

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO PLÁSTICO BIODEGRADÁVEL COM ÓXIDO DE GRAFENO

Barbara Luiza Souza Santos – babi05.santos@gmail.com

Marjory de Oliveira Sasso – marjorysasso@gmail.com

Dra. Maura Vincenza Rossi (Orientadora) – maura.rossi@mackenzie.br

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um bioplástico flexível, à base de um material natural de fontes renovável (amido). Inicialmente, foi realizada a caracterização visual de biofilmes à base de amido elaborados pela técnica de solução (*casting*), visando a escolha das melhores formulações para serem utilizadas na produção. Foi adicionado óxido de grafeno a fim de verificar o desempenho do mesmo e se há melhora de propriedades. As soluções de amido de milho foram preparadas com incrementos de óxido de grafeno nas concentrações de 0,0%, 0,06% e 0,5% e plastificados com glicerina. Os biofilmes de amido puro tiveram a coloração transparente enquanto os que continham óxido de grafeno ficaram com a coloração marrom. A partir da análise de resistividade elétrica volumétrica não evidenciou aumento significativo na condutividade. Através da espectroscopia no infravermelho, FTIR, foi possível verificar todos os picos característicos tanto do amido quanto do GO. O gráfico de calorimetria exploratória diferencial (DSC) não apresentou nenhum evento térmico característico. Na análise do gráfico de termogravimetria (TGA) foi possível verificar a perda de massa entre as temperaturas de entre 24 a 142°C, 250 a 390°C e 24 a 800°C para todas as amostras. Na análise de resistência mecânica por tração verificou-se a deformação de cada amostra até sua ruptura total. As amostras, também, sofreram um aumento em suas massas e comprimentos, apresentaram, também, de mudança na coloração, além do surgimento de fissuras quando ficaram submersas em água durante 48h.

Palavras-chave: Amido. Filmes biodegradáveis. Óxido de grafeno.

EVALUATION OF THE PERFORMANCE OF PLASTIC OF STARCH WITH GRAPHENE OXIDE

ABSTRACT

The objective of this work was to develop a flexible bioplastic, based on a natural material from renewable sources (starch). Initially, the visual characterization of starch-based biofilms elaborated by the casting technique was performed, aiming at the choice the best formulations to be used in production. Graphene oxide was added in order to verify the performance of the same and if there is improvement of properties. The corn starch solutions were prepared with increments of graphene

oxide at concentrations of 0.0%, 0.06 and 0.5% and plasticized with glycerin. Pure starch biofilms were colorless while those containing graphene oxide were browned. From the analysis of volumetric electrical resistance did not show a significant increase in conductivity. Through infrared spectroscopy, FTIR, it was possible to discover all the characteristic aspects of GO starch. The differential scanning calorimetry (DSC) graph was not absent in any other thermal thermal event. The graphical analysis of thermogravimetry (TGA) was able to detect the loss of mass between the temperatures of 24 to 142°C, 250 to 390°C and 24 to 800°C for all the samples. In the analysis that the motif of the mechanics is verified, it was found that each of the ruptures of its total part. Samples were also used in staining and lengths, were also made during staining, besides the appearance of cracks when submerged in water for 48h.

Keywords: Starch. Biodegradable films. Graphene oxide.

1 INTRODUÇÃO

Entre as inúmeras causas de problemas ambientais está a grande quantidade de resíduos gerados pela atividade humana. A quantidade e tipos destes resíduos nas cidades, praias e oceanos vem sendo a causa de preocupações para milhares de pessoas.

Um dos principais responsáveis e causadores da poluição ambiental são os plásticos tradicionais, derivados do petróleo e não biodegradáveis, ou seja, possuem elevada resistência à degradação e demoram anos para se decompor, além de não serem, por muitas pessoas, descartados em locais adequados para que possam ser reciclados de forma correta, agravando o problema.

Pode-se considerar que o plástico é um dos maiores inimigos do meio ambiente e da sustentabilidade, pois com a sustentabilidade podemos definir ações e atividades para visar suprir as necessidades atuais dos seres humanos, sem impactar as próximas gerações. Além disso, a mesma está relacionada ao desenvolvimento econômico e material sem prejudicar o meio ambiente, utilizando diversos recursos naturais de forma sagaz para que eles se mantenham no futuro.

O plástico é um material que compõe a produção de vários objetos e utensílios, como por exemplo embalagem de shampoo, pasta de dente, caixas de sucos e, também, itens mais elaborados como um celular, geladeira e computadores.

Um dos argumentos para a utilização desse material para a produção de tantos produtos, é que o mesmo possui baixo custo, comparado a outros materiais. Além disso, eles são, muitas vezes, distribuídos de forma gratuita, o que aumenta o consumo por grande parte da população.

Para a tentativa de diminuição dos impactos ambientais causados pelo plástico, surgiram técnicas de produção de uma matéria-prima renovável, de origem vegetal, como, por exemplo, os chamados plásticos verdes, estes são mostrados como importante alternativa para resolver os

problemas ambientais, é um biopolímero de fonte renovável, cuja produção, ao invés de liberar gás carbônico para atmosfera, contribui para absorção do mesmo através de cultivos agrícolas.

Plásticos biodegradáveis, por sua vez, de acordo com as recomendações da Avaliação do Desempenho de Embalagens Plásticas Ambientalmente Degradáveis e de Utensílios Plásticos Descartáveis para Alimentos, não podem simplesmente ser descartados na natureza ou em aterros, pois não há ambiente propício para sua degradação nesses locais (RICCHINI, 2015)

Devido ao fato destes plásticos não serem produzidos com polímeros naturais, como proteína e carboidratos, por exemplo, o material apresenta estrutura mais complexa e só se biodegrada corretamente em usinas de compostagem, onde há condições adequadas de luz, umidade e temperatura, além da quantidade correta de microrganismos (STELLA, 2017).

É possível citar outro problema dos plásticos biodegradáveis quando refere-se a rigidez, durabilidade e elasticidade. Para obter um plástico com todas as qualidades desejadas, é preciso mudar a metodologia diversas vezes, até achar as características esperadas.

Os plásticos contendo nanomateriais adquirem melhores propriedades físico-químicas, redução de hidrofobicidade, além de proporcionar uma melhor biodegradabilidade, o que gera valor agregado aos produtos. (ZHOU; PRAMODA; LEE; WANG; LOO, 2011).

Deste modo, este trabalho tem como objetivo desenvolver e analisar um plástico biodegradável a base de amido de milho com incrementos de óxido de grafeno em diferentes concentrações, que tenha características e propriedades semelhantes ao plástico convencional, porém que seja degradado com maior rapidez no meio ambiente.

2 METODOLOGIA

Por meio de uma metodologia explicativa, foi possível desenvolver um plástico utilizando amido de milho como matéria prima principal. Este experimento possui como objetivo produzir e caracterizar um plástico biodegradável a fim de verificar a possibilidade de substituição do mesmo no lugar do plástico convencional

Optou-se, também, pela adição de óxido de grafeno (GO) em diferentes concentrações, diluídas em água destilada, a fim de comparar as propriedades do mesmo com o plástico produzido somente com amido.

2.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Para a confecção dos filmes, utilizou-se amido de milho da marca Maizena; glicerina da marca ADV Farma; da marca Neon Química, utilizamos os reagentes HCl 0,1 mol/L; Azul de bromotimol e; NaOH 0,1 mol/L. Óxido de grafeno (0,06% e 0,5%) sintetizado no laboratório de pesquisa em Química da Universidade Presbiteriana Mackenzie. 2 agitadores magnéticos com aquecimento; 1

balança quantitativa e instrumentos básicos de laboratório. Todas as vidrarias e equipamentos utilizados durante o preparo dos filmes, foram cedidos pela Universidade Presbiteriana Mackenzie.

2.2 PROCEDIMENTO

Para a produção do filme de amido de milho puro, primeiramente, pesou-se em um béquer de 500 mL, 20 g de amido em uma balança analítica, colocou-se 200 mL de água destilada, 16 mL de glicerina e, com o auxílio de uma pipeta graduada de 10 mL, foi colocado 24 mL de HCl 0,1 mol/L. Após a adição do ácido, colocou-se um agitador magnético e o mesmo foi levado para aquecimento a 80°C. Observou-se que, após alguns minutos, a solução começa a mudar sua coloração de branco para ligeiramente transparente e com textura de gel, indicando o ponto certo em que a solução deverá ser retirada do aquecimento. Em seguida, adicionou-se três gotas de azul de bromotimol na solução e adicionou-se NaOH 0,1 mol/ L até que a solução mudasse a coloração para azul, indicando a neutralização da solução. O material foi transferido para as placas de Petri e seco em estufa a 45°C por 48h.

Para a produção dos filmes com óxido de grafeno foi utilizado o mesmo procedimento, porém ao invés da água destilada, utilizou-se a solução aquosa de GO que foi sonificada em ultrassom até completa solubilização do mesmo.

Se faz necessário a adição de HCl na solução, pois o mesmo quebrará as ligações da amilopectina, transformando-a parcialmente em amilose, facilitando a formação do filme. A glicerina é utilizada, pois a mesma é um agente plastificante, que separa as cadeias do amido e reduz as interações entre elas, conferindo ao material, propriedades de um plástico convencional como maior maleabilidade e elasticidade.

Foi observado que agitar a solução por meio de um agitador magnético ao invés de utilizar um bastão de vidro e guiar a solução com o mesmo no processo de transferência da solução do béquer para a placa de Petri, evita a formação de bolhas no filme final.

2.3 CARACTERIZAÇÃO

Foi possível, também, após obtenção dos filmes plásticos de amido puro e amido com GO, caracterizá-los através das seguintes técnicas como:

Resistividade elétrica volumétrica: Indica a indisponibilidade do meio para movimentação do fluxo de elétrons. Os resultados obtidos podem ser utilizados na caracterização, pesquisa e desenvolvimento, controle de qualidade e especificações de materiais plásticos. (COSTA, 2017 ; AZZI, 2017);

Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR): Além da informação qualitativa, permite a avaliação das ligações químicas de componentes de uma amostra ou mistura (CANEVAROLO, 2018);

Calorimetria exploratória diferencial (DSC): Mede a variação de energia entre a amostra e uma determinada referência em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura (CANEVAROLO, 2011);

Termogravimetria (TGA): Acompanha a perda e/ou ganho de massa da amostra em função do tempo ou temperatura. (DENARI; CAVALHEIRO, 2012);

Resistência Mecânica: Fornece dados de propriedades de tração para controle de qualidade e especificações de materiais plásticos. Estes dados podem também ser utilizados na caracterização qualitativa, pesquisa e desenvolvimento de materiais plásticos. (BARBOSA, 2017);

Análise de absorção de água: É possível observar o comportamento do produto em termos de aplicação prática pela indústria, porosidade e influência na vida útil do material. (CACERES; FERREIRA; MENDONÇA; NUNES; OLIVEIRA, 2015)

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os plásticos são subprodutos da indústria de petróleo, derivados tanto do óleo, pela extração de matérias-primas durante o processo de refino do petróleo bruto, quanto do gás natural. (CONSELHEIRO, 2013)

As matérias-primas utilizadas na preparação de plásticos são moléculas pequenas, denominadas monômeros, que originam várias substâncias denominados de petroquímicos básicos, por exemplo o etileno, propileno, butadieno, entre outros. Estes, por sua vez, são transformados nos chamados petroquímicos finos, como, por exemplo, o polietileno, polipropileno, policloreto de vinila etc. (RODRIGUES, 2018).

Os polímeros formam longas cadeias, e suas propriedades variam em relação ao tamanho, à composição, à estrutura química e às interações moleculares existentes e, por não serem idênticos e apresentarem tantas variações, os plásticos podem ser separados em duas categorias: Termofixos e Termoplásticos. (MOURASSI, 2013)

Os plásticos termofixos são produtos de polimerizações onde ocorre a formação de ligações cruzadas entre as cadeias, formando uma rede tridimensional chamada de reticulado. Após o resfriamento e endurecimento, esses plásticos mantêm o formato e não conseguem voltar à sua forma original, tornando-os infusíveis, insolúveis e não recicláveis. (PIATTI; RODRIGUES, 2005)

Os materiais termoplásticos são menos rígidos do que os termorrígidos, e podem ficar amaciados com o aquecimento, voltando à sua forma original. São facilmente maleáveis e podem ser moldados várias vezes, geralmente usados para produzir filmes, fibras e embalagens. Isso ocorre,

pois, esse tipo de material possui macromoléculas lineares (os átomos são encadeados em uma única direção no espaço) E podem ou não conter ramificações. (FOGAÇA, 2018)

As normas internacionais publicadas pela IUPAC indicam que o princípio geral para nomear os polímeros é utilizar o prefixo poli seguido da unidade estrutural repetitiva que define o polímero, escrito entre parênteses e são utilizadas para nomear polímeros de estrutura complicada, já que permitem identificá-los sem ambiguidade. (PEREIRA, 2009)

Os plásticos são representados por um triângulo equilátero, composto por três setas e o número de identificação ao centro. O sistema de símbolos foi desenvolvido para auxiliar e facilitar a identificação e separação manual de plásticos, já que não existe até o momento nenhum sistema automático de separação com esta finalidade.

A tabela 1, apresenta, de forma resumida, os símbolos de identificação das embalagens plásticas, suas nomenclaturas, características e exemplos de aplicações:

Tabela 1 – Símbolos de identificação de embalagens plásticas, suas nomenclaturas, características e exemplo de aplicações. Fonte: Os autores.

| Símbolos da Reciclagem | Nomenclatura | Principais Características | Uma das aplicações |
|---|--|---|--|
|  | Polietileno Tereftalato | Excelente resistência ao ataque de substâncias e deformações. | Embalagens de bebidas |
|  | Polietileno de Alta Densidade | Leve, alta densidade, inquebrável e rígido. | Sacolas de supermercados |
|  | Policloreto de Vinila | Leve, alta densidade, inquebrável e rígido. | Frasco para anti-séptico bucal |
|  | Polietileno de Baixa Densidade | Muito conhecido e flexível. | Embalagem de iogurte |
|  | Polipropileno | Ótima resistência a rupturas e impactos. Boa resistência química e propriedades | Pote de margarina |
|  | Poliestireno | Leve, impermeável, transparente, rígido e brilhante. | Pratos descartáveis |
|  | Outro tipo de plásticos, como: Poliacrílicos, Poliamidas, Poliésteres, entre outros. | Poliacrílicos: Transparência, brilho e alta resistência ao impacto; Poliamidas: Excepcional tenacidade e resistência ao desgaste, além de baixo coeficiente de atrito; Poliésteres: Possui função de éster. | Poliacrílico: lentes para óculos; Poliamidas: Roupa de bombeiro; Poliésteres: Jalecos. |

Apesar das inúmeras formas de utilizações dos plásticos, este material não traz apenas benefícios para a humanidade. Por serem muito utilizados, grande parte do lixo que produzimos diariamente é composta deste material. Os plásticos se decompõem vagorosamente (há tipos que demoram séculos para se degradar) e vêm gerando sérios problemas ambientais. É necessários aterros sanitários cada vez maiores e longe dos centros urbanos, para acolher o grande volume de lixo que produzimos diariamente. (BORGES, 2018).

Apesar também da grande vantagem por possuírem grande durabilidade e custo benefício, o plástico representa, ainda, um sério problema ecológico, visto que são muito usados na fabricação de embalagens e que as mesmas são, muitas vezes, descartadas em locais inapropriados, e se acumulam ao longo do tempo na natureza, provocando uma forte poluição visual. (PIATTI; RODRIGUES, 2005).

Devido à grande problemática do consumo e descarte de materiais plásticos, a produção de materiais biodegradáveis como substitutos aos plásticos tradicionalmente usados se torna uma ótima alternativa, visto que a reciclagem, e reaproveitamento é um caminho a ser seguido, porém ainda não resolvem totalmente o problema no sentido de reduzir o descarte desses materiais. (AGRAWAL, 2011; ARAÚJO, 2011; BRITO, 2011; MÉLO, 2011; KARAKOSTA, 2010)

Os chamados plásticos biodegradáveis são originários de produtos vegetais e animais, tais como a celulose e amido, e decompõem-se em seus componentes mais simples pela atividade dos microrganismos, que possuem enzimas adequadas para romper algumas das ligações químicas da cadeia principal do polímero. (RICCHINI, 2015).

Os polímeros que são melhor adaptados à biodegradação completa são os naturais, hidrolisáveis a $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ e os sintéticos, que possuem estruturas próximas aos naturais. (LIMA, 2004; BARDI; ROSA, 2007)

Grande parte dos materiais biodegradáveis são produzidos a partir do amido, que é um polissacarídeo de reserva dos vegetais armazenado sob a forma de grânulos, e apresenta um certo grau de organização molecular, o que confere ao produto um caráter parcialmente cristalino, ou semicristalino, com graus de cristalinidade que variam de 20 a 45% (YOUNG, 1984). Sua biodegradabilidade se deve, principalmente, aos átomos de oxigênio presentes na cadeia principal e no anel.

Para que ocorra a obtenção de um material termoplástico a base de amido, é necessário destruir sua estrutura granular semicristalina para que uma matriz polimérica homogênea seja obtida. Para isso, se faz necessário o aquecimento do amido, junto a um plastificante, como água ou glicerol, em temperaturas de 90 a 180 °C. (MALI et al., 2009)

O método *Casting* é um dos processos para a produção de filmes de amido, e consiste na solubilização do mesmo em um solvente, com adição de um plastificante seguida de desidratação ocasionada pela evaporação do solvente, e, por fim, secagem sobre uma placa de Petri.

Os agentes plastificantes são materiais que, ao serem incorporados aos filmes, aumenta a mobilidade entre as cadeias biopoliméricas, causando uma melhoria em suas propriedades mecânicas. Além disso, reduzem as forças intermoleculares e diminuem a rigidez estrutural do filme, melhorando, assim, a flexibilidade, facilitando seu manuseio. (PETRIKOSKI, 2013).

De acordo com Mali, Grossmann e Yamashita, (2010), à medida em que o teor de plastificante é aumentado, o material se torna mais flexível e deformável, enquanto a opção por não adicionar plastificante, faz com que os bioplásticos se tornem resistentes e elásticos.

Algumas vantagens dos filmes produzidos a partir de amido são a biodegradabilidade, transparência e flexibilidade. Porém, quando comparados aos polímeros convencionais apresentam vastas desvantagens como alta higroscopicidade e fragilidade, visto que o amido apresenta fortes ligações polares, tornando-os quebradiços. (PETRIKOSKI, 2013).

O óxido de grafeno pode ser obtido a partir de rotas químicas e, através da esfoliação do grafite. A primeira etapa dessa rota, inicia-se pela oxidação química do grafite a óxido de grafite, onde átomos de carbono sp^2 são oxidados a sp^3 , e grupamentos funcionais oxigenados são adicionados à estrutura. Em seguida, realiza-se a esfoliação do óxido de grafite em óxido de grafeno, e as folhas bidimensionais contendo os grupamentos oxigenados são separadas da estrutura. (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013)

A Tabela 2 apresenta, em ordem cronológica, os diversos métodos de oxidação do grafite:

Tabela 2 – Característica e época de desenvolvimento dos principais métodos de oxidação de grafite no estudo de GO. Fonte: Os autores.

| Métodos | Brodie | Staudenmaier | Hofmann | Hummer |
|-----------|------------------|--|---|-----------------------------------|
| Ano | 1859 | 1898 | 1937/1939 | 1958 |
| Reagentes | $KClO_3 + HNO_3$ | H_2SO_4 / HNO_3 $KClO_3$ em frações | $H_2SO_4 / HNO_3 +$ ClO_3 em frações | $KMnO_4 / NaNO_3$ em H_2SO_4 |

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após o preparo das soluções, as mesmas foram acondicionadas em uma estufa a 45 °C por 48h, e, após secagem, obtivemos os filmes plásticos, observados na figura 1, sendo elas, amido 0,0% GO, 0,06% GO e 0,5% GO, respectivamente.



Figura 1- Filmes de amido 0%GO, 0,06%GO e 0,5%GO. Fonte: Os autores.

4.1 RESISTIVIDADE ELÉTRICA VOLUMÉTRICA

O equipamento utilizado neste método foi um medidor de altos valores de resistência da marca IET Labs 1865+ Digital Megohmmeter I/R Tester, encontrado na empresa Cromex S.A. Os filmes plásticos foram cortados em quadrado de diâmetro de, aproximadamente, de 120 mm a fim de se obter os corpos de prova.

Na análise de resistividade elétrica volumétrica, cada filme foi submetido à uma tensão de 1 V durante 60 segundos. Os testes foram realizados em triplicada e, a partir da média dos valores foi possível produzir a tabela 3 com os seguintes resultados:

Tabela 3 – Valores de resistividade obtidos para cada concentração de GO. Fonte: Os autores.

| Concentração GO(%) | Resistividade Elétrica Volumétrica (Ω) |
|---------------------------|---|
| 0 | 1×10^5 |
| 0,06 | 1×10^5 |
| 0,5 | 1×10^4 |

A partir dos resultados obtidos, observa-se que não houve alterações significantes nos valores de resistividade elétrica volumétrica, comprovando, assim, que o óxido de grafeno não é condutor de eletricidade.

4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

A caracterização das amostras foi realizada através de análise de FTIR, em um espectrofotômetro de infravermelho (FT-IR) Nicolet 6700 pertencido à empresa Cromex S.A. Para a obtenção dos corpos de prova, as amostras dos filmes foram cortadas em tamanhos iguais de 1x1 cm para que a leitura pudesse ser feita em sua total área.

Na figura 2, 3, 4 e 5 estão representados os gráficos resultantes na análise do infravermelho FT-IR para as amostras de óxido de grafeno puro, amido 0% GO, 0,06% GO e 0,5% GO:

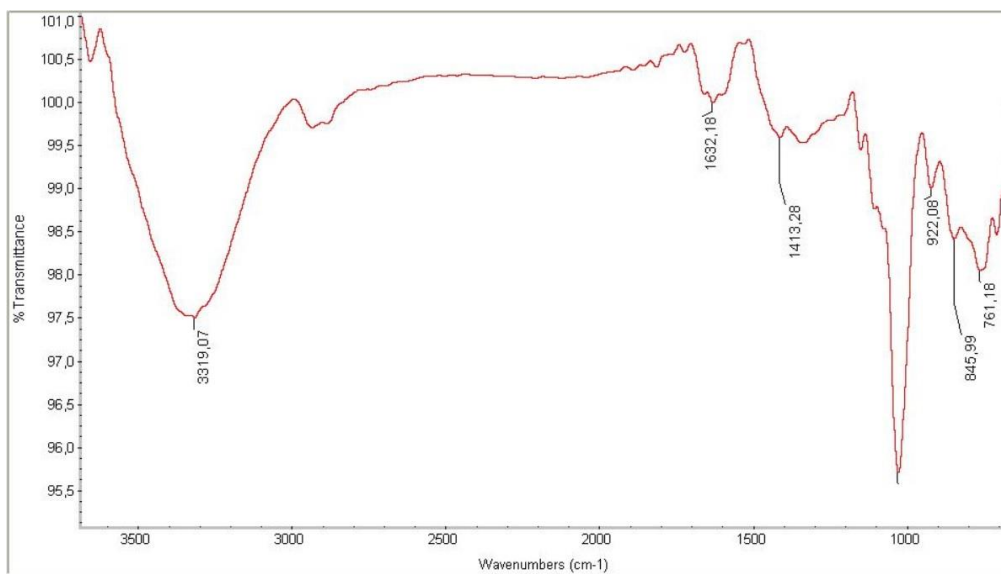


Figura 2- Gráfico FT-IR do óxido de grafeno Fonte: Os autores.

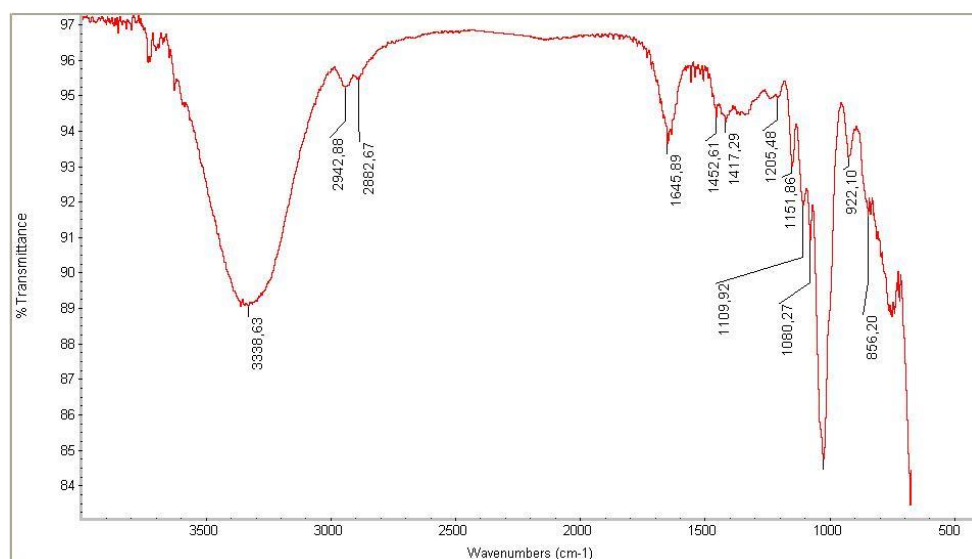


Figura 3- Gráfico FT-IR do amido 0%. Fonte: Os autores.

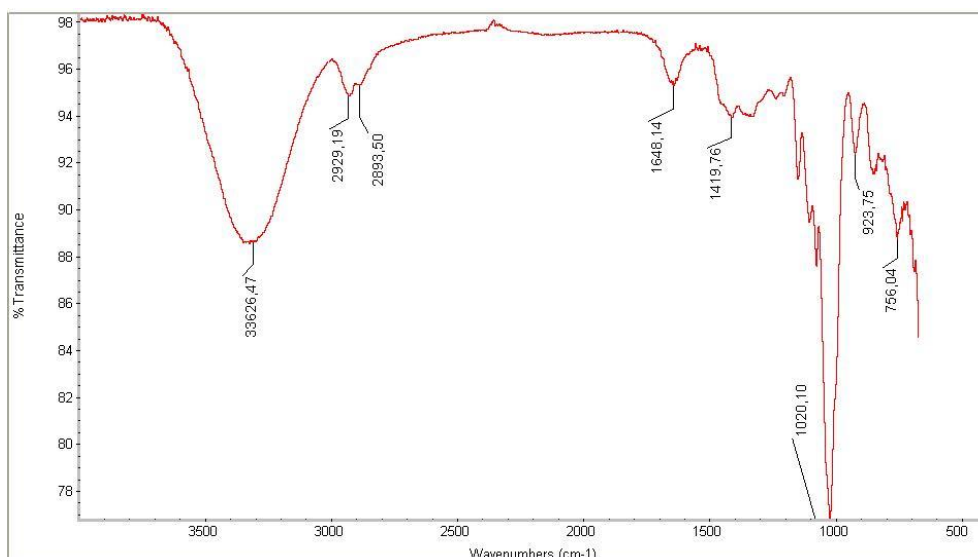


Figura 4- Gráfico FT-IR do amido 0,06%. Fonte: Os autores.

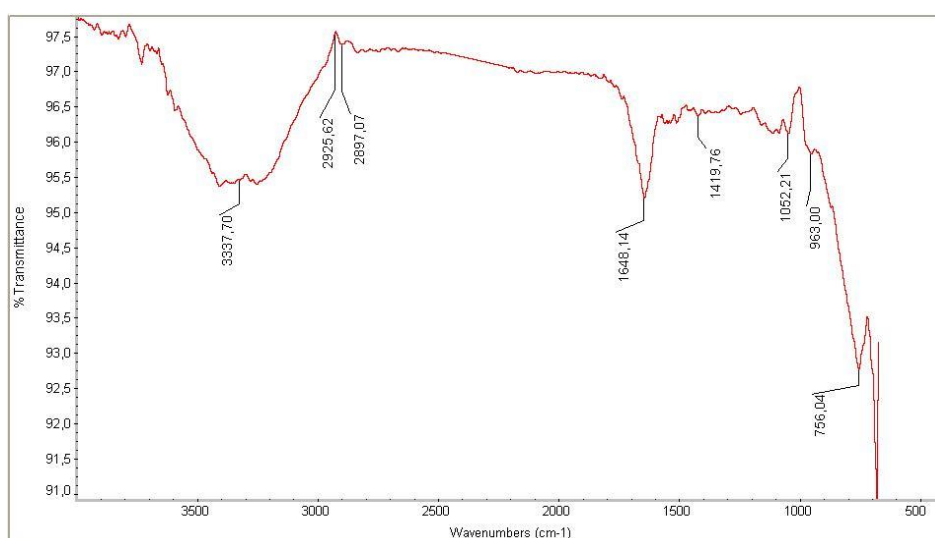


Figura 5- Gráfico FT-IR do amido 0,5%. Fonte: Os autores.

A partir dos gráficos obtidos, foi possível elaborar as tabelas 4 e 5 que representa o número de onda e suas devidas atribuições:

Tabela 4 – Atribuição das bandas características do GO. Fonte: Os autores.

| Número de onda (cm ⁻¹) | Atribuição ao GO |
|------------------------------------|------------------------------------|
| 3319,07 | Vibração e Flexão de Hidroxilas |
| 1632,18 | Ligação sp ² do grafite |
| 1413,28 | Carbono Aromático |
| 922,08 | Álcool ou Fenól |
| 845,99 | Anel Aromático para-substituído |

Tabela 5 – Atribuição das bandas características do amido. Fonte: Os autores.

| Número de onda (cm ⁻¹) | Atribuição ao Amido |
|------------------------------------|---|
| 338,63 | Absorção dos grupos hidroxilas |
| 2942,88 e 2882,67 | Estiramento C-H |
| 1645,89 | H ₂ O e ligações de hidrogênio |
| 1417,29 | C-C |
| 1452,61 | C-O-H |
| 1417,29, 1205,48 e 1080,27 | Deformações de CCH |
| 1151,86, 1109,92 e 922,10 | Estiramentos C-O e C-C |
| 1205,48 e 856,20 | Vibrações de grupos CH ₂ |

4.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Para o preparo dos corpos de prova, os filmes foram inicialmente cortados e pesados, obtendo-se massas 6,3500 mg, 8,1900 mg, 10,6000mg e 9,6500 mg para as amostras de óxido de grafeno puro, amido 0%GO, amido 0,06%GO e amido 0,5%GO, respectivamente. A análise foi realizada em equipamento DSC Mettler 822e, em atmosfera de nitrogênio a 50 mL.min⁻¹ e temperatura variando de 25 até 250 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e gás N₂, inerte, com um fluxo de 50 ± 5 mL/min encontrado na empresa Cromex S.A.

A figura 6 demonstra as curvas obtidas na análise de DSC para as amostras de óxido de grafeno puro, amido 0%GO, 0,06%GO e 0,5%GO, representadas a seguir:

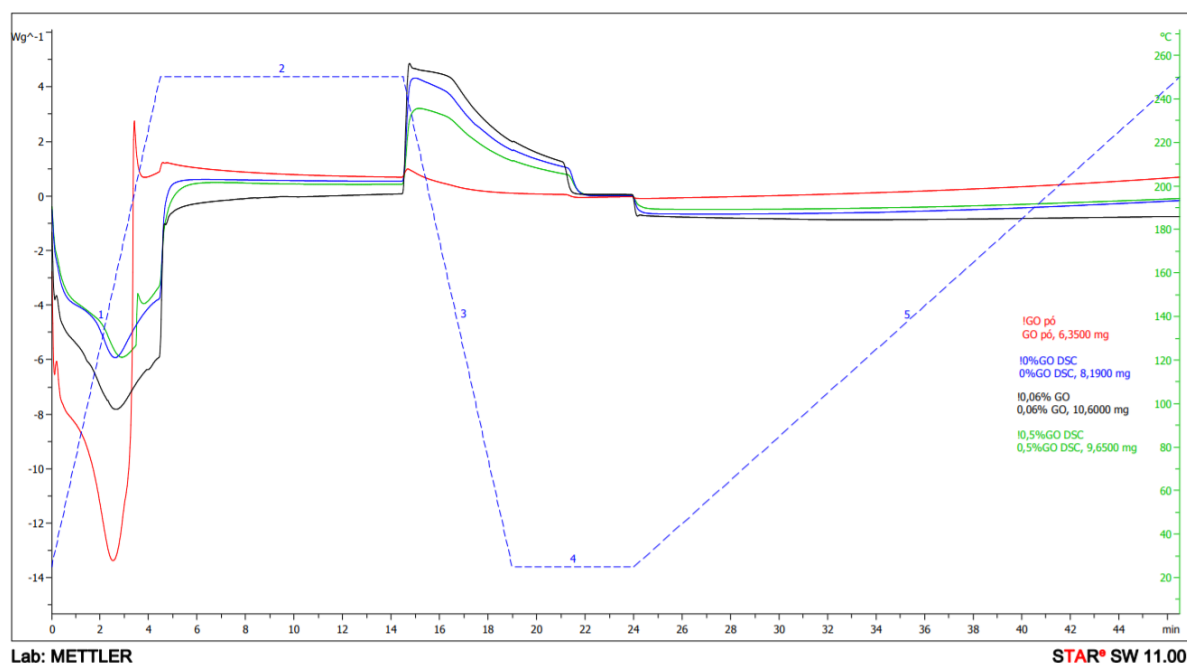


Figura 6 - Gráfico DSC para as amostras de óxido de grafeno puro, amido 0%GO, 0,06%GO e 0,5%GO. Fonte: Os autores.

Primeiramente, eliminou-se toda a história térmica do material, que se refere aos processos de aquecimento/resfriamento aos quais a amostra foi submetida antes de ser levada para análise. Após isso, a temperatura do equipamento aumentou de 25°C até 250°C, para que pudesse ser medido o calor liberado ou absorvido pela amostra, caracterizando o mesmo.

Pôde-se concluir que as amostras não apresentaram nenhum evento térmico característico.

4.4 TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

A análise térmica dos filmes foi conduzida empregando-se um equipamento para análise térmica TGA/SDTA/851e Mettler e realizada na empresa Cromex S.A. Para o preparo dos corpos de prova, os filmes foram inicialmente cortados e pesados, obtendo-se massas de 9,6544 mg, 8,5893 mg, 10,761 mg e 13,0136 mg para as amostras de óxido de grafeno puro, amido 0%GO, amido 0,06%GO e amido 0,5%GO, respectivamente, onde os mesmos foram submetidas a temperatura de 25 a 800°C numa taxa de 10°C/min com uma atmosfera de nitrogênio em uma vazão de 50 mL/min.

Para as quatro amostras, a análise foi realizada em três faixas de temperaturas distintas, entre 24 a 142°C, 250 a 390°C e 24 a 800°C, para avaliação de comportamento térmico.

Na figura 7 estão demonstradas as curvas de análise térmica obtidas para as amostras de óxido de grafeno puro, amido 0%GO, 0,06%GO e 0,5%GO:

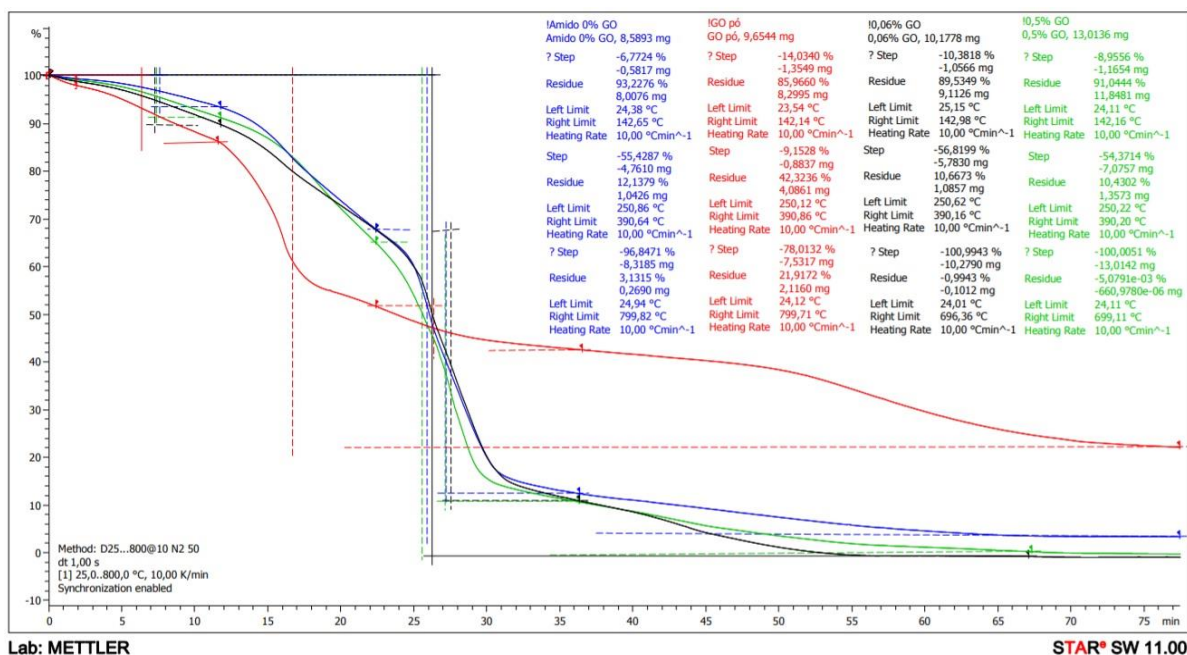


Figura 7 - Gráfico do TGA para as amostras de óxido de grafeno puro, amido 0%GO, 0,06%GO e 0,5%GO. Fonte: Os autores.

Observa-se que o óxido de grafeno apresenta resistência à temperatura muito superior ao amido, visto que o mesmo degrada somente em 799,71 °C, porém ainda resta 22% de resíduo, enquanto o amido 0% GO é, praticamente, todo degradado a 799,82°C, restando apenas 3,1315% de resíduo.

As amostras de amido 0,06% GO e 0,5% GO, são 100% degradadas nas temperaturas de 696,36 °C e 699 °C, respectivamente.

Observa-se, também, que quanto maior é a concentração de óxido de grafeno, maior é temperatura de degradação do mesmo na amostra com amido.

Desde modo, foi possível elaborar a tabela 6 que representa a porcentagem de perda de massa e de resíduo para as amostras de óxido de grafeno puro, amido 0%GO, 0,06%GO e 0,5%GO:

Tabela 6 – Representação da porcentagem de perda de massa e de resíduo do óxido de grafeno puro, amido 0%GO, 0,06%GO e 0,5%GO. Fonte: Os autores.

| ÓXIDO DE GRAFENO | | | AMIDO 0% GO | | |
|-------------------------|--------------------|-------------|----------------------|--------------------|-------------|
| Temperatura (°C) | Perda de massa (%) | Resíduo (%) | Temperatura (°C) | Perda de massa (%) | Resíduo (%) |
| 24 a 142 | 14,0 | 86,0 | 24 a 142 | 6,8 | 93,2 |
| 250 a 390 | 9,15 | 42,3 | 250 a 390 | 55,4 | 12,1 |
| 24 a 800 | 78,0 | 21,9 | 24 a 800 | 96,8 | 3,13 |
| AMIDO 0,06% GO | | | AMIDO 0,5% GO | | |
| Temperatura (°C) | Perda de massa (%) | Resíduo (%) | Temperatura (°C) | Perda de massa (%) | Resíduo (%) |
| 24 a 142 | 10,4 | 89,5 | 24 a 142 | 9,0 | 91,0 |
| 250 a 390 | 56,8 | 10,7 | 250 a 390 | 54,4 | 10,4 |
| 24 a 800 | 100,0 | 0,99 | 24 a 800 | 100,0 | 0,005 |

4.5 RESISTÊNCIA MECÂNICA

A análise de resistência mecânica à tração dos filmes foi realizada em equipamento da marca Zwick/Roell, modelo Z100 encontrado no laboratório de engenharia dos materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie. Para o preparo dos corpos de prova, as amostras dos filmes foram cortadas usando um molde, onde as dimensões estão descritas na figura 8 abaixo:

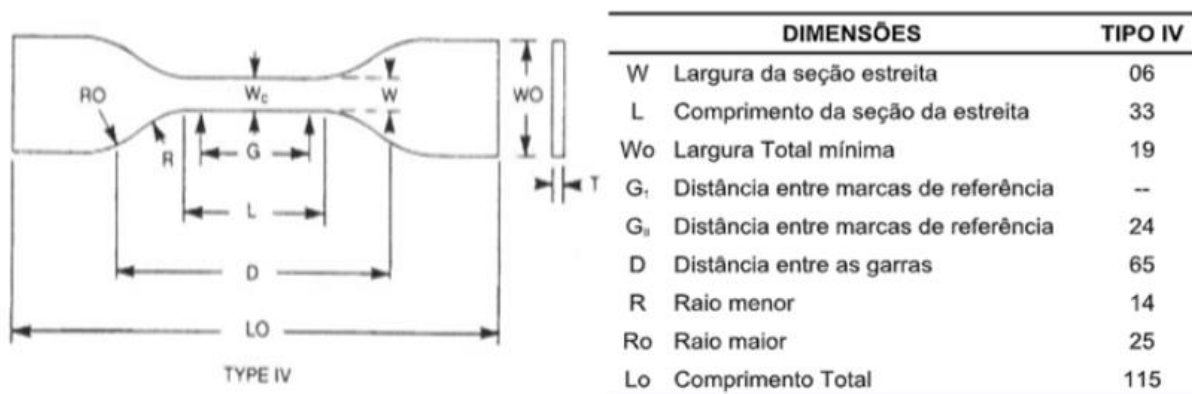


Figura 8 - Dimensões dos corpos-de-prova, em mm. Fonte: Barbosa (2017)

Na figura 9 pode-se observar os corpos de prova preparados:



Figura 9 - Corpos de prova do amido 0%GO, 0,06%GO e 0,5%GO. Fonte: Os autores.

A tabela 7 representa os valores de tensão e deformação que foram obtidos após o teste de resistência mecânica à tração.

Tabela 7 – Resultado do teste de resistência mecânica. Fonte: Os autores.

| Concentração GO | Et (Mpa) | σ_Y (Mpa) | ϵ_Y (%) | h (mm) | b (mm) | A_0 (mm ²) |
|-----------------|----------|------------------|------------------|--------|--------|--------------------------|
| 0% | 5.26 | 0.346 | 6.2 | 0.83 | 7.55 | 6.27 |
| 0,06% | 2.33 | 0.322 | 7.6 | 0.7 | 7.13 | 4.99 |
| 0,50% | 3.79 | 0.329 | 8.4 | 0.78 | 7.77 | 6.06 |

Antes do ensaio, foi necessário medir a largura e espessura de cada corpo de prova para que a análise pudesse ser iniciada, representados por h, b e A_0 , onde o h significa a espessura, o b a largura e o A_0 é a área da seção transversal dos corpos de prova.

A partir dos resultados obtidos, observa-se que, apesar da tensão, representados por σ_Y , ter diminuído nas amostras 0,06 e 0,5% GO em relação a que contém 0% GO, as porcentagens de deformação, representadas por ϵ_Y , aumentaram conforme a concentração de GO aumentou.

O módulo de elasticidade, relação entre a tensão e a deformação, é representado na tabela 7 por E_t , e é considerado como a resistência à deformação elástica do material. A amostra de amido 0% foi a que apresentou o maior módulo, tornando-a, assim, a amostra mais rígida e a que apresenta a menor deformação elástica quando submetida a tensão. O aumento de rigidez e diminuição de deformação elástica nas amostras 0,06% e 0,5%GO foram inversamente proporcionais ao aumento de concentração de óxido de grafeno.

Além disso, as amostras apresentam os valores de tensão (σ_Y) inversamente proporcionais aos valores de deformação (ϵ_Y), indicando que as mesmas apresentaram deformações plásticas, onde a deformação torna-se permanente, não podendo ser revertida.

4.6 ABSORÇÃO DE ÁGUA

O teste foi realizado no laboratório de química da Universidade Presbiteriana Mackenzie. As amostras foram primeiramente pesadas e obtiveram as seguintes massas, conforme a tabela 8

Tabela 8 – Peso das amostras antes das 48h submersos em água.. Fonte: Os autores.

| Composição | Peso (g) |
|---------------------|-----------------|
| Amido puro | 0,8370 |
| Amido + 0,06% de GO | 0,5609 |
| Amido + 0,5% de GO | 0,6233 |

Depois foram submersas em um recipiente com água por 48 horas. Após o tempo estipulado, as amostras foram retiradas da água e novamente pesadas. Os resultados deste experimento encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 – Peso das amostras após as 48h submersos em água. Fonte: Os autores.

| Composição | Peso (g) | Água Absorvida (%) |
|---------------------|-----------------|---------------------------|
| Amido Puro | 0,9580 | 14,46 |
| Amido + 0,06% de GO | 0,7202 | 28,40 |
| Amido + 0,5% de GO | 0,7250 | 16,31 |

Após o tempo submerso, observa-se que as amostras sofreram um aumento em suas massas e comprimentos, além de mudança na coloração. Observou-se, também, fissuras nos corpos de prova, demonstrando que se ficassem por mais tempo submersos em água, provavelmente, os mesmos seriam totalmente dissolvidos.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com amido de milho e glicerina como base, foi possível, em conjunto com aquecimento e incrementação de diferentes concentrações do óxido de grafeno, a obtenção de filmes plásticos.

Após a obtenção dos filmes, foram realizados diversos testes para a caracterização dos mesmos, tais como: resistividade elétrica volumétrica, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TGA), resistência mecânica e análise de absorção de água.

Ao analisar os resultados dos testes, é possível observar que quanto maior a concentração de óxido de grafeno, maior é a temperatura de degradação do mesmo na amostra com amido, logo, o óxido de grafeno deixou o material mais resistente, pois todas as degradações observadas estavam relacionadas ao amido que comparado ao óxido de grafeno, possui resistência muito inferior às temperaturas.

O GO não mostrou ser condutor de eletricidade. As amostras não apresentaram nenhum evento térmico característico. Os filmes também mostraram deformações plásticas, onde a deformação torna-se permanente, não podendo ser revertida. Além disso, houve uma mudança de coloração, ganho de massa, comprimento e surgiram fissuras ao ficarem submersos em água, mostrando que se ficassem por mais alguns dias, seriam dissolvidos.

No geral os filmes apresentaram boas características, principalmente em relação à degradabilidade, pois é possível observar que um filme biodegradável com acréscimo de grafeno, além de ser mais resistente, se degrada em altas temperaturas e ainda assim é um filme maleável. Porém, não são resistentes em água e também, não são tão resistentes para uso comercial.

REFERÊNCIAS

AGRAWAL, P., ARAÚJO, E. M., BRITO, G. F., MÉLO T. J. A. **Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes**. Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.6.2 (2011) 127-139.

BARDI, M. A. G.; ROSA, D. S. **Avaliação da biodegradação em solo simulado de poli (ϵ -caprolactona), acetato de celulose e suas blendas**. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, São Paulo, v. 26, n. 1, p.43-47, 2007.

BORGES, Leonardo. **Como a poluição por plástico ameaça a vida na Terra.** Disponível em: <<http://autossustentavel.com/2018/06/poluicao-plastico-mares-limpos.html>>. Acesso em: 19 de abril de 2019.

CANEVAROLO, S.V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros.** Disponível em: <<https://afinkopolimeros.com.br/o-que-e-analise-de-ftir/>>. Data de acesso: 19/04/2019.

CONSELHEIRO, D. **Do petróleo ao plástico.** Disponível em: <<https://edukatu.org.br/cats/4/posts/84/full>>. Data de acesso: 25 de abril de 2019.

FOGAÇA, J. R. V. **Polímeros Termofixos e Termoplásticos.** Disponível em: <<https://alunosonline.uol.com.br/quimica/polimeros-termofixos-termoplasticos.html>>. Data de acesso: 07 de maio de 2019.

LIMA, S. L. T. **Reciclagem e biodegradação de plásticos.** Revista Científica do IMAPES, Sorocaba, v. 2, n. 2, p. 28-34, 2004.

MALI, Suzana. GROSSMANN, Maria Victória Eiras. YAMASHITA, Fábio. **Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização.** Disponível em: <<http://www.redalyc.org/html/4457/445744095013/>>. Data de acesso: 05 de novembro de 2018.

MOURASSI, O. J. **Polímeros termoplásticos, termofixos e elastômeros.** Disponível em: <https://www.crq4.org.br/sms/files/file/apostila_pol%C3%ADmeros_0910082013_site.pdf>. Data de acesso: 03 de maio de 2019.

PETRIKOSKI, A. P. **Elaboração de biofilmes de fécula de mandioca e avaliação do seu uso na imobilização de caulinita intercalada com ureia.** Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/649/1/PB_PPGTP_M_Petrikoski%2C%20Ana%20Paula_2013.pdf>. Data de acesso: 01 de maio de 2019.

PIATTI, Tânia Maria. **Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais.** / Tânia Maria Piatti, Reinaldo Augusto Ferreira Rodrigues. - Maceió: EDUFAL, 2005. 50-51p.: il. - (Conversando sobre ciências em Alagoas).

RICCHINI, Ricardo. **O que é plástico biodegradável?** Disponível em: <
<http://www.setorreciclagem.com.br/materiais-biodegradaveis/o-que-e-plastico-biodegradavel/>>;
Data de acesso: 22 de novembro de 2018.

STELLA, Rita. MORENO, Paulo. **USP produz plástico 100% biodegradável com resíduos da agroindústria.** Disponível em: <<https://jornal.usp.br/ciencias/ciencias-ambientais/usp-produz-plastico-100-biodegradavel-com-residuos-da-agroindustria/>>. Data de acesso: 22 de novembro de 2018.

YOUNG, H. WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; PASCHALL, E. F. (Ed.). **Fractionation of starch.** In: **Starch chemistry and technology.** 2.ed. Orlando,USA: Academic Press, 1984. p. 249-283.

ZARBIN, Aldo J. G. and OLIVEIRA, Marcela M.. **Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis?.** Quím. Nova [online]. 2013, vol.36, n.10, pp.1533-1539. ISSN 0100-4042. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422013001000009>> Data de acesso: 16 de fevereiro de 2019.

ZHOU, Q., PRAMODA, K. P., LEE, J. M., WANG, K., & LOO, L. S. **Role of interface in dispersion and surface energetics of polymer nanocomposites containing hydrophilic POSS and layered silicates.** Journal of Colloid and Interface Science, 355(1), 222-230. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2010.12.010>>. Data de acesso: 28 de abril de 2019.

AGRADECIMENTOS

A empresa Cromex S.A pelo fornecimento dos equipamentos para a realização dos testes.

Aos técnicos do laboratório acadêmico de engenharia e química localizado no prédio 6 da Universidade Presbiteriana Mackenzie.

Ao técnico do laboratório de engenharia de materiais localizado no prédio 29 da Universidade Presbiteriana Mackenzie.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.