pesagem dos reagentes, iniciando

pelo polímero predominante, seguido, quando pertinente, da pesagem em frasco separado do polímero utilizado como blenda e finalizado com o rGO, quando utilizado, também em frasco separado. Em capela, foi realizada a adição do clorofórmio, lavando e transferindo quantitativamente os reagentes para o balão final. A solvatação para todos os filmes seguiu um padrão de 30 minutos de agitação magnética a temperatura ambiente, 15 minutos de submersão em banho de ultrassom sem aquecimento, e finalizada com mais 30 minutos de agitação, também a temperatura ambiente.

Os moldes utilizados para formação dos filmes (*solvent casting*) foram placas de petri de vidro com raio aproximado de 3,3 cm. Para que a evaporação ocorresse lentamente, as placas foram cobertas com filmes de alumínio com furos homogêneos de espaçamento aproximado de 1 cm entre si. Todos os filmes foram deixados *overnight* e a temperatura ambiente sobre a bancada do laboratório.

Tabela 3. Descrição dos filmes produzidos e codificação das amostras.

Amostra	%PLLA-LI	%PLLA Comercial	%rGO	Massa final [g]	CHCl ₃ [mL]
C100	-	100%	-	0,5	15
C100rG1	-	100%	1	0,5	15
Fa100	100% Fa	-	-	0,2	5
Fb100	100% Fb	-	-	0,2	5
Fc100	100% Fc	-	-	0,2	5
Fd100	100% Fd	-	-	0,2	5
Ff100	100% Ff	-	-	0,2	5
Fa1	1% Fa	99%	-	0,5	15
Fa10	10% Fa)	90%	-	0,5	15
Fa10rG0.1	10% Fa	90%	0,1	0,5	15
Fa10rG0.2	10% Fa	90%	0,2	0,5	15
Fa10rG1	10% Fa	90%	1	0,5	15
Fe100	100% Fe	-	-	0,5	5
Fe100rG1	100% Fe	-	1	0,5	15
Fe10r0.1	10% Fe	90%	0,1	0,5	15
Fe10rG1	10% Fe	90%	-	0,5	15

4.2 ANÁLISES TÉRMICAS E MECÂNICAS

Todos os filmes foram submetidos a Análise termogravimétrica (TGA) no equipamento Q50 (TA Instruments) na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). A faixa de temperatura foi da temperatura ambiente à 600 °C, a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. Todas as análises foram conduzidas sob atmosfera de de N₂ 5.0 a um fluxo de 60 mL/min. As amostras (10 mg) foram alocadas em painéis de platina. Para cada medida a panela de platina vazia foi utilizada como referencia.

Para as análises dinâmico-mecânicas (DMA), foi utilizado o equipamento Q800 (TA Instruments) da Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS. Amostras retangulares com comprimento de 11,5814 mm e largura de 6,9600 mm foram testadas no modo de deformação multi-frequente. A tensão aplicada foi de 125%. Os módulos foram testadas entre 30 e 90 °C a uma taxa de aquecimento de 3 °C/min com força constante e estática de 0.01 N. O módulo de armazenamento (E') tanto quanto o fator de perda $\delta = E''/E'$, com E'' definido como módulo de perda foram registrados.

4.3 ANÁLISE DE ÂNGULO DE CONTATO DA ÁGUA

As análises foram conduzidas no equipamento Drop Shape Analyzer DSA100 (KRUSS) no Laboratório Multiusuário de Análise de Superfícies (LAMAS) do Instituto de Química da UFRGS. O volume depositado nas amostras foi de 3 µL e foi realizado por uma seringa automatizada. O ângulo de contato foi determinado a partir da linha tangente, apropriadamente posicionada no contorno da gota em relação a superfície plana. Os ângulos de contato foram medidos utilizando o Software do equipamento (Advance – Drop Shape).

4.4 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A análise morfológica dos filmes foi realizada utilizando o equipamento MEV JSM 6060 (JEOL) no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS, operando em 5 kV. As amostras foram alocadas em amostradores cobertos com um filme de PELCO (camada de carbono condutivo). Além disso, mais uma aplicação de carbono foi espalhada na superfície da amostra com intuito de elevar a condutividade elétrica.

4.5 ENSAIO MENOR CONCENTRAÇÃO ANTIBIOFILME

A capacidade das amostras de impedir o crescimento dos biofilmes de *Candida tropicalis* ATCC 13803 e *Candida albicans* ATCC 44858 foi determinada pelo Ensaio de Menor Concentração Antibiofilme, seguindo os protocolos CLSI M27-A3 e CLSI M38-A2, com modificações. Colônias puras e jovens das leveduras foram repicadas e crescidas em Placas

de Petri com Ágar Sabouraud com Cloranfenicol a 36 °C por 24 h em estufa. Os testes foram conduzidos no Grupo Multidisciplinar em Química Médica e Microbiológica (MUMIC) do Instituto de Química da UFRGS.

As colônias das leveduras foram adicionadas a 6 mL de uma solução salina estéril (0,9%) para preparar o inóculo de 10^6 UFC/mL (100% Transmitância para Salina 0,9% e 90% Transmitância para o inóculo fúngico, verificados em Turbidimêtro). As amostras (cortadas em circunferência com diâmetro de 5 mm) foram colocados na Bancada de Fluxo Laminar Vertical com UV (Ultravioleta) para esterilização por 30 min. Aliquotas de 20 μ L do inóculo foram transferidos para uma microplaca de 96 poços e complementadas com 180 μ L do meio Roswell Park Memorial Institute (RPMI), juntamente com as amostras para então serem incubados à 36 °C por 24 h. Todas as amostras foram testadas em quadruplicatas (4 poços).

Após isto, a solução dos poços da placa de 96 poços foi removida, os polímeros foram lavados com 1 mL de Salina estéril (0.9%) para remover as células não aderentes. Subsequentemente, os polímeros foram recolocados nos respectivos poços, na mesma placa, seguindo-se da adição de 160 μ L de brometo de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazólio (MTT), a fim de corar as células viáveis aderidas nos polímeros. Após três horas, a solução de MTT foi removida e as amostras foram tratadas com 160 μ L de Isopropanol por 15 min. As intensidades de absorção nos comprimentos de onda de 570 e 690 nm foram determinadas em um Leitor de Microplacas Biochrom EZ 400, utilizando 100 μ L de amostra de cada solução de isopropanol. A amostra C100, com 20 μ L do inóculo e 180 μ L de RPMI, foi utilizada como controle positivo do ensaio. Como controle negativo do ensaio, 200 μ L do meio RPMI foi utilizado (Trafny *et al.* 2013).

A seguinte fórmula foi utilizada para determinar a porcentagem de impedimento da formação do biofilme nas amostras:

$$100 - [(Média do Teste) \div (Média do Controle)] \times 100$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES PARA O SOLVENT CASTING

Na **Figura 10** é possível verificar que, ainda em solução de clorofórmio, a dispersão de rGO é muito mais eficiente visualmente na amostra com presença de PLLA-LI, isso se dá justamente pela presença do LI que interage fortemente com o rGO de forma não covalente com interações π - π .

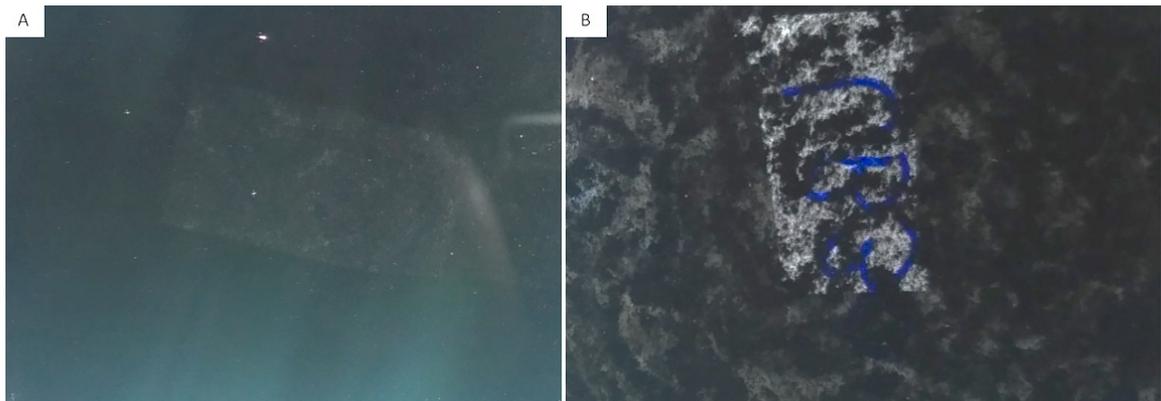


Figura 10. Dispersão do rGO nas amostras **Fa10rG1** (A) e **C100rG1** (B) no processo de *solvent casting* antes da evaporação do solvente.

5.2 OBTENÇÃO DOS FILMES

Todos as amostras citadas na **Tabela 3** geraram filmes poliméricos visualmente homogêneos com exceção da amostra Fa10, que possivelmente não gerou filme devido a sua baixa massa molecular. A **Figura 11** apresenta filmes produzidos com amostras de PLLA puro, funcionalizado, blendas e com adição de rGO (**C100**, **Fc100** e **Fe100**, **Fe10** e **Fe100rG0.1**, respectivamente). Todos os filmes sem adição de rGO apresentaram-se transparentes com exceção do filme **Fe100**, representado na **Figura 11E**.

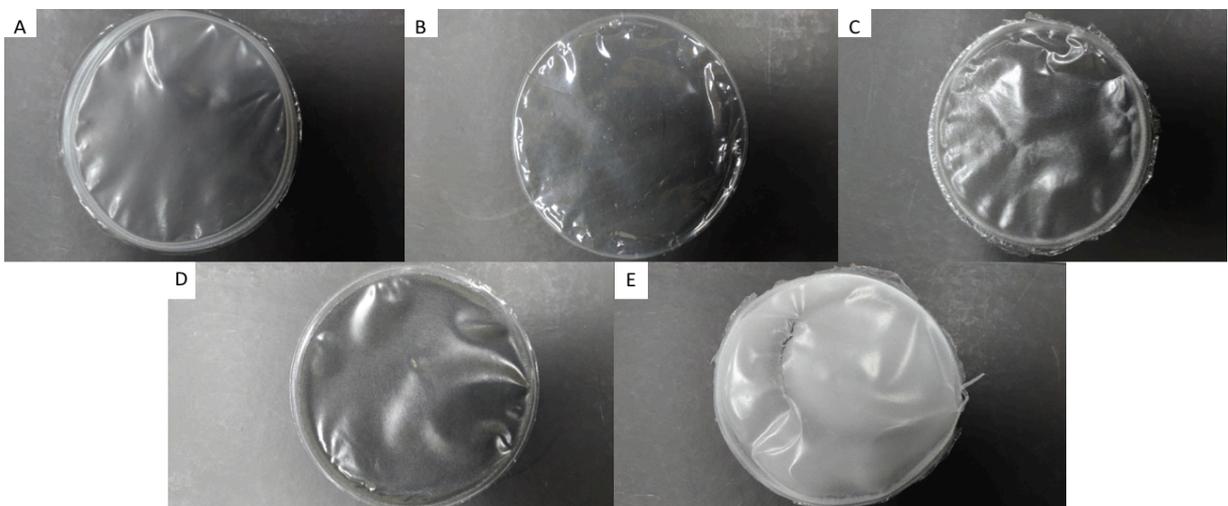


Figura 11. Fotografias dos filmes (A) **C100**. (B) **Fc100**. (C) **Fe10**. (D) **Fe100rG0.1**. (E) **Fe100**.

5.3 ANÁLISES TÉRMICAS E MECÂNICAS

A degradação térmica dos filmes foi estudada através da TGA. As curvas termogravimétricas completas encontram-se no **Apêndice A** e os resultados estão resumidos na **Tabela 4**. Os melhores resultados observados correspondem a um aumento de até 116% na resistência térmica para a temperatura onde há perda de 10% de massa (T10%), reduções mínimas (até 5,05%) da resistência térmica foram observadas apenas para a temperatura onde há perda de 50% de massa (T50%).

Tabela 4. Propriedades térmicas dos filmes produzidos determinadas por TGA*.

Entrada	Amostra	T5% [°C]	T10% [°C]	T50% [°C]	Residuo [%]
1	C100	109,69	153,50	385,72	0,99
2	C100rG1	122,30	293,12	379,24	0,55
3	Fb100	139,18	297,84	375,43	0,90
4	Fc100	137,90	301,98	377,34	0,01
5	Fd100	119,76	273,06	377,00	0,13
6	Ff100	134,08	266,16	374,27	0,95
7	Fa1	119,09	292,37	366,19	0,13
8	Fa10	127,55	293,91	376,45	0,29
9	Fa10rG0.1	121,17	292,90	376,09	0,12
10	Fa10rG0.2	130,11	297,07	378,03	0,00
11	Fa10rG1	124,00	295,17	376,60	0,27
12	Fe100	151,16	291,29	367,38	0,00
13	Fe100rG1	119,91	299,23	382,82	0,85
14	Fe10r0.1	123,32	320,74	380,31	0,01
15	Fe10rG1	128,53	332,17	381,25	0,00

*A célula que apresentou maior valor em cada uma das colunas foi utilizada como referência de 100% nas barras cinzas e comparados aos outros valores presentes na mesma coluna..

Nas entradas de **2 a 6** da **Tabela 4**, verifica-se que todos os filmes de PLLA-LI apresentaram resistência térmica consideravelmente superior a da amostra **C100** (Entrada 1), mesmo possuindo massas moleculares até 11x inferiores como no caso da amostra **Fb**, que apresentou aumento de 26,88% da resistência térmica para T5% e de 94% para T10% em comparação aos dados da Entrada 1. A **Figura 12** mostra a similaridade dos termogramas das amostras de PLLA-LI em comparação com **C100**, apesar de elevada diferença nas massas moleculares que estes apresentam entre si. Este efeito possivelmente foi causado pela funcionalização do líquido iônico nas cadeias que, pode ter levado o filme a se organizar de forma a elevar sua resistência térmica. Nas entradas **7 e 8** da **Tabela 4** verifica-se que este efeito também se reproduziu nas amostras **Fa1** e **Fa10** (blendas) com melhoras de até 91% em comparação a **C100** para T10%, indicando a princípio um potencial uso dos PLLA-LI como aditivo em PLLA comercial visando redução de custos.

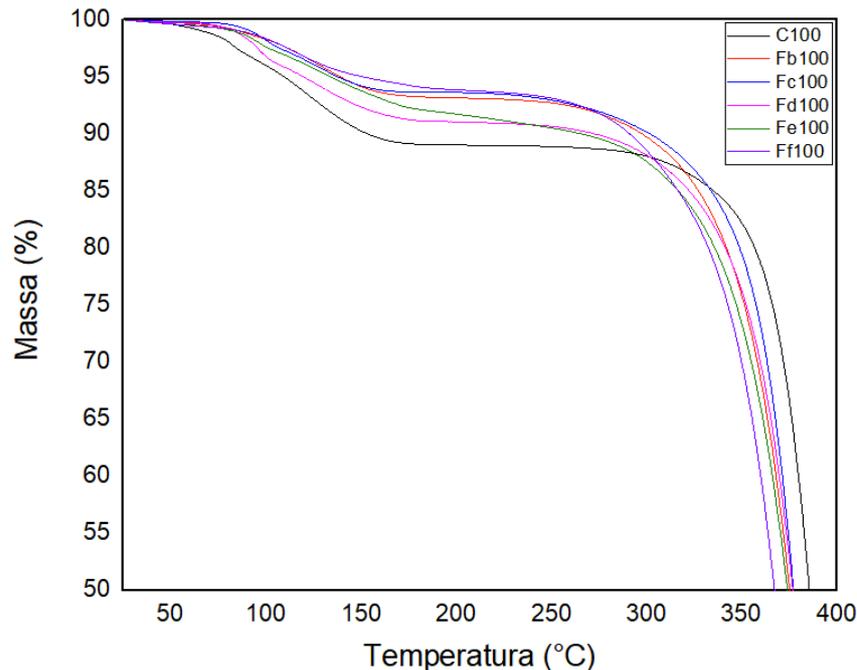


Figura 12. Termograma de **C100** plotado contra os filmes de PLLA-LI puros na faixa de 40 à 400 °C.

Para as amostras onde rGO foi aplicado, variações mínimas, positivas e negativas, foram observadas quando comparadas a **C100rG1** (Entrada 2 da **Tabela 4**) com exceção das amostras, **Fe10rG0.1** e **Fe10rG0.2** (Entradas 9 e 10 da **Tabela 4**) nas quais melhoras significativas foram observadas em relação a **C100rG1**. Vale ressaltar que **Fe100rG1** apresentou resultados superiores a **C100rG1** e que a simples adição de 10% de **Fe** no PLLA comercial juntamente com rGO (Entradas 14 e 15 da **Tabela 4**) levou a melhoras de 116,4% para T10% e 17,18% para T5% quando comparados a C100.

Em termos de análises mecânicas, na entrada 3 da **Tabela 5** é possível verificar que a adição de 10% de **Fa** no PLLA comercial não surtiu maiores variações nos parâmetros observados, com exceção da redução de 13% no módulo de armazenamento a 30 °C. Nas entradas 4 e 5 é possível observar que a aplicação de rGO nas blendas com 10% de **Fa** piorou as características de resistência mecânica como módulo de perda, módulo de armazenamento e rigidez. Além disso, na entrada 7 (**Fe100rG1**) verifica-se um aumento em 105,66% do módulo de armazenamento quando comparado a entrada 6 (**Fe100**) a 30 °C, o que indica que o rGO tem potencial de melhorar as características mecânicas em baixas temperaturas baixas (até 50 °C), como bem representado na **Figura 13**, onde há apenas PLLA-LI no filme polimérico, verifica-se que a temperaturas mais elevadas, ambos se comportam da mesma maneira.

Tabela 5. Resultados referentes às análises de DMA*

Entrada	Amostra	G'30 [MPa] ^a	G'55 [MPa] ^b	G''30 [MPa] ^c	G''55 [MPa] ^d	S30 [N/m] ^e	S55 [N/m] ^f	Tg [°C] ^g
1	C100	947,40	247,00	130,10	37,47	56955	14850	51,99
2	C100rG1	669,00	285,20	91,31	35,75	62979	26846	34,85
3	Fa10	822,30	277,30	124,70	37,61	62787	21170	49,24
4	Fa10rG0.1	521,60	251,70	58,56	32,73	38236	18449	48,6
5	Fa10rG1	457,70	164,40	62,01	20,05	41181	14794	<30,00
6	Fe100	386,90	241,40	25,65	34,14	42097	26259	64,77
7	Fe100rG1	795,70	243,40	63,50	38,66	58028	17753	59,8

(a) Módulo de armazenamento a 30 °C. (b) Módulo de armazenamento a 55 °C. (c) Módulo de perda a 30 °C. (d) Módulo de perda a 55 °C. (e) Stiffness a 30 °C. (f) Stiffness a 55 °C. (g) Temperatura de Transição vítrea determinada por DMA.

*A célula que apresentou maior valor em cada uma das colunas foi utilizada como referência de 100% nas barras cinzas e comparados aos outros valores presentes na mesma coluna.

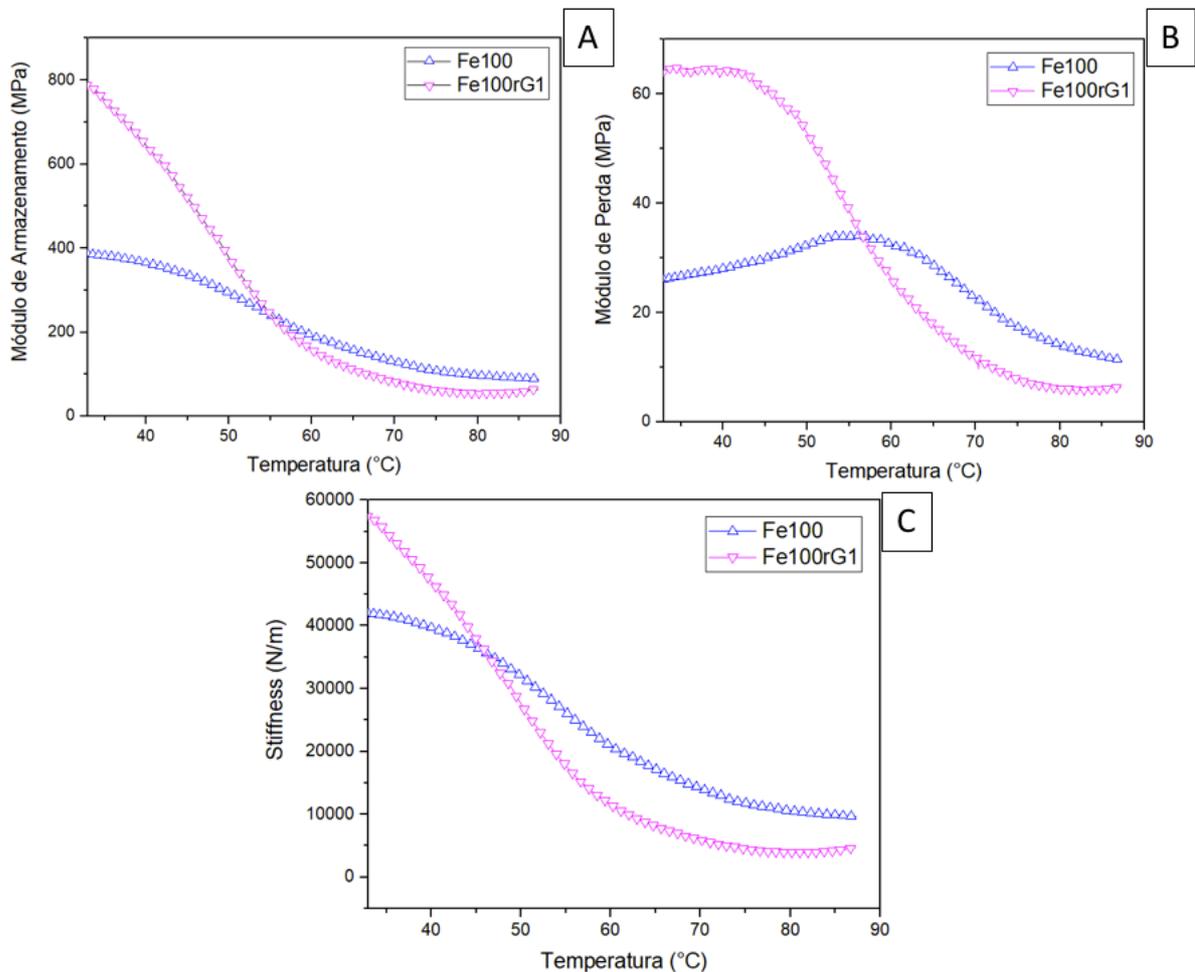


Figura 13. Módulo de força, módulo de perda e rigidez sobrepostos das amostras **Fe100** e **Fe100rG1**

5.4 ÂNGULO DE CONTATO E ANÁLISE MORFOLÓGICA

Nos resultados para a análise de ângulo de contato, apresentados na **Tabela 6**, verifica-se na entrada **2** que a adição de rGO no PLLA comercial (**C100rG1**) não causou modificações consideráveis na molhabilidade da amostra. Já na entrada **13 (Fe100rG1)** é possível observar um aumento de 35,53% no ângulo de contato com da água em relação a entrada **1 (C100)** e, nas entradas de **13-15**, onde **Fe** foi utilizado apenas como blenda e rGO foi adicionado, também houve aumento significativo nos ângulos de contato, indicando que o rGO adicionado nestas amostras se dispersou de forma a elevar a hidrofobicidade da amostra uma vez que ângulos de contato superiores a 90° caracterizam amostras consideradas hidrofóbicas. Possivelmente, isto ocorreu devido a presença do líquido iônico funcionalizado. A **Figura 14** representa muito bem o aumento da hidrofobicidade gerado pela amostra **Fe100rG1** quando comparado com o controle com e sem rGO e com a amostra **Fe100**. Para as amostras de PLLA-LI puros (Entradas de **3-6**) verifica-se que o ângulo de contato diminuiu conforme o aumento das cadeias, fato condizente com a redução da presença de LI em percentual mássico conforme a massa molecular do PLLA-LI aumenta. As amostras com 10% de **Fa** não apresentaram melhoras relevantes nem mesmo com a adição de rGO (Entradas de **8-11**) possivelmente devida a uma má interação de **Fa** com o PLLA comercial juntamente com a aglomeração do rGO ao redor das frações de PLLA-LI do filme, gerando assim uma amostra heterogênea, com pior dispersão do rGO.

Tabela 6. Resultado de Ângulo de contato para todos os filmes preparados*.

Entrada	Amostra	Angulo de Contato [°]	Desvio
1	C100	72,6	0.31
2	C100rG1	77,9	1.01
3	Fb100	91,5	0.07
4	Fc100	84,5	0.1
5	Fd100	73,6	0.13
6	Ff100	87,4	0.3
7	Fa1	82,8	0.28
8	Fa10	77,7	0.48
9	Fa10rG0.1	81,7	0.53
10	Fa10rG0.2	84,9	0.86
11	Fa10rG1	80,1	0.19
12	Fe100	71,0	0.27
13	Fe100rG1	98,4	0.23
14	Fe10r0.1	92,1	0.77
15	Fe10rG1	81,1	0.13

*A célula que apresentou maior valor em cada uma das colunas foi utilizada como referência de 100% nas barras cinzas e comparados aos outros valores presentes na mesma coluna.

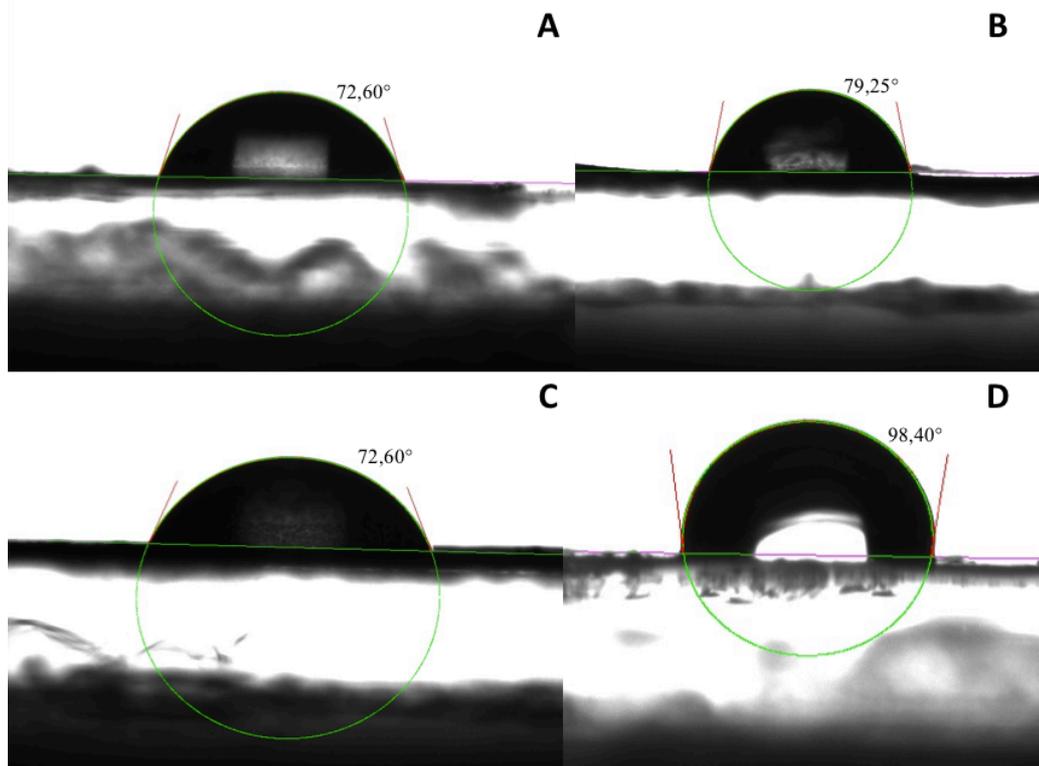


Figura 14. Imagens da disposição das gotas nos filmes poliméricos (A) **C100**, (B) **C100rG1**, (C) **Fe100** e (D) **Fe100rG1**.

A análise morfológica foi realizada apenas com as amostras **C100**, **C100rG1**, **Fe100**, **Fe100rG1**, **Fa10rG1** e **Fa10rG0.1**. As micrografias representadas na **Figura 15** demonstram que tanto **C100** quanto **C100rG1** são filmes de caráter amorfo e homogêneo, foi possível ainda observar na **Figura 15C** a presença de rachaduras em toda extensão do filme **C100rG1**, corroborando com a redução das propriedades mecânicas desta em comparação com a amostras **C100**, levando a concluir, juntamente com os dados de molhabilidade, que o rGO não se dispersa bem em PLLA comercial.

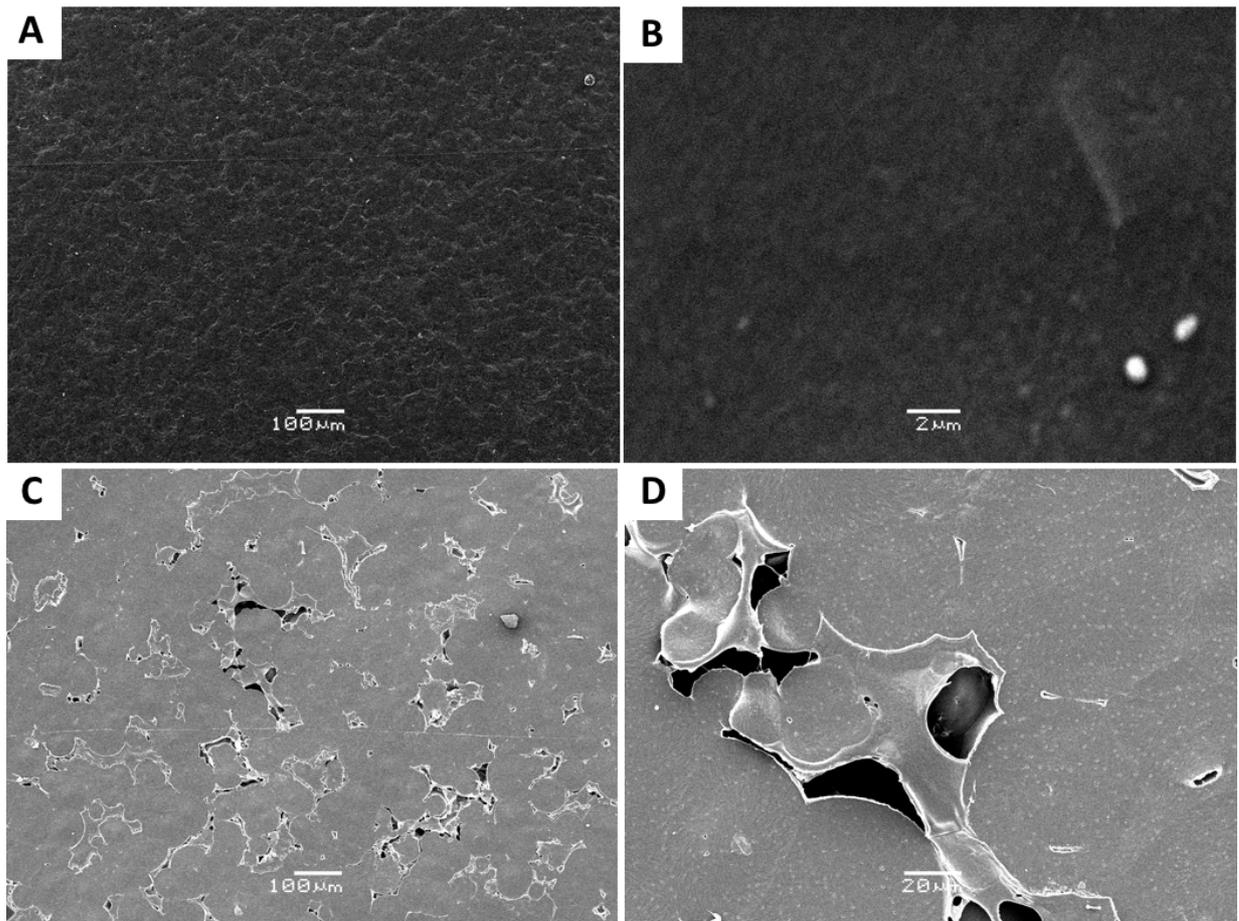


Figura 15. Micrografia das amostras **C100** e **C100rG**. (A) **C100** com magnificação de 100X, (B) **C100** com magnificação de 5,500X, (C) **C100rG1** com 100X de magnificação e (D) **C100rG** com magnificação de 600X.

Já na **Figura 16** verifica-se que as amostras **Fa10rG0.1** e **Fa10rG1** apresentaram diversas falhas em toda sua extensão e, aparentemente, apresentou pedaços de polímeros heterogeneamente dispersos, também em concordância com a sua baixa performance nas análises mecânicas. Esta baixa dispersão pode ter causada pela segregação do PLLA-LI (**Fa**) em blocos separados do PLLA comercial, estes possivelmente ficaram cobertos pela rede de rGO, gerando assim um filme heterogêneo e quebradiço. A dispersão verificada foi pior proporcionalmente ao percentual de rGO adicionado. Estes resultados corroboram também com o fato das blendas de “Fa” terem apresentado pouca variação nas propriedades térmicas e no ângulo de contato com a água.

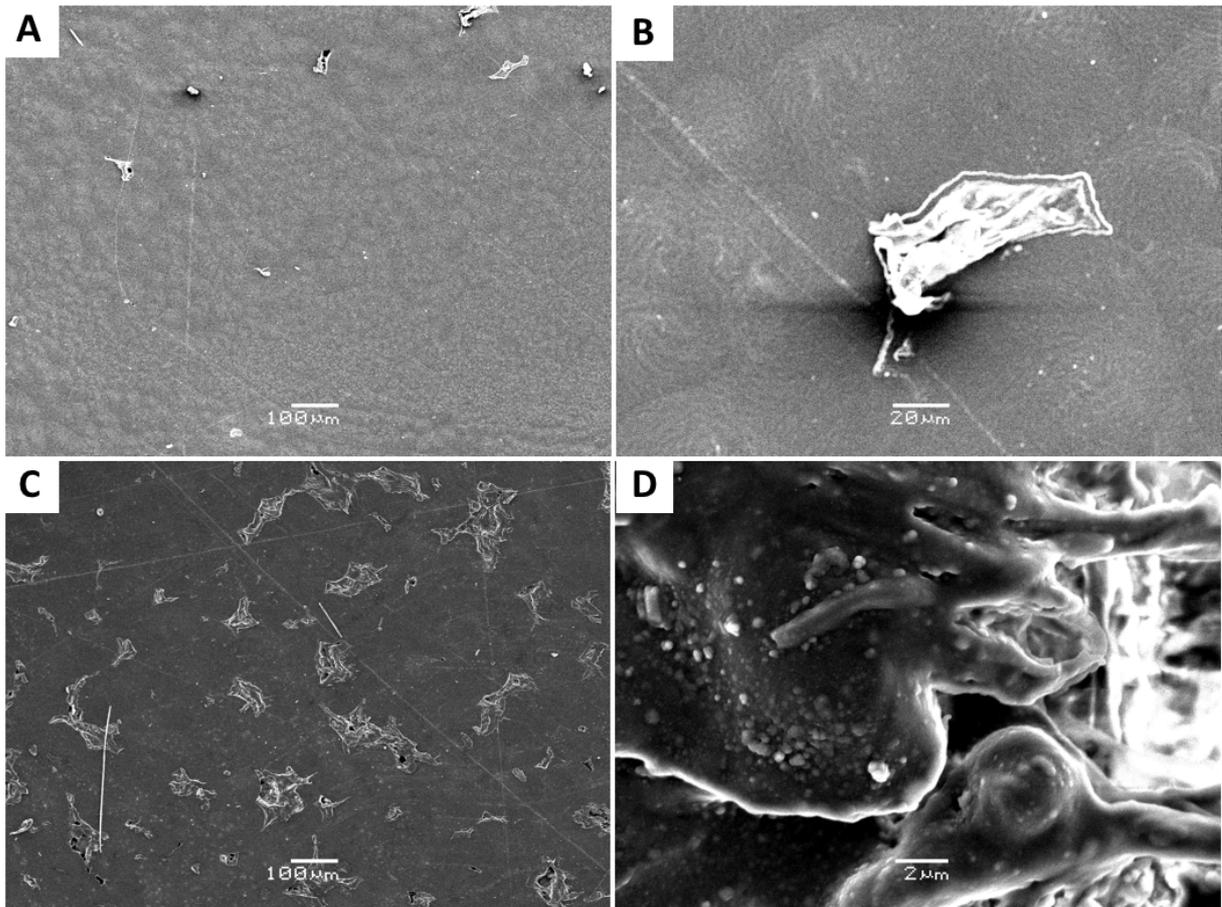


Figura 16. Micrografias das amostras **Fa10rG0.1** e **Fa10rG1**. (A) Magnificação de 100X da amostra **Fa10rG0.1**, (B) Magnificação de 600X da amostra **Fa10rG0.1**, (C) Magnificação de 100X da amostra **Fa10rG1** e (D) Magnificação de 5,500X da amostra **Fa10rG1**.

Na **Figura 17**, é possível verificar um dos resultados que mais chamou atenção neste trabalho. O filme de **Fe100**, como mostrado em **Figura 17A** e **Figura 17B** apresentou por si só uma morfologia de superfície ondulada esférica (ordem de 1-3 μm). Porém, este aparentemente também apresentou pequenas frações de polímero soltas. Possivelmente, esta é a razão pela qual o mesmo foi o único filme sem adição de rGO que ficou opaco, como mostrado na **Figura 11E**, este fato pode ter decorrido devido a uma dissolução incompleta na etapa prévia ao *solvent casting*. Na **Figura 17C-F** é possível verificar um efeito inédito de encapsulamento com controle morfológico gerado pela presença de rGO na amostra **Fe100rG1**. É possível teorizar a partir dos resultados da **Figura 17E** que as folhas de rGO interagiram fortemente com os microcompósitos de PLLA-LI, os envolvendo em forma de rede. Este efeito justificaria todos os resultados envolvendo **Fe100rG1**, como o aumento do ângulo de contato, devido a forma como o rGO ficou disperso na matriz do filme; a otimização das propriedades térmicas das blendas de **Fe10rG0.1** e **Fe10rG1** quando comparadas com **C100**, **C100rG1**, **Fa10rG0.1** e **Fa10rG1**; e especialmente, o salto de resistência nas propriedades mecânicas de **Fe100rG1** quando comparado com **Fe100**.

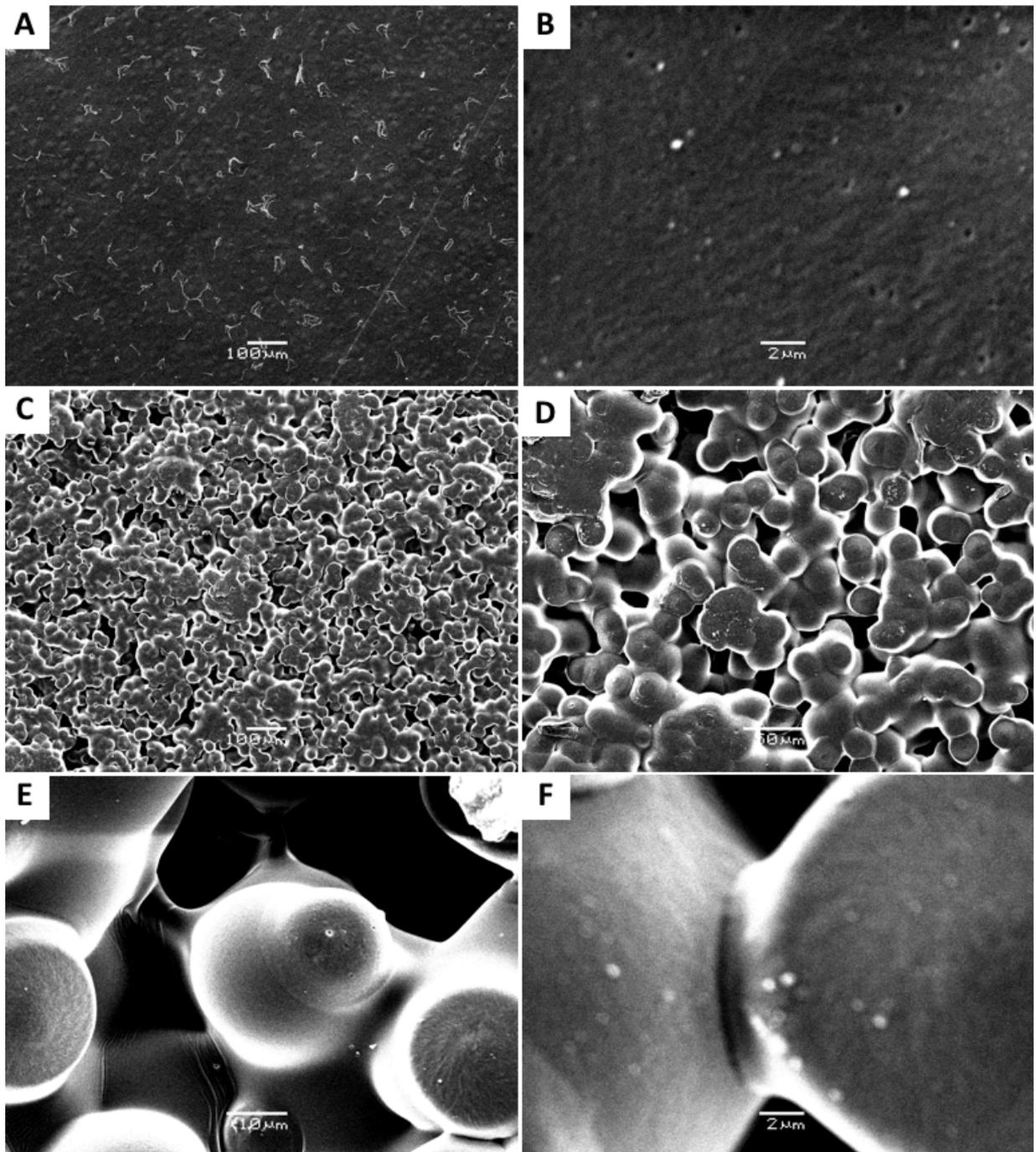


Figura 17. Magnificações da amostra **Fe100** de (A) 100X, (B) 5,500 e da amostra **Fe100rG1** (C) 100X, (D) 300X, (E) 1500X e (F) 5,500X.

5.5 ENSAIOS DE MENOR CONCENTRAÇÃO ANTIBIOFILME

Os resultados dos ensaios de Menor Concentração Antibiofilme estão apresentados na **Tabela 7**. Em comparação com **C100**, os filmes de PLLA-LI (**Fc100** e **Ff100**) apresentaram as melhores porcentagens de inibição da formação do biofilme da *Candida tropicalis* ATCC13803. Estudos anteriores do nosso grupo de pesquisa comprovaram que o PLLA com o sal imidazólico como aditivo, sem ligação covalente entre os mesmos, apresentaram atividade antibiofilme frente à diversas cepas de *Candida tropicalis*, *Candida parapsilosis* e *Candida albicans* (BERGAMO *et al.* 2015). Neste estudo, foi possível verificar que a atividade antibiofilme do sal imidazólico mantém-se quando o mesmo está ligado covalentemente ao PLLA.

Com a incorporação de rGO foi possível verificar que os filmes de **Fa10rG0.1** e **Fa10rG0.2** apresentaram melhores porcentagens de inibição do crescimento do biofilme da *Candida tropicalis* ATCC13803, quando comparado com o filme de **Fa10rG1** que não apresentou inibição ou impedimento da formação do biofilme da *Candida tropicalis* ATCC13803. Indicando que baixas concentrações de rGO incorporadas no PLLA-LI podem ser mais efetivas na inibição ou impedimento do crescimento do biofilme da *Candida tropicalis* ATCC 13803. A ausência do impedimento da atividade antibiofilme do **Fa10rG1** pode ser resultado da interação forte entre o sal imidazólico e o rGO que proporciona uma diminuição do teor do sal imidazólico na superfície do filme, o que também foi verificado com o filme **Fe100rG1**.

Em relação a cepa de *Candida albicans* ATCC44858, o único filme que inibiu ou impediu a formação do biofilme da mesma foi o **Fa10rG0.1**.

Tabela 7. Resultados dos ensaios de Menor Concentração Antibiofilme.

Amostra	<i>Candida tropicalis</i> ATCC 13803	<i>Candida albicans</i> ATCC 44858
C100	Amostra de referência	Amostra de referência
Fc100	56%	0
Ff100	56%	0
Fa10rG0.1	29%	0
Fa10rG0.2	47%	17%
Fa10rG1	0,0	0
Fe100rG1	0,0	0

6 CONCLUSÕES

Este trabalho demonstrou que o uso de PLLA-LI para produção de bionanocompósitos de rGO pode vir a possuir amplas aplicações pelo fato destes apresentarem ótimas propriedades térmicas e mecânicas e ganhos em termos de hidrofobicidade, mesmo com baixas massas moleculares quando comparados ao PLLA comercial aqui utilizado, as possibilidades de aplicação se expandem especialmente pelo fato destes apresentarem propriedades antibiofilme contra cepas conhecidas por causarem infecções em ambientes hospitalares. Ainda são necessários mais estudos para elucidar e testar novas propriedades, o potencial de aplicação em, por exemplo material hospitalares, existe.

Os resultados de forma geral também levaram a concluir que há a possibilidade de utilização dos PLLA-LI como blendas em outras matrizes, o que reduziria consideravelmente os custos de sua aplicação. Com percentuais de 1 a 10% foi possível mais do que dobrar valores que referem a propriedades térmicas e atingir propriedades biológicas, mantendo as propriedades mecânicas. Porém, as blendas devem ser mais estudadas com intuito de entender as melhores formas de otimizar a preparação destas de forma homogênea e com propriedades ainda mais robustas quando comparadas a PLLAs comerciais.

A adição do rGO nos filmes apresentou de forma geral melhorias nas propriedades térmicas e, além disso, todas as amostras onde **Fe** foi aplicado juntamente com rGO se mostraram especialmente promissoras para o desenvolvimento de micro e nanocompósitos com morfologia controlada na escala de micrometros como apresentado nas micrografias de MEV da amostra **Fe100rG1**.

Um estudo futuro avaliando a morfologia e a resistência mecânica em amostras de blendas de diferentes concentrações de **Fe** em PLLA comercial com adição de rGO deve ser realizado uma vez que as amostras **Fe10rG0.1** e **Fe10rG0.2** apresentaram propriedades térmicas e de hidrofobicidade superiores as demais blendas com rGO, podendo levar a concluir que, se os testes mecânicos e de análise morfológica fossem realizados para estas amostras, possivelmente sistemas encapsulados com controle morfológico similares ao que foi verificado em **Fe100rG1**, também pode ter ocorrido nas blendas, elevando assim o leque de aplicações destes materiais.

REFERÊNCIAS

- ANDRADY, A. L. 'Plastics and the environment', 1st edn, 3–25; Hoboken, NJ, John Wiley & Sons, 2003.
- ANDRADY, A. L.; NEAL, M. A. Applications and societal benefits of plastics. v. 364, p. 1977-1948, 2009.
- AURAS, R. A. *et al.* Mechanical, physical, and barrier properties of poly(lactide) films. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, v. 19, n. 2, p. 123-135, 2003.
- AURAS, R. A.; SINGH, S. P.; SINGH, J. J. Evaluation of oriented poly(lactide) polymers vs. existing PET and oriented PS for fresh food service containers. *Packaging Technology and Science*, v. 18, n. 4, p. 207-216, 2005.
- AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience*, v. 4, n. 9, p. 835- 864, 2004.
- AURAS, R.; HARTE, R.; SELKE, S. Sorption of ethyl acetate and D-limonene in poly(lactide) polymers. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 86, n. 4, p. 648-656, 2006.
- AURAS, R.; SINGH, S. P.; SINGH, J. Performance evaluation of PLA against existing PET and PS containers. *Journal of Testing and Evaluation*, v. 34, n. 6, p. 530-536, 2006.
- AVÉROUS, L.; FRINGANT, C.; MORO, L. Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharides composites. *Polymers*, v. 42, p. 6565-6572, 2000.
- AZIZI SAMIR, M. A. S.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules*, v. 6, n. 2, p. 612-626, 2005.
- BASHIR, A. *et al.* Acetaldehyde generation in poly(ethylene terephthalate) resins for water bottles. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, v. 39, n. 12, p. 1407-1433, 2002.
- BERGAMO, V. Z.; DONATO, R. K.; DALLA LANA, D. F.; DONATO, K. J.; ORTEGA, G. G.; SCHREKKER, H. S.; FUENTEFRIA, A. M. Imidazolium Salts as Antifungal Agents: Strong Antibiofilm Activity Against Multidrug Resistant *Candida tropicalis* Isolates. *Letter of Applied Microbiolgy*, v. 60, p. 66–71, 2015.
- BILIADERIS, C. G. Structures and phase transitions of starch in food systems. *Food Technology*, v. 46, p. 98, 1992.
- BISHAI, M.; DE, S.; ADHIKARI, B.; BANERJEE, R. A Comprehensive Study on Enhanced Characteristics of Modified Polylactid Acid Based Versatile Biopolymer. *European Polymer Journal*, v. 54, p. 52–61, 2014.
- BONNADIER JB: Proc. Conf. Medical Polymers, 4th International Conference 'Focusing on Polymers', Dublin, Ireland, November 2004, Rapra Technology, Paper 3, 2004.

CANEVAROLO JR.; S. V. Técnicas de Caracterização de Polímeros. São Paulo: Artliber, 2004.

CBIP – Curso Básico Intensivo de Plásticos. Jornal de Plásticos online. Disponível em <http://www.jorplast.com.br/secoes/aulas-5.htm>. Acesso dia 12 de maio de 2017.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. *Progress in Polymers Science*, v. 23, p. 1273-1335, 1998.

CHEN, G-X. *et al.* Controlled functionalization of multiwalled carbon nanotubes with various molecular-weight poly(L-lactic acid). *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 47, p. 22237-22243, 2005.

COMPTON, O.C.; NGUYEN S.T. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. *Small*, v. 6 p. 711-23, 2010.

CONN, R. E. *et al.* Safety assessment of polylactide (PLA) for use as a food-contact polymer. *Food and Chemical Toxicology*, v. 33, n. 4, p. 273-283, 1995.

DALMAS, F. *et al.* Viscoelastic behavior and electrical properties of flexible nanofiber filled polymer nanocomposites. Influence of processing conditions. *Composites Science and Technology*, v. 67, n. 5, p. 829-839, 2007.

DATTA, R.; HENRY, M. Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies-a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 81, n. 7, p. 1119-1129, 2006.

DAVACHI, S. M.; KAFFASHI, B. Polylactid Acid in Medicine. *Polym.- Plast. Technol. Eng.*, v. 54, p. 944–967, 2015.

DONG, K. *et al.* Structure, Interaction and Hydrogen Bond. In: ZHANG, S. *et al* (Ed.). Structures and Interactions of Ionic Liquids. Heidelberg: Springe (Structure and Bonding), Cap. 1, p. 2, 2014.

DUBIEF, D.; SAMAIN, E.; DUFRESNE, A. Polysaccharide microcrystals reinforced amorphous poly(β -hydroxyoctanoate) nanocomposite materials. *Macromolecules*, v. 32, n. 18, p. 5765-5771, 1999.

EPA. Municipal solid waste in the United States, 2005 facts and figures. Washington, DC: Environmental Protection Agency, 2005.

GARLOTTA, D. A literature review of poly(lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, v. 9, n. 2, p. 63-84, 2001.

GEIM, A.K.; NOVOSELOV, K.S. The rise of graphene. *Nature Mater*, v. 6 p. 183-91, 2007.

HACK, R. Nanocompósitos poliméricos multifuncionais reforçados com grafeno. Dissertação de Mestrado. Universidade do Estado de Santa Catarina, 2014.

HAMAD, K.; KASEEM, M.; YANG, H. W.; DERI, F.; KO, Y. G. Properties and Medical Applications of Polylactid Acid: A Review. *Polymer Letters*, v. 9 p. 435–455, 2015.

HARTMANN, M. H.; WHITEMAN, N. F. Polylactide, a new thermoplastic for extrusion coating. In: Tappi Polymers, Laminations, & Coatings Conference. Chicago: IL, p. 467-474, 2000.

HENTON, D. E. *et al.* Polylactic acid technology. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites. CRC Press. p. 527-577, 2005.

HIROI, R. *et al.* Organically modified layered titanate: a new nanofiller to improve the performance of biodegradable polylactide. *Macromolecular Rapid Communications*, v. 25, n. 15, p. 1359-1364, 2004.

INNOCENTINI-MEI, L. H.; MARIANI, P. D. S. C. Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis PADs. Disponível em <http://www.feq.unicamp.br/images/stories/documentos/dtp_edps.pdf>; acessado em 21 de abril, 2017.

JAYASEKARA R.; HARDING I.; BOWATER I.; LONERGAN G. Biodegradability of Selected Range of Polymers and Polymer Blends and Standard Methods for Assessment of Biodegradation. *Journal of Polymers and the Environment*. v. 13, n. 3, p. 231-251, 2005.

KIM, H-W.; LEE, H-H.; KNOWLES, J. C. Electrospinning biomedical nanocomposite fibers of hydroxyapatite/poly(lactic acid) for bone regeneration. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, v. 79A, n. 3, p. 643-649, 2006.

KIM, H.; ABDALA, A. A.; MACOSKO, C. W. Graphene/Polymer Nanocomposites. *Macromolecules* v. 43, p. 6515-6530, 2010.

KOPINKE, F. D. *et al.* Thermal decomposition of biodegradable polyesters. II. Poly(lactic acid). *Polymer Degradation and Stability*, v. 53, n. 3, p. 329-342, sep. 1996.

KUAN, C.-F. *et al.* Mechanical, electrical and thermal properties of MWCNT/poly(lactic acid) composites. In: ANTEC 2007. p. 2250- 2254, 2007.

KYRIKOU J., BRIASSOULIS D. Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A Critical Review. *Journal of Polymers and the Environment*. v. 15, p. 125, 2007.

LAROTONDA, F. D. S. Desenvolvimento de biofilmes a partir da fécula de mandioca. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

LEE, C.; WEI, X. D.; KYSAR, J. W.; HONE, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* v. 321, p. 385- 388, 2008.

LI, S.; VERT, M. Biodegradation of aliphatic polyesters. In: *Degradable Polymers: principles and Applications*. Chapman and Hall, p. 43-76, 1995.

LIM, L.-T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*, v. 33, n. 8, p. 820-852, 2008.

LIMA, D. B. Variações do grafeno: Uma abordagem AB-INITIO de novas estruturas bidimensionais. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012.

LUNDQUIST L., *et al.* Life cycle engineering of plastics: technology, economy and environment. New York, Elsevier Science and Technology. 1st edn, p. 4–10, 2001.

MCNEILL, I. C.; LEIPER, H. A. Degradation studies of some polyesters and polycarbonates-2. Polylactide: Degradation under isothermal conditions, thermal degradation mechanism and photolysis of the polymer. *Polymer Degradation and Stability*, v. 11, n. 4, p. 309- 326, 1985.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSSEN, G. Biofibers, biodegradable polymers and biocomposites-an overview. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 276/277, n. 1, p. 1-24, 2000.

NISHIDA, H. *et al.* Feedstock recycling of flame-resisting poly(lactic acid)/aluminum hydroxide composite to L,L-lactide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, n. 5, p. 1433-1437, 2005.

NOVOSELOV, K. S. *et al.* Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, v. 438, p. 197-200, 2005.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* v. 306, p. 666- 669, 2004.

OGATA, N. *et al.* Structure and thermal/mechanical properties of poly(D-lactide)-clay blend. *Journal of Polymer Science*, v. 35, n. 2, p. 389–396, 1997.

PAUL, M.-A. *et al.* Polylactide/montmorillonite nanocomposites: study of the hydrolytic degradation. *Polymer Degradation and Stability*, v. 87, n. 3, p. 535-542, 2005.

PLUTA M. Melt compounding of polylactide/organoclay: structure and properties of nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 44, n. 23, p. 3392-3405, 2006.

RAQUEZ, J.M. *et al.* Imidazolium end-functionalized poly(l-lactide) for efficient carbon nanotube dispersion. *Chemical Communications.*, v. 46, n. 30, p. 5527–5529, 2010.

REDDY, C. S. K.; GHAI, R.; KALIA, V. C. Polyhydroxyalkanoates: an overview. *Bioresource Technology*. v. 87, p. 137-186, 2007.

RIDUAN, S. T.; ZHANG, Y. Imidazolium Salts and their Polymeric Materials for Biological Applications. *Chem. Soc. Rev.*, v. 42, p. 9055– 9070, 2013.

SCHREKKER, C. M. *et al.* Multitask Imidazolium Salt Additives for Innovative Poly (L-lactide) Biomaterials : Morphology Control , *Candida* spp . Biofilm Inhibition , Human Mesenchymal Stem Cell Biocompatibility and Skin Tolerance. *Applied Materials & Interfaces*, v. 8, n. 33, p.21163–76, 2016.

SCHREKKER, H. S., DONATO, R. K., FUENTEFRIA, A. M., BERGAMO, V., OLIVEIRA, L. F., & MACHADO, M. M. Imidazolium salts as antifungal agents: activity against emerging

yeast pathogens, without human leukocyte toxicity. *MedChemComm*, v. 4, n. 11, p. 1457–1460, 2013.

SHARMA, R.; MAHAJAN, R. K. Influence of various additives on the physicochemical properties of imidazolium based ionic liquids: a comprehensive review. *Rsc Advances*, v. 4, n. 2, p. 748-774, 2014.

SHIMAO M. Biodegradation of plastics. *Curr Opin Biotechnol* v. 12, p. 242, 2001

SINGH, S.; SINHA RAY, S. Polylactide based nanostructured biomaterials and their applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 7, n. 8, p. 2596-2615, 2007.

SINHA RAY, S. *et al.* New polylactide/layered silicate nanocomposites. 3. High-performance biodegradable materials. *Chemistry of Materials*, v. 15, n. 7, p. 1456-1465, 2003.

SINHA RAY, S. *et al.* Polylactide-layered silicate nanocomposite: a novel biodegradable material. *Nano Letters*, v. 2, n. 10, p. 1093-1096, 2002.

SINHA RAY, S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. *Progress in Material Science*, v. 50, n. 8, p. 962-1079, 2005.

SINHA RAY, S.; OKAMOTO, M. New polylactide/layered silicate nanocomposites, 6a melt rheology and foam processing. *Macromolecular Materials and Engineerin*, v. 288, n. 12, p. 936-944, 2003.

SINHA RAY, S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress Material Science*, v. 28, n. 11, p. 1539-1641, 2003.

SMIGLAK, M.; PRINGLE, J. M.; LU, X.; HAN, L.; ZHANG, S.; GAO, H.; MACFARLANE, D. R.; ROGERS, R. D. Ionic Liquids for Energy, Materials, and Medicine. *ChemCommun*, v. 50, p. 9228-9250, 2014.

SUGAYA, N. *et al.* Analysis of aldehydes in water by headspaceGC/MS. *Journal of Health Science*, v. 47, n. 1, p. 21-27, 2001.

TAUBNER, V.; SHISHOO, R. Influence of processing parameters on the degradation of poly(L-lactide) during extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 79, n. 12, p. 2128-2135, 2001.

VILLAIN, F.; COUDANE, J.; VERT, M. Titration of aldehydes present in poly(ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, v. 52, n. 1, p. 55-60, 1994

WALLACE, P. R. The Band Theory of Graphite. *Physical Review* vol. 71, p. 622-634, 1947.

WEAST, R.C. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Boca Raton, Florida: CRC Press Inc., 65th Edition, Ed. R. C. West, 1985.

WEBER, C. J. *et al.* Production and applications of biobased packaging materials for the food industry. *Food Additives & Contaminants*, v. 19, n. 1, p. 172-177, 2002.

WELTON, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chemical Reviews*, v. 99 n. 8, p. 2071–2084, 1999.

ZHU, Y. *et al.* *Advanced Materials* v. 22 p. 3906-24, 2010.

APÊNDICE A – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS

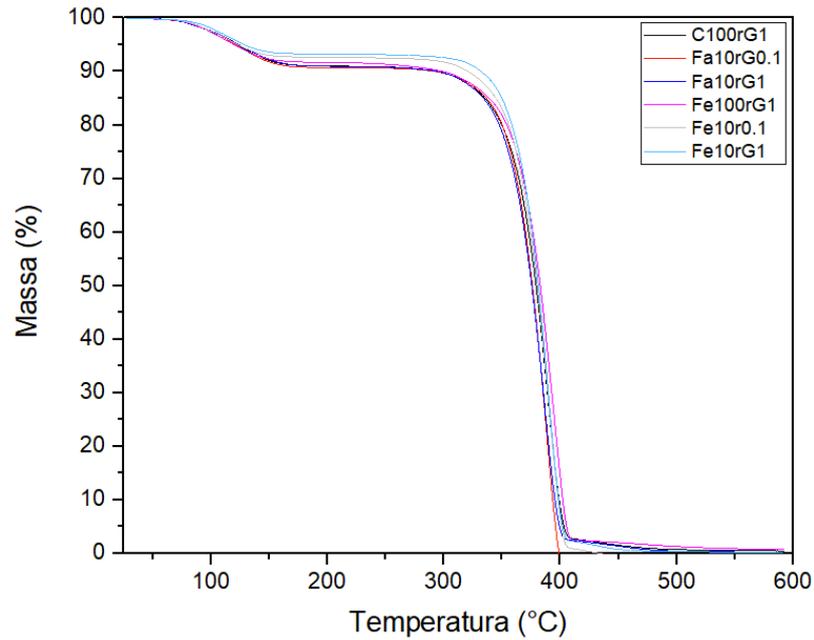


Figura A1. Curvas termogravimétricas dos filmes **C100rG1**, **Fa10rG0.1**, **Fa10rG1**, **Fe100rG1**, **Fe10rG1**, **Fe10rG0.1**, **Fe10rG1**.

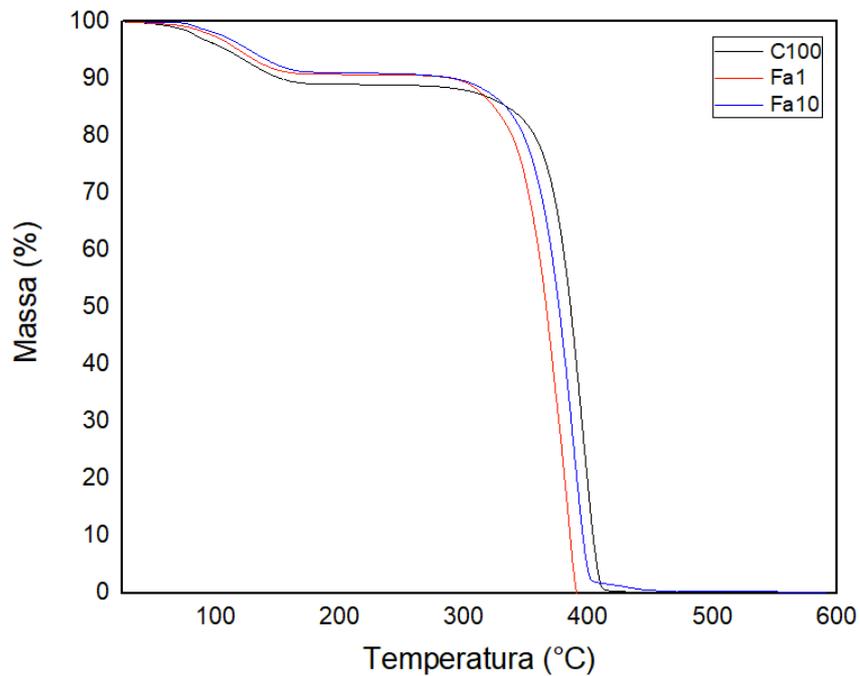


Figura A2. Curvas termogravimétricas dos filmes **C100** e blendas de **Fa**.

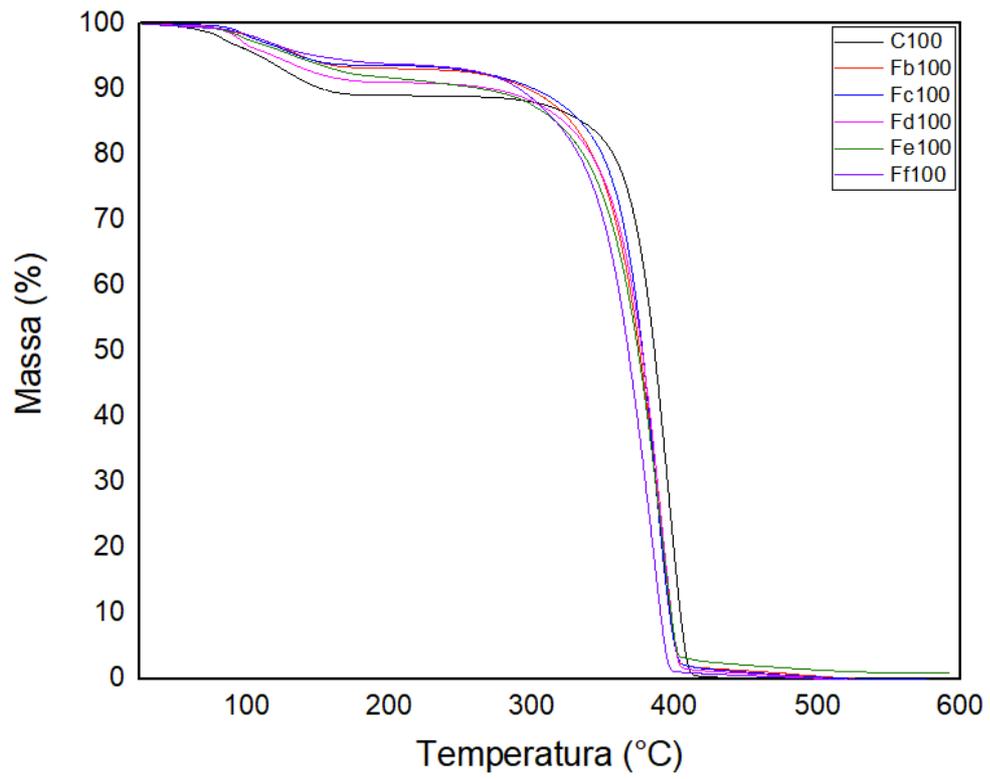


Figura A3. Curvas termogravimétricas dos filmes C100 e PLLA-LI puros.

APÊNDICE B – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO

Na oxidação do grafite Grafine pelo método de Staudenmaier (HERRERA-ALONSO, 2007) foi feita uma mistura ácida de 160 mL de H₂SO₄ e 90 mL de HNO₃ em um reator com haste mecânica de vidro. O reator foi colocado em banho de gelo por 1 hora para resfriar o sistema. Após este período foi adicionado 10 g de grafite Grafine na mistura ácida sob agitação constante. Posteriormente adicionou-se 110 g de KClO₃. A reação prosseguiu-se 24 horas.

Para finalizar a reação, adicionou-se uma solução aquosa de HCl (10% em volume) para remover o excesso de sais por meio de centrifugação (5000 Rotações por minuto, 15 minutos), descartando o sobrenadante.

Para obter o óxido de grafeno (GO), o precipitado foi suspenso em água destilada e levado para banho ultrassônico por 4 h, após esse tempo, a suspensão foi transferida para uma membrana osmótica e esta foi mergulhada num béquer com água. A água do béquer foi trocada e o pH verificado a cada 1 hora até que o pH 6 fosse alcançado.

A suspensão de óxido de grafeno foi seca em estufa a 150 °C. O filme de GO resultante foi colocado em ampola de quartzo e levado a forno de aquecimento. A redução térmica do GO foi realizada na temperatura de 1000 °C durante 10 s.

Difração de Raios-X (DRX)

Foi utilizado um Difratorômetro Rigaku (DMAX 2200) equipado com um tubo de Cu e monocromador secundário. A distância interlamelar (d_{002}) estimada entre as lâminas de grafeno foi calculada utilizando a Lei de Bragg (ALADEKOMO, 1990) descrita pela Eq. 1.

$$d = \lambda / (2 \times \sin \theta) \quad (1)$$

Onde d é a distância interlamelar, λ é o comprimento de onda da radiação de Cu (0,154 nm) e θ é o ângulo de Bragg do plano referente ao pico. A dimensão do cristal (C) foi calculada pela lei de Scherrer (ALADEKOMO, 1990) descrita pela Eq. 2.

$$C = (0,9 \times \lambda) / (\beta \times \cos \theta) \quad (2)$$

Onde C é o tamanho do cristal, β é a largura na meia altura em radianos. O número aproximado de lâminas por empilhamento foi obtido através da divisão do tamanho do cristal (C) pelo espaçamento entre lâminas (d).

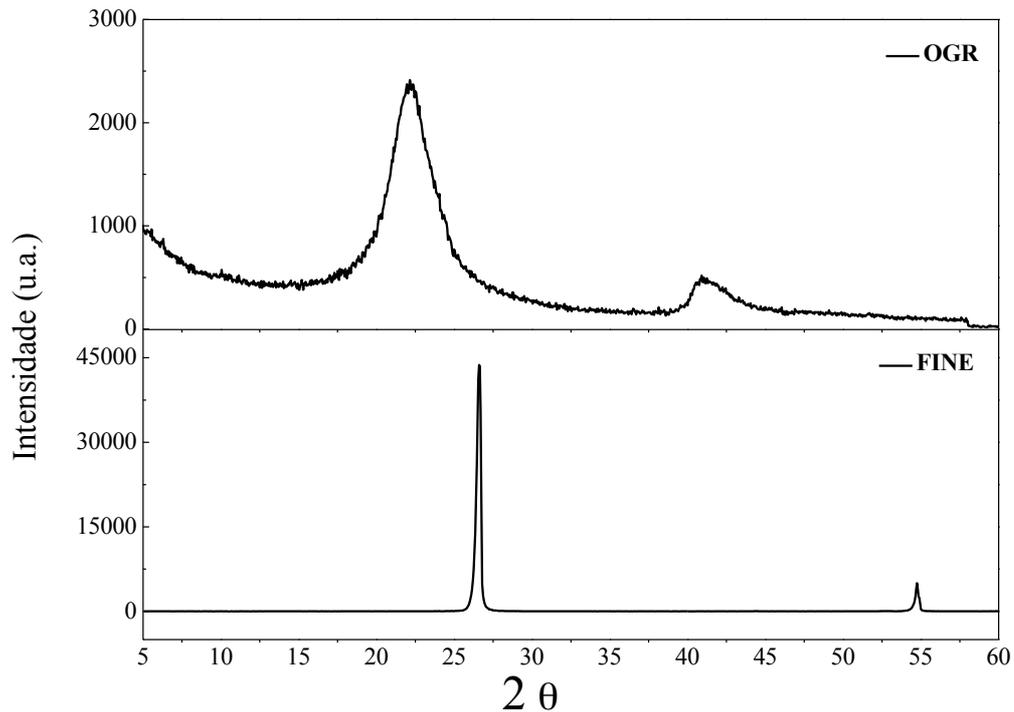


Figura A1. Difrátogramas referentes às análises de DRX do grafite de partida do rGO, adaptado de Maraschin, 2016.

Tabela A1. Distância interlamelar entre as lâminas (**d**), tamanho de cristal (**C**) e o número aproximado de lâminas por empilhamento, de acordo com os resultados de DRX.

Amostra	2 θ	d (nm)	C (nm)	Nº de lâminas
FINE	26	0,335	30	90
OGR	24	0,367	3,1	8

Ao comparar as amostras de FINE com a amostra de rGO observa-se que o número de lâminas no empilhamento diminuiu em torno de 90%.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A avaliação morfológica das amostras foi obtida com um microscópio Inspect F50, da marca FEI, operando a 20 kV. As amostras foram preparadas pela deposição do material em pó em um *stub* de alumínio e metalizadas com ouro.

A **Figura 2** apresenta imagens de MEV das amostras do grafite de partida FINE e do rGO.

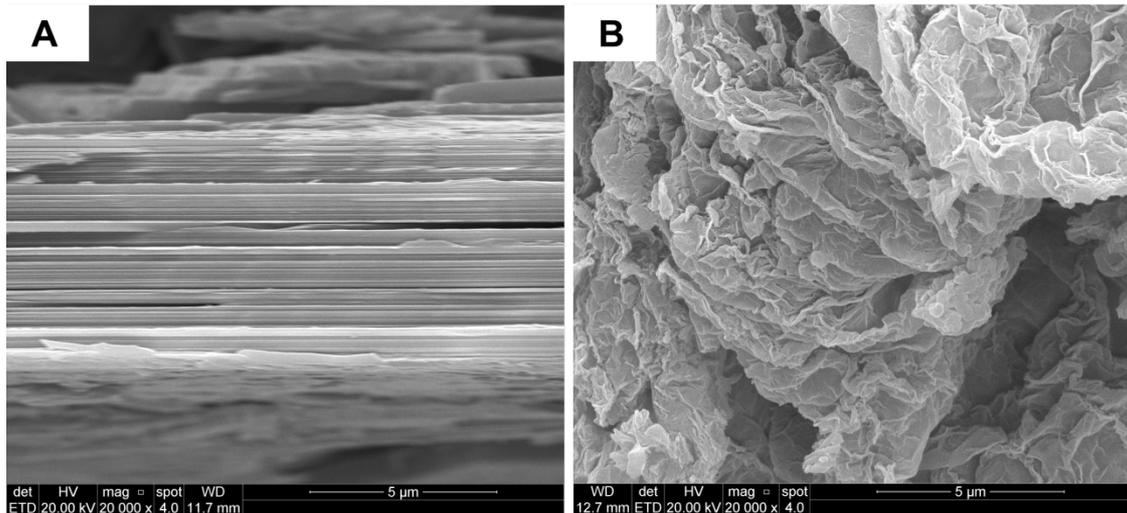


Figura A2. Imagens de MEV-FEG: (A) grafite FINE, (B) rGO. Escala 5 µm. Adaptado de Maraschin, 2016.

A partir da Fig. 2A observa-se que o grafite FINE é composto por empilhamentos compactos de lâminas de grafeno e após a oxidação seguida da redução térmica é possível observar o aumento deste espaçamento (Fig. 2B), apresentando morfologia típica do rGO formada por folhas onduladas (LORYUENYONG, 2013).