

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO POR VIA QUÍMICA PARA PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO TEREFALATO

Data de submissão: 23/09/2024

Data de aceite: 01/11/2024

Brenno Lavigne Diniz

Mestrando em Engenharia de Materiais.
IFBA. R. Emídio dos Santos, s/n -
Barbalho, Salvador - BA.

Ticiania de Oliveira Santiago

Graduanda em Engenharia Química.
IFBA. R. Emídio dos Santos, s/n -
Barbalho, Salvador - BA.

Luiz Antonio Pimentel Cavalcanti

Doutor em Engenharia Química. UFPE.
R. Emídio dos Santos, s/n - Barbalho,
Salvador - BA.

Ivan Costa da Silva

Doutor em Engenharia Metalúrgica e de
Materiais. UFRJ. R. Emídio dos Santos,
s/n - Barbalho, Salvador - BA.

Cláudia Teresa Teles Farias

Doutora em Engenharia Metalúrgica e de
Materiais. UFRJ. R. Emídio dos Santos,
s/n - Barbalho, Salvador - BA.

RESUMO? O presente trabalho versa sobre a síntese e caracterização do óxido de grafeno (OG) utilizando o método de Hummers modificado. A caracterização do OG foi realizada por espectroscopia no

infravermelho (FTIR), calorimetria diferencial exploratória (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), comprovando a presença dos grupos funcionais típicos do material, bem como a temperatura onde ocorre a perda do oxigênio lábil. Posteriormente, nanocompósitos de polietileno tereftalato (PET) com diferentes teores de OG (200 a 500 ppm) foram preparados por extrusão em uma extrusora dupla-rosca. Os nanocompósitos foram analisados por MEV, revelando uma boa dispersão do OG na matriz polimérica. Observou-se, também, que o aumento no teor de OG resultou em uma morfologia mais granulada, com corrugações características de compósitos intercalados.

PALAVRAS-CHAVE: Óxido de grafeno; polietileno tereftalato; nanocompósitos; morfologia

1 | INTRODUÇÃO

A partir da segunda metade do século XX, a economia global testemunhou uma expansão vertiginosa na produção e consumo de itens fabricados com materiais poliméricos, com especial destaque para os plásticos. Tamaña se tornou

a importância dessa classe de materiais que seu consumo *per capita* tem sido um dos indicadores utilizados para mensurar o grau de desenvolvimento econômico dos países (Canevarolo Jr., 2013), posto que o consumo de plástico é mais difundido nos países desenvolvidos devido ao maior poder aquisitivo de suas populações, que possuem amplo acesso a bens e serviços em geral.

Dentre os materiais plásticos com aplicações de engenharia, destacam-se os poliésteres, polímeros que possuem uma estrutura química que lhes confere uma combinação útil de flexibilidade e rigidez (Wiebeck; Harada, 2005). O polietileno tereftalato (PET) é um poliéster amplamente difundido na fabricação de embalagens de bebidas devido às suas notáveis propriedades em termos de resistência mecânica, rigidez, barreira contra gases e flexibilidade de uso.

De acordo com um estudo de 2022 da OCDE, espera-se um crescimento de 89% no mercado de PET de 2023, estimado em 48,43 bilhões de dólares, a 2030, projetado para a marca de 91,37 bilhões de dólares (OECD, 2022). Essa expansão é motivada, especialmente, pelo desenvolvimento de pesquisas em soluções inovadoras na produção de polímeros, bem como pelo crescimento da indústria de reciclagem de PET, conforme reportado pela Fortune Business Insights (2024). Tal preocupação com a redução dos impactos ambientais do PET possui origens históricas no advento do ESG (sigla em inglês para Ambiental, Social e Governança), fruto do crescente senso de urgência da comunidade internacional acerca da necessidade de se combater o aquecimento global, provocado principalmente pela emissão de gases de efeito estufa oriundos da queima de combustíveis fósseis. Nesse contexto, a produção de termoplásticos é central na problemática do esgotamento desses recursos não renováveis, posto que cerca de 99% de toda resina plástica virgem produzida no mundo provém de reservas de combustíveis fósseis, o que representa 8% do consumo global da cadeia de óleo e gás (Heller; Mazor; Keoleian, 2020).

Os materiais plásticos possuem uma elevada relação desempenho/peso quando comparados com outros materiais, e, de acordo com o Center for Sustainable Systems (2023), o aprimoramento dessa performance pode contribuir para amenizar os impactos negativos ao meio ambiente que estão associados à sua disposição final, à medida em que se torna possível a produção de itens de consumo com desempenho igual ou superior aos já existentes utilizando menores quantidades de plástico. Nesse sentido, a pesquisa e desenvolvimento de novos plásticos e compósitos que apresentem melhores propriedades por unidade de massa em relação aos polímeros comuns viabiliza o barateamento da fabricação de bens e artigos de consumo e propicia o desenvolvimento de uma cadeia produtiva mais amigável ao meio ambiente. Uma das maneiras pelas quais as propriedades dos plásticos podem ser aprimoradas é através da incorporação de materiais baseados em nanotecnologia, como o grafeno e seus derivados, na fabricação de estruturas poliméricas aditivadas (nanocompósitos) que possuam melhores propriedades físicas, segurança e eficiência, o que propicia significativos ganhos econômicos e ambientais (Silvestre;

Duraccio; Cimmino, 2011).

O óxido de grafeno (OG) tem ganhado destaque como um dos mais promissores dentre os materiais nanoestruturados pesquisados nas últimas décadas, devido especialmente à sua capacidade de conferir melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira em diversos tipos de materiais compósitos. Comumente produzido por meio do tratamento químico do grafite através de oxidação com subsequente esfoliação ultrassônica (Hummers; Offeman, 1958), o OG consiste em folhas esfoliadas (não empilhadas) de óxido de grafite. Esse nanomaterial é constituído por folhas de grafeno decoradas com diversos grupos funcionais à base de oxigênio, os quais são responsáveis pela otimização das suas propriedades eletrônicas, mecânicas e eletroquímicas, tornando o material adequado para aplicações específicas (Ramakrishnan *et al.*, 2015).

A utilização do OG como aditivo em nanocompósitos poliméricos tem sido estudada intensamente nas últimas duas décadas devido à capacidade do OG em promover otimizações significativas nas características e performance, incluindo melhorias nas propriedades térmicas, dos polímeros-base. A incorporação do OG em resinas com matriz polimérica epóxi resultou em ganhos na estabilidade térmica do material, evidenciada através do aumento da temperatura de decomposição térmica, além de promover elevação da condutividade térmica (Dandapani; Devendra, 2022; Vaschuk *et al.*, 2023). A incorporação do OG funcionalizado com ácido 4-hidroxibenzoico para utilização em compósitos de polímeros cristalinos líquidos resultou em aumento da estabilidade térmica, com elevações nas temperaturas de transição vítrea e fusão cristalina do polímero (Bohra *et al.*, 2022). Esses resultados demonstram o impacto positivo da adição de OG nas propriedades térmicas dos nanocompósitos poliméricos, o que os indica como materiais promissores para diversas aplicações que demandam alto desempenho.

Nesse contexto, o presente trabalho objetiva realizar a síntese, purificação e esfoliação do OG através do método de Hummers modificado a partir do grafite em pó, além de conduzir sua caracterização por técnicas de espectroscopia no infravermelho, calorimetria diferencial exploratória e microscopia eletrônica de varredura, a fim de comprovar que o material obtido é, inequivocamente, óxido de grafeno. Após a obtenção e caracterização do OG, o presente trabalho busca realizar sua inserção na matriz polimérica do PET através do processo de mistura por fusão em uma extrusora dupla-rosca corrotante, a fim de avaliar como ocorre o processo de transferência do OG para a matriz polimérica do PET, além de analisar a morfologia dos nanocompósitos resultantes por meio da microscopia de varredura.

2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cadeia de Plásticos e PET no Brasil e no Mundo

Em 2016, a média anual mundial per capita de consumo de plásticos atingiu a marca de 45 kg/habitante, havendo, entretanto, grande disparidade geográfica nesse indicador – a América do Norte apresentou o maior consumo de plástico por habitante do planeta, estimado em 139 kg/habitante, enquanto os países asiáticos, excetuando-se o Japão, o menor, por volta de 36 kg/habitante (Kittithammavong; Khanitchaidecha; Thongsanit, 2023). Conforme noticiado pela Agência Brasil (2023) a respeito do Panorama de Resíduos Sólidos no Brasil em 2022, a geração de resíduos plásticos no Brasil nesse ano superou o patamar de 13 milhões de toneladas, o que equivale a uma média anual *per capita* de 64 kg/habitante. Desse total, cerca de 10 kg/habitante é a média anual referente à parcela do consumo de embalagens flexíveis de plástico, de acordo com uma pesquisa encomendada pela Associação Brasileira da Indústria de Embalagens Plásticas Flexíveis (Abief) e noticiado pela Plásticos em Revista (2023).

Em 2018, a demanda de plásticos na Europa ultrapassou a marca de 50 milhões de toneladas, com o mercado de embalagens respondendo por aproximadamente 40% dessa quantidade total, sendo esse o setor industrial mais relevante da indústria do plástico, seguido pelas indústrias de construção civil (~20%) e automotiva (~10%), conforme reportado por Nisticò (2020). Estima-se que o consumo global de plásticos aumente de 460 milhões de toneladas em 2019 para 1,231 bilhão em 2060, havendo a perspectiva de duplicação no uso de plásticos para produção de embalagens (OECD, 2022). De acordo com essa projeção da OCDE para o período de 2019 a 2060, a quantidade de polietileno de baixa densidade (PEBD) utilizado na fabricação de embalagens deve triplicar, enquanto se estima que a demanda por polipropileno, polietileno de alta densidade e polietileno tereftalato para esse mercado mais que duplique. No gráfico da Figura 1 constam algumas estatísticas referentes à produção global de plástico segmentada por setores produtivos, com dados de 2021. Dessa produção total, mais de 240 milhões de toneladas de resíduos plásticos são geradas anualmente, das quais 40% foram destinadas para aterros e 25% foram incineradas (Soong; Sobkowicz; Xie, 2022).

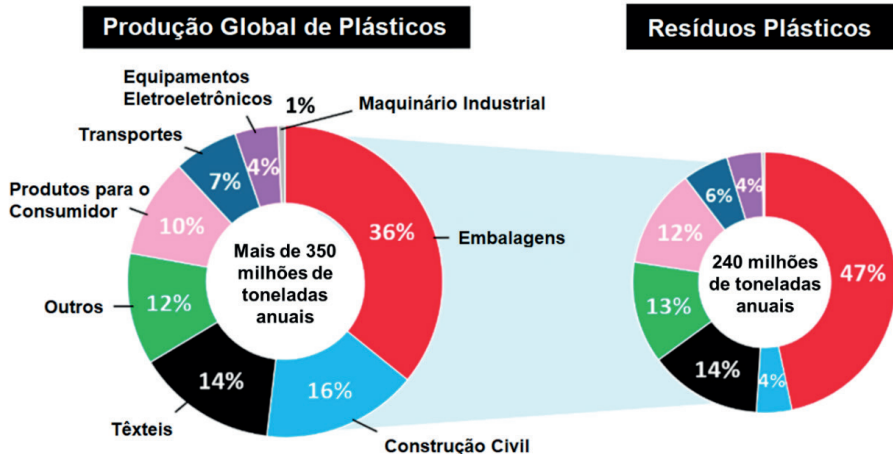


Figura 1. Produção global de plásticos e geração de resíduos segmentadas por setores produtivos. A maior parcela da produção de plásticos é utilizada em embalagens de diversos tipos.

Fonte: Adaptada de Soong, Sobkowicz, Xie (2022).

Nos últimos anos, a produção de polímeros no Brasil tem aumentado significativamente, acompanhando a crescente presença desses materiais na composição do resíduo sólido urbano – RSU (Romão; Spinacé; Paoli, 2009). Dentre os principais polímeros produzidos no país e que têm forte presença no lixo urbano, destacam-se o polietileno em suas diversas formas — alta densidade (PEAD), baixa densidade (PEBD) e baixa densidade linear (PELBD). Esses materiais são amplamente utilizados em embalagens e sacolas plásticas, compondo uma parte expressiva do RSU. Além disso, o polipropileno (PP), que também é utilizado em embalagens e produtos descartáveis, aparece com frequência no lixo doméstico. Outro polímero de grande relevância no cenário brasileiro é o policloreto de vinila (PVC), encontrado em produtos como tubulações e revestimentos. O poliestireno (PS), comumente utilizado em descartáveis e embalagens para alimentos, completa a lista dos polímeros mais presentes no resíduo urbano brasileiro (Caraschi; Leão, 2002). Por fim, o polietileno tereftalato (PET), utilizado principalmente em embalagens de bebidas, como garrafas de refrigerante, também tem uma grande contribuição tanto na produção nacional quanto na composição do lixo reciclável. Esses materiais, que têm ampla utilização na indústria e no dia a dia, representam um desafio crescente para a gestão de resíduos e reciclagem no país, devido ao seu volume, baixa degradabilidade e à dificuldade de descarte adequado.

O PET, polímero termoplástico da classe dos poliésteres, se destaca como um plástico que apresenta uma combinação de propriedades desejáveis para aplicações de engenharia, como rigidez, tenacidade, resistência a altas temperaturas, estabilidade química (Nisticò, 2020; Wiebeck; Harada, 2005), além de boas propriedades óticas e elevada

processabilidade (Majdzadeh-Ardakani *et al.*, 2017). Tais características tornam o PET um dos polímeros mais amplamente utilizados na fabricação de embalagens para alimentos, tanto na forma de resina virgem quanto reciclada. Nessa indústria, o PET é matéria-prima para a produção de embalagens de água (~26%), refrigerantes carbonatados (~26%), sucos e demais bebidas (~18%), filmes plásticos (~14%) e indústria alimentícia em geral (~9%); além disso, é utilizado na confecção de embalagens para produtos não alimentícios, como cosméticos e produtos de limpeza (~6%), conforme reportado por Nisticò (2020).

Ademais, as notáveis propriedades do PET viabilizam seu emprego em uma grande variedade de segmentos industriais, como na produção de fibras têxteis (Lepoittevin; Roger, 2011), aplicações biomédicas (Bracco *et al.*, 2005), indústria automotiva (Saricam; Okur, 2018), manufatura aditiva (Durgashyam *et al.*, 2019), dentre outros. Com o objetivo de adequar o PET para aplicações mais específicas, fabricantes de resina produzem, normalmente, copolímeros de PET (Chanda; Roy, 2008), como o PETG grau garrafa, variante do PET formada pela copolimerização convencional do etilenoglicol com ácido tereftálico, em que parte desse ácido é substituída por ácido isoftálico em um percentual de aproximadamente 2% (Canevarolo Jr., 2013).

2.2 Óxido de Grafeno

O grafeno, nas últimas duas décadas, tem sido um dos mais estudados dentre os nanomateriais bidimensionais. Tamanho interesse da comunidade científica se deve, sobretudo, às notáveis propriedades óticas, eletrônicas, mecânicas e eletroquímicas que o grafeno e suas derivações funcionalizadas possuem como consequência de sua peculiar morfologia e estrutura química (Lawal, 2019). O grafeno é constituído por uma monocamada plana de átomos de carbono com hibridização sp^2 densamente empacotados em uma rede cristalina hexagonal, com uma estrutura que se assemelha visualmente a favos de mel. Este nanomaterial constitui a unidade elementar para a formação de outras estruturas gráficas, como fulerenos, nanotubos de carbono e grafite convencional (Geim; Novoselov, 2007; Zhao *et al.*, 2010), conforme representado esquematicamente na Figura 2.

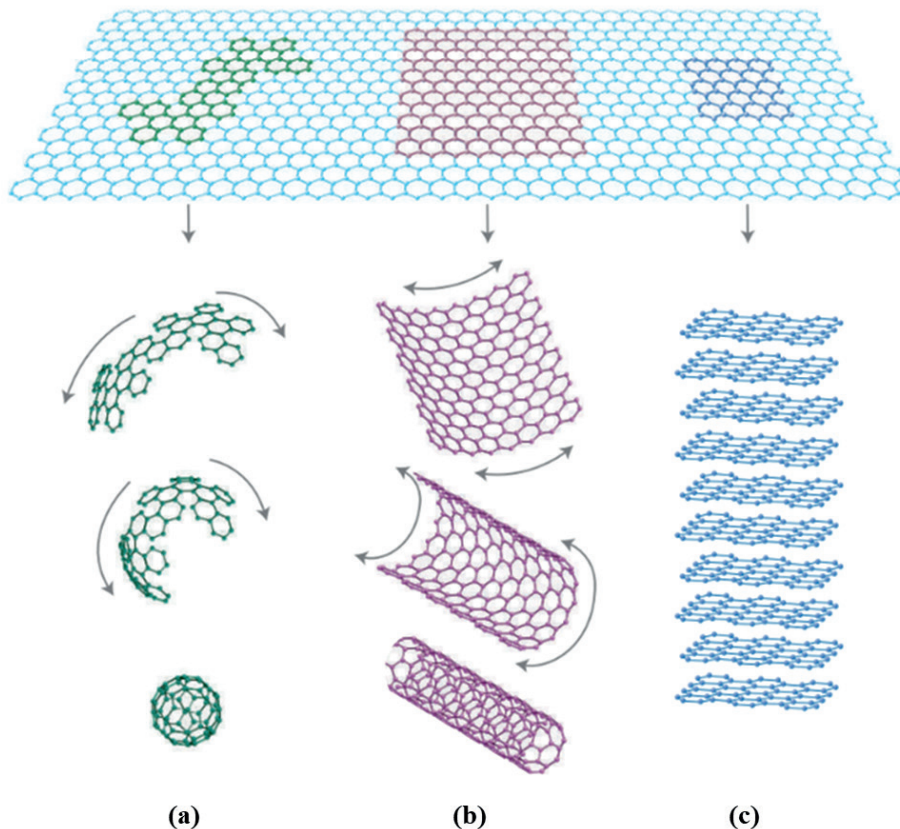


Figura 2. Grafeno e compostos gráfiticos derivados: (a) Fulerenos, (b) Nanotubo de carbono, (c) Grafite.

Fonte: Adaptada de Geim, Novoselov (2007).

O grafeno é o material mais fino conhecido, possuindo espessura de apenas 0,33 nm (Urade *et al.*, 2023), e apresenta notáveis propriedades que o qualificam como um material de grande interesse para aplicações tecnológicas: possui elevada área específica ($\sim 2.600 \text{ m}^2/\text{g}$) (Geim; Novoselov, 2007), condutividade térmica (3.000 – 5.000 W/mK) (Balandin *et al.*, 2008), resistência à fratura ($\sim 130 \text{ GPa}$) (Lee *et al.*, 2008), mobilidade de portadores de carga ($\sim 20 \text{ m}^2/\text{Vs}$) (Zhang *et al.*, 2009) e transparência óptica ($\sim 97\%$) (Blake *et al.*, 2008). Além disso, possui módulo de Young da ordem de 1 TPa (Booth *et al.*, 2008), sendo um dos materiais mais resistentes conhecidos.

Os grafenos quimicamente modificados (CMGs, do inglês *chemically modified graphenes*) têm sido objeto de grande interesse prático ao longo da última década, pois podem ser obtidos com relativa facilidade e as rotas químicas utilizadas na sua produção possuem escalabilidade industrial, eficácia e custo relativamente baixo (Kaur; Kaur; Kukkar, 2018; Xing; Li; Yu, 2016). As propriedades principais que caracterizam e indicam as aplicações específicas dos diversos tipos de CMGs são:

1. Quantidade/número de camadas gráficas;
2. Dimensão lateral média;
3. Teor de oxigênio (medido pela razão C/O em quantidade de matéria).

As diferentes categorias de CMGs atualmente conhecidas diferenciam-se entre si de acordo com cada uma das três propriedades anteriormente elencadas e possuem aplicações específicas decorrentes de sua estrutura e composição química. A Figura 3 apresenta uma visualização esquemática que diferencia alguns tipos de CMGs de acordo com os valores dessas propriedades.

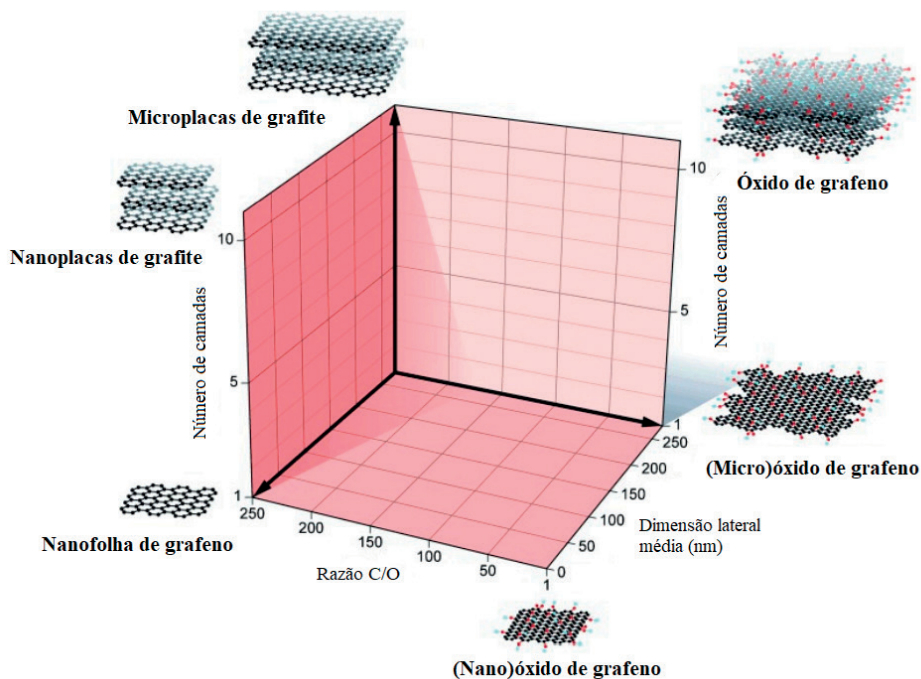


Figura 3. Classificação de diferentes tipos de CMGs a partir das principais propriedades desses nanomateriais.

Fonte: Adaptada de Wick *et al.* (2014).

Uma das variantes funcionalizadas do grafeno é o óxido de grafeno (OG), que consiste em camadas de grafeno munida de diversos grupos funcionais oxigenados, especialmente epóxidos, hidroxilas, cetonas, carboxilas e lactonas. Através da funcionalização química, o OG tem sido empregado no desenvolvimento de materiais para o setor energético, na fabricação de compósitos poliméricos, na confecção de sensores (Dreyer *et al.*, 2010) e em outras aplicações tecnológicas, a exemplo de sua utilização como adsorvente molecular (Kecili; Hussain, 2018).

Historicamente, o OG foi sintetizado antes do grafeno e os trabalhos dos séculos XIX e XX referem-se a esse material com a nomenclatura de óxido de grafite (Boehm; Stumpp, 2007; Dreyer *et al.*, 2010). Quimicamente, o OG é essencialmente óxido de grafite: o que diferencia esses materiais é a natureza da interação e empacotamento entre as camadas gráficas. O óxido de grafite possui uma estrutura de empacotamento de camadas semelhante à do grafite, com a diferença de que o espaçamento entre elas é maior no óxido de grafite devido à interação dos grupos oxigenados com moléculas de água: a depender do teor de umidade, o espaçamento pode variar de 0,60 a 1,20 nm (Buchsteiner; Lurf; Pieper, 2006); para o grafite comum, a distância média entre as camadas é aproximadamente 0,34 nm (Lee; Kang; Roh, 2015).

O método mais comumente empregado para desagregar as camadas de óxido de grafite e promover a formação do OG por dispersão em solução aquosa é a sonicação por ultrassom (Dikin *et al.*, 2007). Este procedimento experimental, amplamente empregado na geração de OG com grande grau de esfoliação, requer alguns cuidados operacionais ao ser executado, pois, a depender da concentração do OG em solução aquosa, alguns agregados de camadas gráficas costumam continuar presentes na solução, conforme demonstrado em ensaios de separação a taxa ultracentrífuga por gradiente de densidade (Sun *et al.*, 2010). Para contornar este problema e promover o maior grau de esfoliação possível do material, recomenda-se trabalhar dentro dos limites de dispersibilidade do OG no solvente em questão. Para a água, essa faixa de concentração situa-se entre 1 e 4 mg/mL (Si; Samulski, 2008).

3 | METODOLOGIA

3.1 Síntese, Esfoliação e Caracterização do Óxido de Grafeno

A síntese do óxido de grafite foi conduzida pela via química, seguindo o método de Hummers modificado (Suhaimin *et al.*, 2021). Grafite em pó da marca Synth (6 g), com pureza mínima de C de 98% e máximo de 1% de cinzas, foi adicionado lentamente a um béquer de 1 L contendo 140 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado p.a. com agitação constante por trinta minutos. O controle de temperatura do sistema foi realizado através de banho de gelo. Após esse período, foram adicionados sequencialmente nitrato de sódio ($NaNO_3$) p.a. da marca Êxodo (3 g) e permanganato de potássio ($KMnO_4$) p.a. (18 g). A adição dessas duas substâncias foi realizada lentamente de forma que a temperatura da mistura não excedesse 10 °C. A agitação da mistura foi mantida por uma hora. Após esse período, foram adicionados lentamente 250 mL de água destilada, ocorrendo elevação de temperatura no sistema e liberação de vapores. A temperatura do sistema atingiu 90 °C e a agitação foi mantida durante quinze minutos. A oxidação foi concluída com a adição de 30 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 35% v/v com agitação durante trinta minutos,

período em que a temperatura da mistura foi mantida constante em 35 °C. O recipiente contendo a mistura foi completado com água destilada até a marca de 950 mL. A mistura sofreu sedimentação por quarenta e oito horas e o líquido sobrenadante foi retirado, completando-se a marca de 950 mL do bquer com ácido clorídrico 5% v/v p.a. Após 96 horas, o líquido ácido sobrenadante foi retirado e substituído por água destilada, e a solução foi transferida para um bquer de 5 L com o intuito de melhor dispersar as folhas de OG na solução e garantir remoção mais eficiente dos produtos residuais da oxidação. Foram, então, realizadas sucessivas trocas da água destilada até que o pH da solução alcançar um valor entre 4 e 5, conforme sugerido na literatura (Assis, 2020). Foi colhida uma amostra representativa (10 mL) da mistura final a fim de determinar a concentração da solução do óxido de grafite. Essa amostra foi submetida a banho ultrassônico em uma lavadora da Marca Schuster, modelo L-100, a 42 kHz por 80 minutos, e então levada a uma estufa para evaporação de toda a água presente.

A caracterização química do OG foi realizada através da identificação dos grupos funcionais presentes nas amostras com auxílio de um espectrômetro no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) da marca Perkin-Elmer®, modelo Spectrum Two, com números de onda na faixa de 4.000 – 400 cm⁻¹. A caracterização térmica do OG foi realizada por calorimetria diferencial exploratória (DSC) em um equipamento Q50 TA Instruments em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min com aquecimento inicial de 25 °C a 150 °C, seguido de resfriamento até 25 °C e novo aquecimento até 300 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min (Pereira, 2019).

3.2 Preparação das Amostras de Compósito de Polietileno Tereftalato com Óxido de Grafeno

O OG obtido em solução aquosa foi transferido para uma solução de óleo de canola como base veicular utilizando um evaporador rotativo da marca Quimis®. A resina PET copolímero grau garrafa utilizada na confecção das amostras de nanocompósito foi doada pela empresa Engepack Embalagens São Paulo S/A. Foram produzidos nanocompósitos de PET com OG em teores de 200, 300, 400 e 500 ppm em uma extrusora dupla rosca corrotante DR16:40 da marca AX Plásticos, além de uma formulação de PET extrudado sem OG. Antes da extrusão, a resina PET foi desumidificada em uma estufa a 200 °C por 1 hora (200 g de PET em cada formulação) a fim de evitar a degradação hidrolítica do polímero na extrusão.

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em um equipamento JSM-6510LV com filamento de tungstênio, a uma aceleração de 10 kV. Antes da realização de

MEV dos nanocompósitos, as superfícies das amostras peletizadas foram submetidas ao processo de metalização com ouro.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

O espectro no infravermelho na faixa de números de onda de 4.000 a 450 cm^{-1} para a amostra do OG sintetizado através do método modificado de Hummers-Offeman encontra-se ilustrado na Figura 4. O pico mais largo do espectro situa-se no número de onda de 3.395 cm^{-1} e está associado ao grupo hidroxila do OG (Mermoux; Chabre; Rousseau, 1991). Com base nos números de onda onde se encontram os picos de absorção no terço direito do espectro de IV, é possível identificar os grupos funcionais presentes no OG: epóxido (C-O-C), hidroxila (C-O-H, modo de dobramento), carbonila (C=O), bem como as ligações conjugadas C=C existentes na estrutura corrugada do plano basal do óxido de grafite (Guerrero-Contreras; Caballero-Briones, 2015).

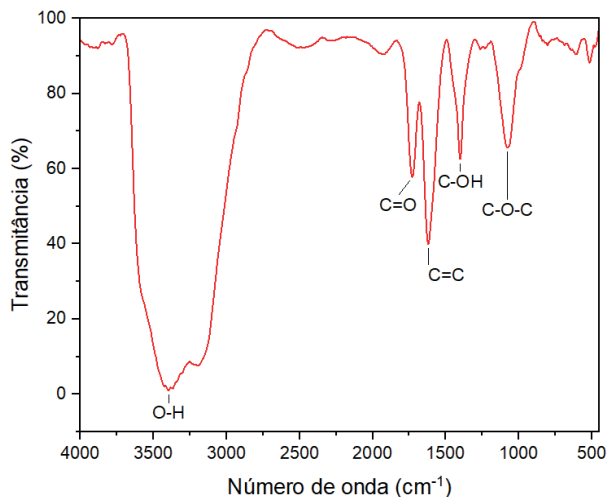


Figura 4. Espectro no infravermelho do OG obtido pelo método de Hummers modificado.

Fonte: autoria própria.

A Figura 5 mostra a micrografia eletrônica de varredura do OG obtida através de elétrons secundários. Como reportado na literatura (Guerrero-Contreras; Caballero-Briones, 2015), o OG apresenta uma estrutura formada por folhas finas corrugadas que se encontram agregadas de maneira randômica, formando um sólido não ordenado a nível molecular.

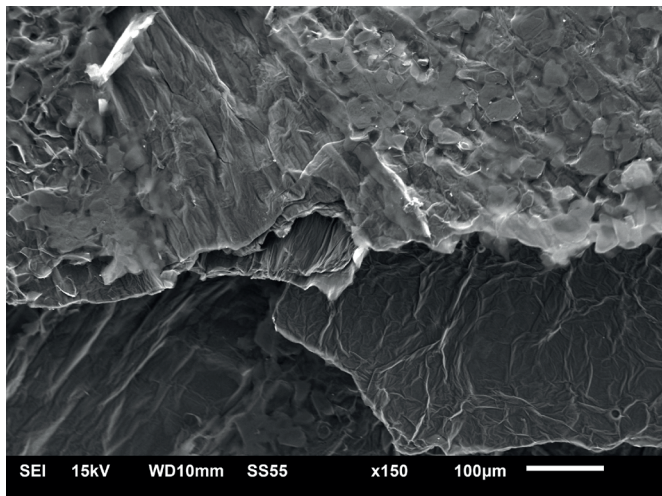


Figura 5. Microscopia eletrônica de varredura do OG, na qual é possível visualizar as folhas corrugadas características do nanomaterial.

Fonte: autoria própria.

A Figura 6 mostra a curva de DSC da amostra de OG. Nessa curva, é possível identificar um nítido pico exotérmico na temperatura de 232 °C, o qual está associado à degradação do OG através da perda do oxigênio lábil, presentes nas ligações fracas dos grupos funcionais do OG, quais sejam, epóxido, hidroxila e ácido carboxílico (Pereira, 2019). O oxigênio lábil reage com o carbono formando CO(g) e/ou CO₂(g), liberando calor (412,9 J/g) e deixando buracos na estrutura planar do OG (Dreyer *et al.*, 2010).

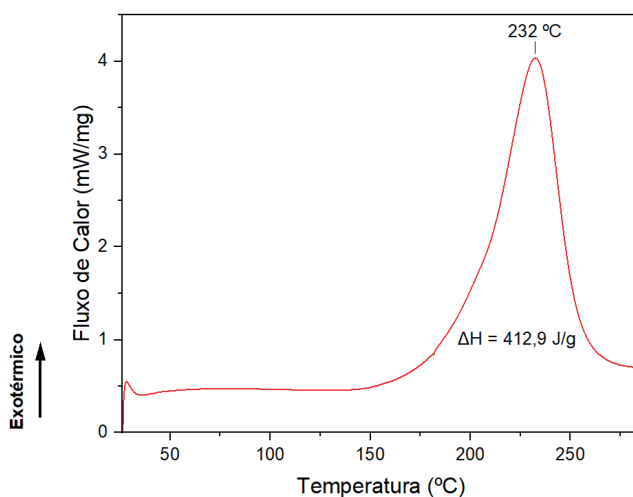


Figura 6. Termograma do OG obtido por DSC. O pico exotérmico sinaliza a degradação do OG com a perda do oxigênio lábil.

Fonte: autoria própria.

A morfologia dos compósitos pode ser visualizada nas imagens de MEV da Figura 7, sob ampliação de 500x. A superfície do PET puro apresenta aspecto uniforme e sem granulações. No entanto, são visíveis linhas de escoamento decorrentes do cisalhamento axial promovido pelo parafuso plastificador da extrusora.

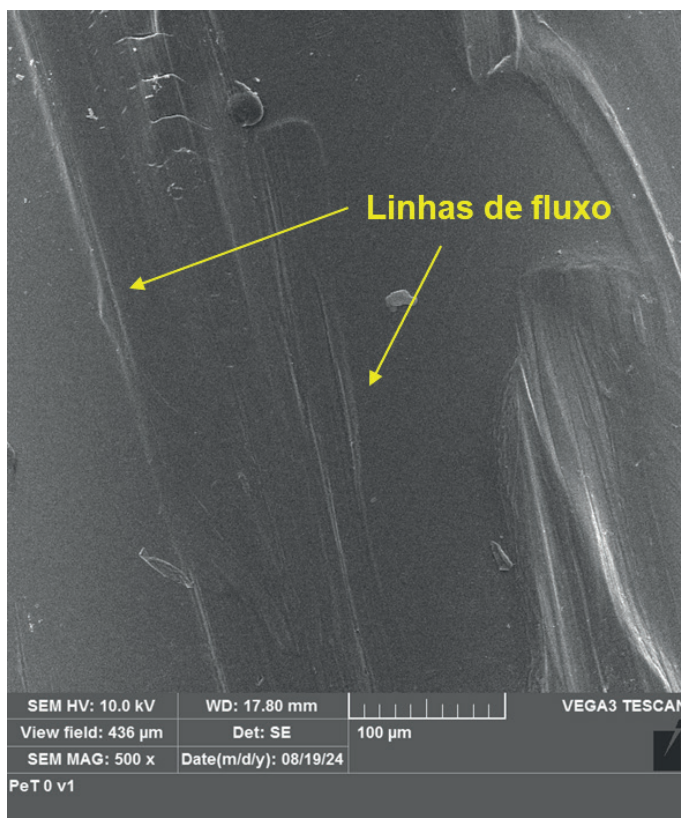


Figura 7. Microscopia eletrônica de varredura da amostra de PET extrudado sem OG, na qual é possível visualizar linhas de fluxo decorrentes do processo de extrusão.

Fonte: autoria própria.

As morfologias dos nanocompósitos com os diferentes teores de OG são mostradas na Figura 8. À medida em que o teor de OG aumenta, a morfologia do compósito se torna mais granulada, com corrugações que indicam aglomerados de OG dão origem a um nanocompósito de natureza intercalada, à semelhança de vários nanocompósitos já reportados na literatura (Sharma; Malik; Jain, 2018). Essa morfologia de natureza granulada em nanocompósitos poliméricos com OG também já foi identificada em outros trabalhos, a exemplo da inserção de OG em matrizes de polivinil álcool (Saha *et al.*, 2018). As Figuras 8(a) – (d) indicam, por fim, a boa dispersão do OG na matriz polimérica, fenômeno promovido pelo elevado cisalhamento da extrusora dupla-rosca corrotante.

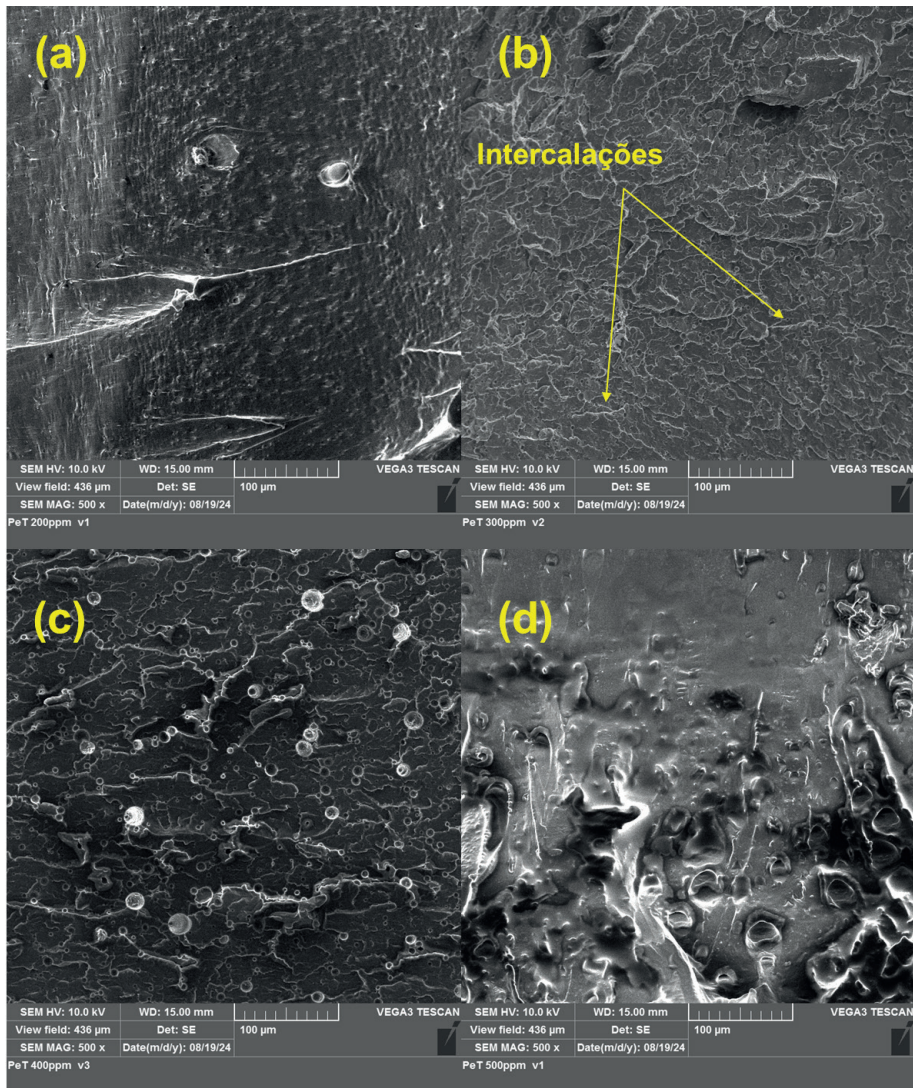


Figura 8. Microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósitos de PET com OG em diferentes teores mássicos: (a) 200 ppm, (b) 300 ppm, (c) 400 ppm e (d) 500 ppm.

Fonte: autoria própria.

51 CONCLUSÃO

No presente estudo, foi realizada a síntese, purificação e esfoliação do óxido de grafeno (OG) pela via química (método de Hummers modificado). A caracterização por espectroscopia no infravermelho (FTIR) permitiu a identificação de todos os grupos funcionais característicos do OG. Através da calorimetria exploratória (DSC), foi possível mapear a temperatura de degradação do OG em que ocorre a perda do oxigênio lábil, enquanto a microscopia de varredura (MEV) possibilitou a visualização das folhas

bidimensionais do OG.

Através da análise do MEV, foi possível constatar que a incorporação do OG na matriz polimérica foi bem-sucedida, evidenciada pela boa dispersão da nanocarga observada nas micrografias de MEV. O aumento no teor de OG promoveu a formação de uma morfologia granular intercalada, característica de nanocompósitos poliméricos típicos. Além disso, em todas as amostras de nanocompósitos analisadas, há linhas de fluxo decorrentes do processo de extrusão através do qual o material foi produzido.

Com isto, o presente trabalho propõe um método para produção de nanocompósitos de PET com OG que, em trabalhos futuros, podem ter suas propriedades (mecânicas, térmicas, reológicas e de barreira) estudadas com o intuito de avaliar o potencial do OG como um aditivo de interesse para as indústrias de terceira geração da cadeia de plásticos.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil. Os autores agradecem à Engepack Embalagens S/A pela doação de resina PET para produção dos corpos de prova utilizados nesse trabalho.

REFERÊNCIAS

ASSIS, A. M. A. D. de. **Síntese e caracterização do sistema óxido de grafeno reduzido – óxido de cobalto e seu comportamento adsorptivo frente ao corante aniônico indosol blue**. 2021. Tese (Doutorado em Ciências de Materiais) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2021. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/37703>. Acesso em: 23 set. 2024.

BALANDIN, A. A. *et al.* Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. **Nano Letters**, v. 8, n. 3, p. 902–907, 1 mar. 2008. DOI: 10.1021/nl0731872.

BLAKE, P. *et al.* Graphene-Based Liquid Crystal Device. **Nano Letters**, v. 8, n. 6, p. 1704–1708, 1 jun. 2008. DOI: 10.1021/nl080649i.

BOCCHINI, B. Brasil gerou 64 quilos de resíduos plásticos por pessoa em 2022. **Agência Brasil**, São Paulo, 22 mar. 2023. Disponível em: <https://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2023-03/brasil-gerou-64-quilos-de-residuos-plasticos-por-pessoa-em-2022#:~:text=Dados%20do%20Panorama%20dos%20Res%C3%ADduos,quilos%20por%20pessoa%20no%20ano>. Acesso em: 22 set. 2024.

BOEHM, H.-P.; STUMPP, E. Citation errors concerning the first report on exfoliated graphite. **Carbon**, v. 45, n. 7, p. 1381–1383, jun. 2007. DOI: 10.1016/j.carbon.2006.12.016.

BOHRA, B.S. *et al.* The effects of functionalized graphene oxide on the thermal and mechanical properties of liquid crystalline polymers. **Soft Matter**, v. 18, p. 3981-3992, Abr. 2022. DOI: 10.1039/D2SM00143H.

BOOTH, T. J. *et al.* Macroscopic Graphene Membranes and Their Extraordinary Stiffness. **Nano Letters**, v. 8, n. 8, p. 2442–2446, 13 ago. 2008. DOI: 10.1021/nl801412y.

- BRACCO, P. *et al.* Comparison of polypropylene and polyethylene terephthalate (Dacron) meshes for abdominal wall hernia repair: A chemical and morphological study. **Hernia**, v. 9, n. 1, p. 51–55, 10 mar. 2005. DOI: 10.1007/s10029-004-0281-y.
- BRASIL: embalagens flexíveis marcaram passo em 2022. **Plásticos em Revista**, [s. l.], 15 mai. 2023. Disponível em: <https://plasticosemrevista.com.br/brasil-embalagens-flexiveis-marcaram-passo-em-2022/>. Acesso em: 22 set. 2024.
- BUCHSTEINER, A.; LERF, A.; PIEPER, J. Water Dynamics in Graphite Oxide Investigated with Neutron Scattering. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 45, p. 22328–22338, 1 nov. 2006. DOI: 10.1021/jp0641132.
- CANEVAROLO Jr., S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2013.
- CANEVAROLO Jr., S. V. Experimentos com polímeros. *In*: CANEVAROLO Jr., S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006. p. 249–250.
- CARASCHI, J.; LEAO, A. Avaliação das propriedades mecânicas dos plásticos reciclados provenientes de resíduos sólidos urbanos. **Acta Scientiarum : Technology**, v. 24, set. 2002. DOI: 10.4025/actascitechnol.v24i0.2462.
- CENTER FOR SUSTAINABLE SYSTEMS. **Plastic Waste Factsheet**. Ann Arbor, n. CSS22-11, 2023. Disponível em: https://css.umich.edu/sites/default/files/2023-10/Plastic%20Waste_CSS22-11.pdf. Acesso em: 19 set. 2024.
- CHANDA, M.; ROY, S. K. **Industrial Polymers, Specialty Polymers, and Their Applications**. 1. ed. [S. l.]: CRC Press, 2008.
- DANDAPANI, D.; DEVENDRA, K. Thermal Properties of Graphene based Polymer Nanocomposites. **Indian Journal of Science and Technology**, v. 15, n. 45, p. 2508–2514, 5 dez. 2022. DOI: 10.17485/IJST/v15i45.1824.
- DIKIN, D. A. *et al.* Preparation and characterization of graphene oxide paper. **Nature**, v. 448, n. 7152, p. 457–460, jul. 2007. DOI: 10.1038/nature06016.
- DREYER, D. R. *et al.* The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 228–240, 2010. DOI: 10.1039/B917103G.
- DURGASHYAM, K *et al.* Experimental investigation on mechanical properties of PETG material processed by fused deposition modeling method. **Materials Today: Proceedings**, v. 18, p. 2052–2059, 2019. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.06.082.
- FORTUNE BUSINESS INSIGHTS. **Polyethylene Terephthalate (PET) Market Size, Share & Industry Analysis, By Type (Virgin and Recycled), Application (Rigid Packaging, Film, Sheets & Straps, and Others), and Regional Forecast, 2024-2032**. [S. l.], 2 set. 2024. Disponível em: <https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/polyethylene-terephthalate-pet-market-101743>. Acesso em: 19 set. 2024.
- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, n. 3, p. 183–191, mar. 2007. DOI: 10.1038/nmat1849.

- GUERRERO-CONTRERAS, J.; CABALLERO-BRIONES, F. Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 153, p. 209-220, 2015. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.01.005.
- HELLER, M. C.; MAZOR, M. H.; KEOLEIAN, G. A. Plastics in the US: toward a material flow characterization of production, markets and end of life. **Environmental Research Letters**, v. 15, n. 9, p. 094034, 2020. DOI: 10.1088/1748-9326/ab9e1e.
- HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, 1 mar. 1958. DOI: 10.1021/ja01539a017.
- KAUR, M.; KAUR, H.; KUKKAR, D. Synthesis and characterization of graphene oxide using modified Hummer's method. In: 2ND INTERNATIONAL CONFERENCE ON CONDENSED MATTER AND APPLIED PHYSICS (ICC 2017), 2018, Bikaner. **Anais [...]** Bikaner: AIP Conference Proceedings, 2018. p. 030180. DOI: 10.1063/1.5032515.
- KECILI, R.; HUSSAIN, C. M. Mechanism of Adsorption on Nanomaterials. In: HUSSAIN, C. M. **Nanomaterials in Chromatography** [S. l.]: Elsevier, 2018. p. 89–115. DOI: 10.1016/B978-0-12-812792-6.00004-2.
- KITTITHAMMAVONG, V.; KHANITCHAIDECHA, W.; THONGSANIT, P. CO₂ Emissions from Plastic Consumption Behaviors in Thailand. **Sustainability**, v. 15, n. 16, p. 12135, 8 ago. 2023. DOI: 10.3390/su151612135.
- LAWAL, A. T. Graphene-based nano composites and their applications. A review. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 141, p. 111384, set. 2019. DOI: 10.1016/j.bios.2019.111384.
- LEE, C., WEI *et al.* Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. **Science**, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 18 jul. 2008. DOI: 10.1126/science.1157996.
- LEE, S.-M.; KANG, D.-S.; ROH, J.-S. Bulk graphite: materials and manufacturing process. **Carbon letters**, v. 16, n. 3, p. 135–146, 15 set. 2015. DOI: 10.5714/CL.2015.16.3.135.
- LEPOITTEVIN, B.; ROGER, P. Poly(ethylene terephthalate). In: THOMAS, S.; VISAKH, P. M. **Handbook of Engineering and Speciality Thermoplastics**. [S. l.]: Wiley, 2011. p. 97–126. DOI: 10.1002/9781118104729.ch4.
- MAJZADEH-ARDAKANI, K.; ZEKRIARDEHANI, S.; COLEMAN, M. R., et al. A Novel Approach to Improve the Barrier Properties of PET/Clay Nanocomposites. **International Journal of Polymer Science**, v. 2017, p. 1–10, 2017. DOI: 10.1155/2017/7625906.
- MERMOUX, M.; CHABRE, Y.; ROUSSEAU, A. FTIR and ¹³C NMR study of graphite oxide. **Carbon**, v. 29, n. 3, p. 469-474, 1991. DOI: 10.1016/0008-6223(91)90216-6.
- MOURA, M. C. S. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poli(tereftalato de etileno) reciclado (PET reciclado) com flocos de vidro**. 2011. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/12784>. Acesso em: 23 ago. 2024.
- NISTICÒ, R. Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry. **Polymer Testing**, v. 90, p. 106707, out. 2020. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106707.

OECD. **Global Plastics Outlook: Economic Drivers, Environmental Impacts and Policy Options**. Paris: OECD Publishing, 2022. DOI: 10.1787/de747aef-en.

PEREIRA, N. G. A. **Síntese, modificação química e caracterização de óxido de grafeno preparado via eletroquímica**. 2019. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2019. Disponível em: <https://repositorio.unifei.edu.br/jspui/handle/123456789/2441>. Acesso em: 10 set. 2024.

RAMAKRISHNAN, S. *et al.* One-step synthesis of Pt-decorated graphene–carbon nanotubes for the electrochemical sensing of dopamine, uric acid and ascorbic acid. **Analytical Methods**, v. 7, n. 2, p. 779–786, 2015. DOI: 10.1039/C4AY02487G.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M.-A. De. Poli(tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros**, v. 19, n. 2, p. 121–132, jun. 2009. DOI: 10.1590/S0104-14282009000200009.

SARICAM, C.; OKUR, N. Polyester Usage for Automotive Applications. *In*: CAMLIBEL, N. O. **Polyester - Production, Characterization and Innovative Applications**. [S. l.]: InTech, 2018. DOI: 10.5772/intechopen.74206.

SAHA, V.C *et al.* Synthesis and Characterization of Reduced Graphene Oxide Reinforced Polymer Matrix Composite. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, vol. 438, n. 1, p. 12008, 2018. DOI: 10.1088/1757-899X/438/1/012008.

SHARMA, B.; MALIK, P.; JAIN, P. Biopolymer reinforced nanocomposites: A comprehensive review. **Materials Today Communications**, v. 16, p. 353–363, set. 2018. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2018.07.004.

SI, Y.; SAMULSKI, E. T. Synthesis of Water Soluble Graphene. **Nano Letters**, v. 8, n. 6, p. 1679–1682, 1 jun. 2008. DOI: 10.1021/nl080604h.

SILVESTRE, C.; DURACCIO, D.; CIMMINO, S. Food packaging based on polymer nanomaterials. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 12, p. 1766–1782, dez. 2011. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2011.02.003.

SOONG, Y.-H. V.; SOBKOWICZ, M. J.; XIE, D. Recent Advances in Biological Recycling of Polyethylene Terephthalate (PET) Plastic Wastes. **Bioengineering**, v. 9, n. 3, p. 98, 27 fev. 2022. DOI: 10.3390/bioengineering9030098.

SUHAIMIN, N. S. *et al.* Tuning the oxygen functional groups in graphene oxide nanosheets by optimizing the oxidation time. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 131, p. 114727, jul. 2021. DOI: 10.1016/j.physe.2021.114727.

SUN, X. *et al.* Monodisperse Chemically Modified Graphene Obtained by Density Gradient Ultracentrifugal Rate Separation. **ACS Nano**, v. 4, n. 6, p. 3381–3389, 22 jun. 2010. DOI: 10.1021/nn1000386.

URADE, A. R.; LAHIRI, I.; SURESH, K. S. Graphene Properties, Synthesis and Applications: A Review. **JOM**, v. 75, n. 3, p. 614–630, 14 mar. 2023. DOI: 10.1007/s11837-022-05505-8.

VASHCHUK, A. *et al.* Thermal conductivity and mechanical properties of epoxy vitrimer nanocomposites reinforced with graphene oxide. **Applied Nanoscience**, v. 13, n. 7, p. 4675–4683, 24 jul. 2023. DOI: 10.1007/s13204-022-02587-3.

WICK, P. *et al.* Classification Framework for Graphene-Based Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 30, p. 7714–7718, 21 jul. 2014. DOI: 10.1002/anie.201403335.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de engenharia**. São Paulo: Artliber Editora, 2005.

XING, R.; LI, Y.; YU, H. Preparation of fluoro-functionalized graphene oxide via the Hunsdiecker reaction. **Chemical Communications**, v. 52, n. 2, p. 390–393, 2016. DOI: 10.1039/C5CC08252H.

ZHANG, Y. *et al.* Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. **Nature**, v. 459, n. 7248, p. 820–823, jun. 2009. DOI: 10.1038/nature08105.

ZHAO, X. *et al.* Enhanced Mechanical Properties of Graphene-Based Poly(vinyl alcohol) Composites. **Macromolecules**, v. 43, n. 5, p. 2357–2363, 9 mar. 2010. DOI: 10.1021/ma902862u.