

ANÁLISE MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA ADESÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO EM FIBRAS NATURAIS*

Mattheus Torquato¹

Raphael Henrique Morais Reis²

Luana Cristyne da Cruz Demosthenes³

Anthony Garotinho Barros Assed Matheus de Oliveira⁴

Wesley Oliveira da Silva⁵

Anderson Oliveira da Silva⁶

Sergio Neves Monteiro⁷

Emilson Ribeiro Viana Junior⁸

Resumo

A formação de compósitos vem sendo amplamente estudada tanto para as fibras naturais quanto para os derivados do grafeno. O presente trabalho sugere uma rota para recobrimento de fibras naturais através da redução química, com catalização térmica, do óxido de grafeno (GO). Os compósitos foram formados com diferentes concentrações de GO a ser reduzido, sendo elas 0,5mg/ml, 1,0mg/ml e 1,5mg/ml, nos tecidos de sisal e juta. As amostras produzidas foram caracterizados através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (MFA). Este estudo avaliou a adesão do recobrimento do óxido de grafeno reduzido (RGO) sobre as fibras de sisal e juta através da análise morfológica, sendo possível observar que houve adesão do RGO e a formação de um compósito, bem como foi observado que para maiores concentrações há um melhor recobrimento superficial..

Palavras-chave: Juta; Sisal; Óxido de Grafeno Reduzido; Análise Morfológica.

MORPHOLOGICAL ANALYSIS BY ELECTRONIC MICROSCOPY OF SCANNING OF REDUCED GRAFENE OXIDE ADHESION IN NATURAL FIBERS

Abstract

The shaping of composites has been extensively studied for both natural fibers and graphene derivatives. The present work suggests a route for covering natural fibers through the chemical reduction, with thermal catalysis, of graphene oxide (GO). The composites were formed with different concentrations of GO to be reduced, being 0,5mg/ml, 1,0mg/ml and 1,5mg/ml, in the fabrics of sisal and jute. The samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM), the latter only for the composite of concentration 1.5mg/ml. This study evaluated the adhesion of the reduced graphene oxide (RGO) coating on the sisal and jute fibers through morphological analysis, and it was observed that there was adherence and formation of composite, as was possible to observe that greater concentrations provide better surface coatings..

Keywords: Jute; Sisal; Reduced Graphene Oxide; Morphological Analysis.

¹ Engenheiro Mecânico, Mestrando em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia de Materiais, IME - Instituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio, 80 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Engenheiro Metalurgista, Mestrando em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia de Materiais, IME - Instituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio, 80 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

³ Engenheira Civil, Mestre em Ciência dos Materiais, Doutoranda em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia de Materiais, IME - Instituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio, 80 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- ⁴ *Engenheiro Mecânico, Mestrando em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia de Materiais, IME - Instituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio, 80 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*
- ⁵ *Tecnólogo em Metalurgia, Mestre em Ciência dos Materiais, Doutorando em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia de Materiais, IME - Instituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio, 80 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*
- ⁶ *Licenciado em Química, Mestre em Ciência dos Materiais, Doutorando em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia de Materiais, IME - Instituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio, 80 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*
- ⁷ *Ph.D. em Engenharia e Ciências dos Materiais, Seção de ensino de Ciência e engenharia de Materiais, IME - Instituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio, 80 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*
- ⁸ *Doutor em Física, Departamento Acadêmico de Física, UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Av. Sete de Setembro, 3165 80230-901, Curitiba, PR, Brasil..*

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o crescente avanço em pesquisas com fibras naturais ou lignocelulósicas (FNL's), tem tido destaque no âmbito científico e tecnológico devido suas vantagens quando comparados a fibras tradicionais sintéticas [1-2]. Por serem biodegradáveis e de boa resistência mecânica, as fibras como: sisal, juta, curauá, coco, cana-de açúcar, têm sido empregadas em novos materiais (materiais compósitos) em diversas aplicações civis, automobilísticas, bélicas e outros.

Suas propriedades químicas, físicas e mecânicas, são atribuídas ao teor de celulose presente em cada fibra. Esse por sua vez, é originado por meio de ligações poliméricas que formam longitudinalmente regiões (longos segmentos) com ângulos fibrilares específicos, dando origem a regiões cristalinas na fibra [3]. Essas regiões cristalinas são envolvidas em um componente matricial constituído de hemicelulose e lignina que são ligadas por pontes de hidrogênios gerando uma rede tridimensional.

Devido seu caráter polar, algumas modificações superficiais são feitas para que a remoção de impurezas e frações amorfas permitam melhor interação com uma determinada matriz apolar, geralmente matrizes poliméricas e cimentícias [4]. Esse processo é comumente feito por uma solução alcalina, também chamado de mercerização.

Alguns pesquisadores demonstram que o acoplamento de nanoplaquetas de grafeno na superfície de fibras melhoram a resposta desses materiais, assim como, a adesão interfacial. De acordo com Lee et al. [5] e Silva et al. [6], esta adesão é atribuída a um melhor encaixe mecânico nano-carga matriz e a sua geometria bidimensional (2D), resultante do arranjo hexagonal dos átomos de carbono ligados covalentemente em -uma estrutura em configuração favo de mel [7-8].

Algunas pesquisas mostram que a redução do óxido de grafeno, RGO (de caráter apolar), apresenta melhores resultados mecânicos (tenacidade a fratura) quando comparado com óxido de grafeno [9-10]. Por esta razão, o presente trabalho estuda por meio de análises microscópicas a interação de diferentes fibras naturais (no caso, a juta e o sisal) com o RGO, afim de otimizar a resistência entre as interfaces dessas fibras com uma matriz polimérica apolar.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Preparação das amostras de juta, sisal e óxido de grafeno

Três amostras de juta e sisal com dimensões de 2,3 cm x 1,3 cm foram retiradas de um tecido como mostra a figura 1.

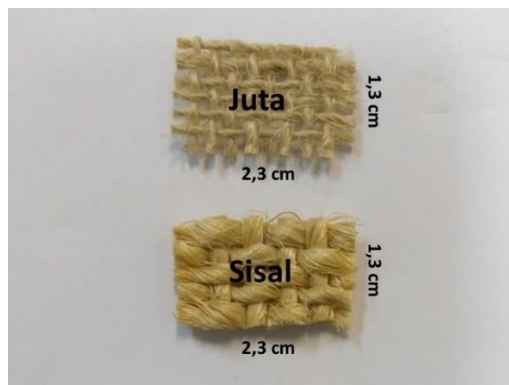


Figura 1 - Tecido de Juta e sisal usados para produção do compósito

As amostras de sisal e juta foram aquecidas a 80°C por 30 minutos, para remoção da umidade, apresentando massa de 0,3738g e 0,0953g respectivamente.

O óxido de grafeno foi obtido a partir do método de Hummers modificados [8] utilizando grafite da Sigma-Aldrich. Basicamente, a partir de grafite em flocos são realizadas as seguintes etapas: (i) intercalação, por meio da adição de ácido sulfúrico e nitrato de sódio; (ii) oxidação, por meio da adição de permanganato de potássio, com agitação durante 7 dias; (iii) esfoliação, por meio de adições de soluções diluídas de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, e ciclos de lavagem e centrifugação. Assim, são geradas folhas de GO com monocamadas ou poucas camadas que é apresentado na figura 3.4.

2.2 Preparação dos compósitos

Três soluções contendo 10ml de óxido de grafeno suspenso em meio aquoso em concentrações de 0,5 mg/ml, 1,0 mg/ml e 1,5 mg/ml foram preparadas para e depositadas nos tecidos de juta e sisal para obtenção dos compósitos. As suspensões de GO em diferentes concentrações foram preparadas sob as condições apresentadas na tabela 1 a partir do GO com 3,7 mg/ml;

Tabela 1 parâmetros para obtenção de 10 ml de suspensão de GO em diferentes concentrações

Concentração (mg/ml)	Volume de GO (ml)	Volume de Água DI (ml)
1,5	4,054	5,946
1,0	2,7027	7,2973
0,5	1,351	8,649

Após a preparação das suspensões, o GO foi sonificado por 2h e então adicionado ácido ascórbico com diferentes massas para as diferentes concentrações:

- Para 1,5 mg/ml (105mg de $C_6H_8O_6$);
- Para 1,0 mg/ml (70 mg de $C_6H_8O_6$);
- Para 0,5 mg/ml (35 mg de $C_6H_8O_6$).

Após a adição de ácido ascórbico a suspensão foi sonificada por mais 30 min e então foi adicionado amônia até que as soluções apresentassem pH 10. Em seguida a solução foi novamente sonificada por mais 30 min, após essa etapa foram adicionados os tecidos de juta e sisal as soluções e por fim todos os frascos contendo a suspensão de GO e o tecido foram levados ao forno a 80°C por 72h. Após a etapa do forno as amostras foram secas em vácuo por 72h.

A análise morfológica das amostras foi realizada através das técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MEV FEG – FEI, Quanta 250) e microscopia de força atômica utilizando um equipamento da Park Systems modelo XEI 7 e o modo de aquisição da imagem foi do tipo *tapping*.

2.3 Resultados e Discussão

As imagens de MEV foram feitas em amostras que foram recobertas por um material condutor, operando em condições de baixa voltagem, devido a natureza das fibras naturais. As figuras a seguir destacam inicialmente as condições da estrutura da trama do tecido, se elas foram mantidas ou não. Posteriormente as figuras mostram o recobrimento para cada tecido em cada concentração de RGO trabalhada, e por fim as imagens de MFA destacam a perfilometria.

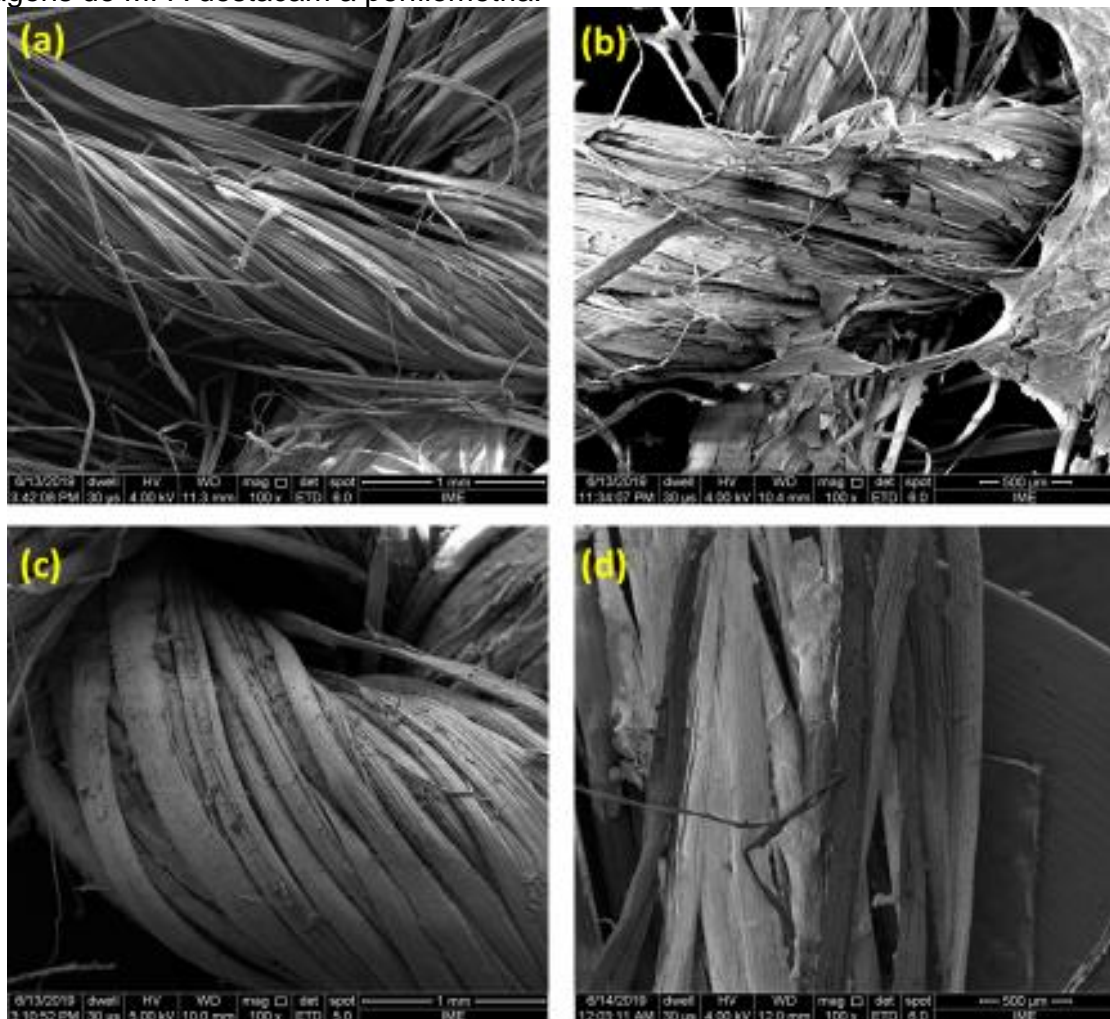


Figura 3.1 – Análise por MEV com aumento de 100x dos tecidos de (a) juta como recebido, (b) juta recoberta com RGO (0,5 mg/ml), (c) sisal como recebido, (d) sisal recoberto com RGO (0,5 mg/ml)

A figura 3.1 nos itens (a) e (c) mostra os tecidos como foram recebidos, percebe-se o arranjo das tramas que compõem cada tecido, sendo respectivamente juta e sisal. Ainda na figura 3.1 nos itens (b) e (d) se mostra os tecidos recobertos pelo RGO, sendo respectivamente juta e sisal. Morfologicamente entende-se que o recobrimento de RGO não afetou a estrutura da trama no tecido de juta, mantendo uma boa parcela da configuração estrutural inicial. Já para o tecido de sisal evidencia-se uma perda da trama, de modo que as fibras recobertas perdem a estrutura arranjada a qual possuíam.

Os itens (b) e (d) são respectivos aos tecidos que foram recobertos com RGO na concentração de 0,5 mg/ml.

Uma análise morfológica possível na figura 3.1 nos itens (b) e (d) é que a deposição do RGO na superfície da fibra de sisal ocorre de forma longitudinal, fazendo com que grande parte da dispersão que foi reduzida acabe por se depositar na superfície estriada do material, inclusive entre as fibras. Quanto a deposição nas fibras de juta, percebe-se que a manutenção da estrutura de trama faz com que não haja de maneira severa um recobrimento interno a trama, de modo que há uma deposição aglutinada sobre a superfície das fibras e da trama.

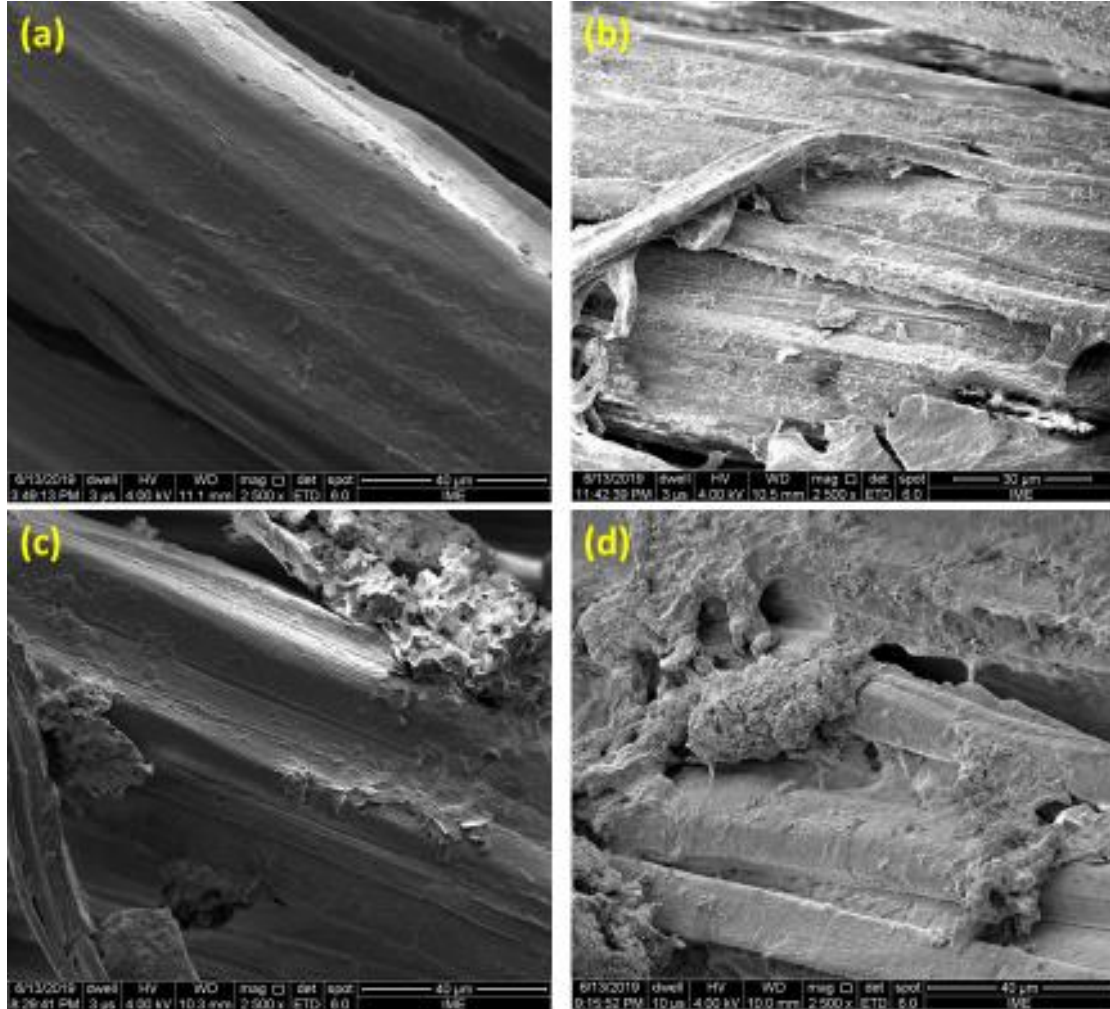


Figura 3.2 – Análise por MEV com aumento de 2500x do tecido de juta (a) como recebido, (b) com recobrimento de RGO de 0,5 mg/ml, (c) com recobrimento de RGO de 1,0 mg/ml e (d) com recobrimento de RGO de 1,5 mg/ml

A figura 3.2 detalha o recobrimento de RGO no tecido de juta, sendo os itens (a), (b), (c) e (d) respectivamente os tecidos como recebido, com recobrimento de RGO na concentração de 0,5 mg/ml, 1,0mg/ml e 1,5mg/ml. Percebe-se que de fato a rota utilizada no presente trabalho foi eficiente em recobrir as fibras, uma vez que morfológicamente a superfície apresenta uma diferença quando recoberta. Essa diferença consiste no aparecimento de pequenos grânulos e pequenos aglutinados na superfície longitudinal da fibra no item (b), enquanto nos itens (c) e (d) percebe-se um recobrimento mais homogêneo, no qual a superfície observada está totalmente envolvida, como um véu, por RGO e os aglutinados se concentram além da orientação longitudinal.

Outro fator morfológicamente visível está no efeito do aumento da concentração de RGO. Quanto maior a concentração, mais material estará presente no composto, e isso

é confirmado pelo aparecimento de aglutinados de RGO na superfície. O termo mais adequado é de fato “aglutinados”, uma vez que a aglomeração está relacionada com o fenômeno da redução, enquanto o aglutinamento está relacionada com o processo de secagem à vácuo, na qual a hidrofobia do RGO faz com que o material se aglutine nos pontos superficiais que secam primeiramente, que são preferencialmente os pontos hidrofóbicos da fibra.

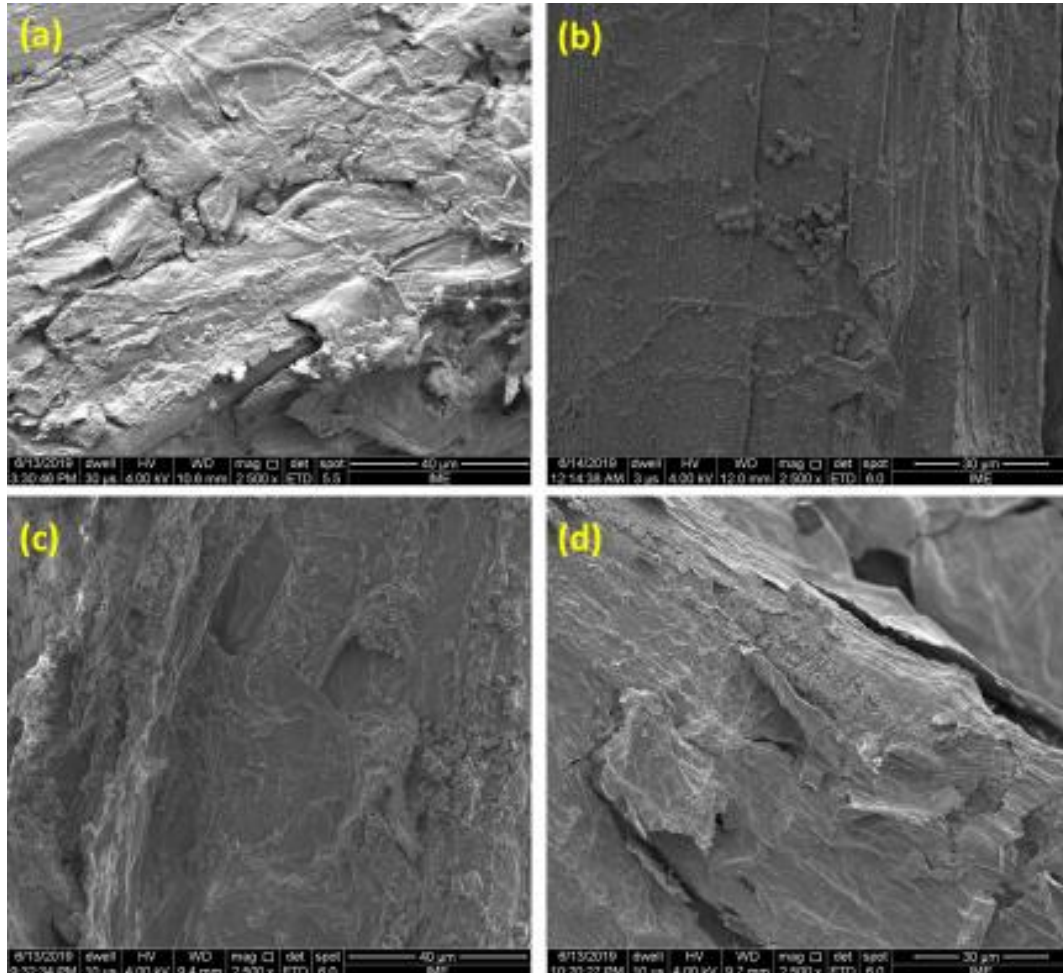


Figura 3.3 – Análise por MEV com aumento de 2500x do tecido de sisal (a) como recebido, (b) com recobrimento de RGO de 0,5 mg/ml, (c) com recobrimento de RGO de 1,0 mg/ml e (d) com recobrimento de RGO de 1,5 mg/ml

A figura 3.3 detalha o recobrimento de RGO no tecido de sisal, sendo os itens (a), (b), (c) e (d) respectivamente os tecidos como recebido, com recobrimento de RGO na concentração de 0,5 mg/ml, 1,0 mg/ml e 1,5 mg/ml. De modo semelhante ao tecido de juta, o recobrimento no sisal é morfologicamente evidenciado pela deposição longitudinal do RGO, de forma granulada e com pequenos aglutinados para a menor concentração, e de modo mais homogêneo para as concentrações de 1,0 mg/ml e 1,5 mg/ml.

O aumento da concentração é menos acentuado no tecido de sisal, uma possível explicação para tal está na cristalinidade do material, uma vez que sofreu o processo de mercerização e portanto teve parte de sua configuração amorfa retirada do material. Isso se dá pelo fato de que a região cristalina da fibra é também uma região hidrofóbica, de modo que se torna uma região preferencial para o aglutinamento do RGO. De tal modo que, diferentemente da fibra de juta, o sisal fornece uma maior área superficial para aglutinar o RGO, tornando assim o recobrimento mais homogêneo morfologicamente, no qual não se evidencia “ilhas” de aglutinados.

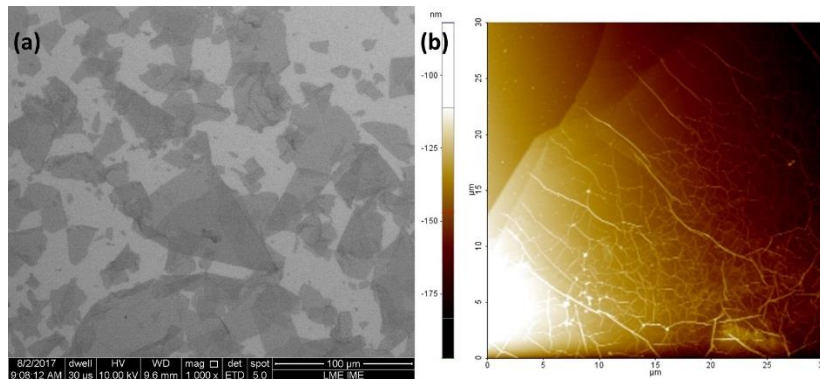


Figura 1.4 - Morfologia do GO (a)MEV e (b)MFA

A figura 3.4 mostra a dispersão das folhas de GO sintetizadas neste trabalho, morfologicamente pode-se dizer que há uma boa dispersão das folhas, e que esse espaçamento entre elas somado ao contraste menos evidente em muitas folhas permite dizer que o GO produzido é de poucas camadas. Já a análise de MFA evidencia uma espessura típica de um material de até 4 camadas.

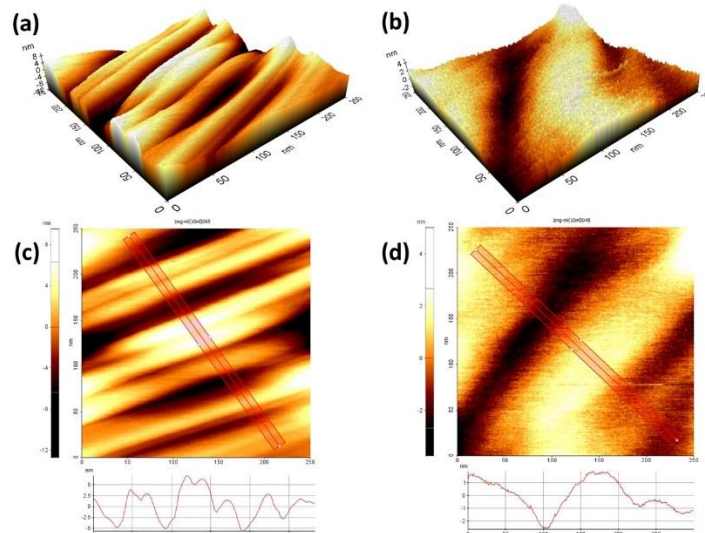


Figura 3.5 - MFA do tecido como recebido de juta (a) e (c) e tecido de sisal (b) e (d)

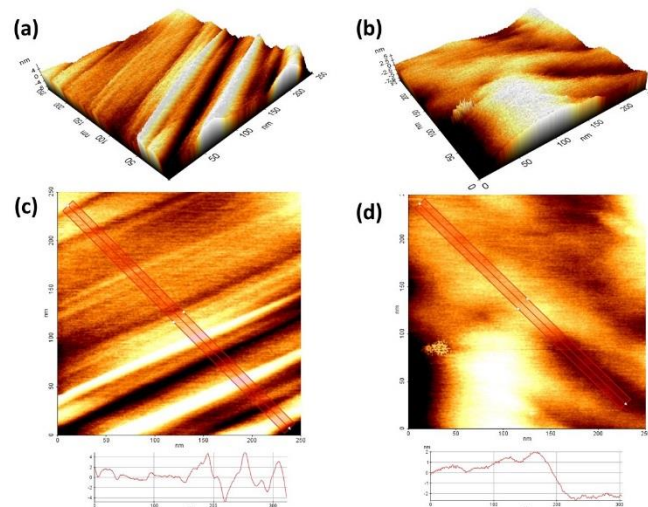


Figura 3.6 - MFA do tecido de Juta 1,5 mg/ml (a) e (c) e tecido de sisal 1,5 mg/ml (b) e (d)

As figuras 3.5 e 3.6 evidenciam o que foi discutido anteriormente no âmbito da perfilometria. As concentrações utilizadas foram as maiores presentes nesta pesquisa, e o motivo para tal é o fato de que a maior quantidade de material presente no recobrimento se dá morfologicamente na maior concentração. Uma possível evidência a ser tomada da análise de MFA é a de que o material teve sua configuração superficial, no que tange a rugosidade, homogeneizada, isso é perceptível ao se comparar a mudança de perfil na espessura do material nos itens (c) e (d) da figura 3.5 com os itens (c) e (d) da figura 3.6. Como sugerido anteriormente, o recobrimento envolve totalmente a superfície da fibra, como a um véu. Tal análise se baseia no aumento da espessura superficial evidenciada no ensaio de MFA, de modo que onde há um recobrimento homogêneo de RGO, também se estabelece um patamar de espessura.

3 CONCLUSÃO

Os resultados sugerem, a partir de uma análise morfológica, que a rota utilizada para o recobrimento foi satisfatória no âmbito de envolver a superfície da fibra. Foi evidenciado de igual modo que com o aumento da concentração de RGO no compósito, há também uma maior deposição na superfície da fibra. De modo que, num parecer de morfologia, os melhores resultados se apresentam na concentração de 1,5 mg/ml de RGO. As particularidades de cada fibra no modo como foram recobertas sugerem que as diferenças de rugosidade e de cristalinidade podem ser um fator relevante em qual orientação preferencial o RGO será depositado como recobrimento.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e CNPq pelos apoios financeiros.

REFERÊNCIAS

- 1 Gallos A, Pães G, Allais F, Beaugrand J. Lignocellulosic fibers: a critical review of the extrusion process for enhancement of the properties of natural fiber composites. *RSC Adv.* 2017, 7, 34638.
- 2 Silva R, Haraguchi SK, Muniz EC, Rubira AF. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova*, Vol. 32; 661-671, 2009.
- 3 Monteiro SN, Lopes FPD, Barbosa AP, Bevitori AB, Silva ILA, Costa LL. Natural Lignocellulosic Fibers as Engineering Materials –Na Overview. *Metallurgical and Materials Transactions A*. Volume 42^a, 2011. 2963-2974 p.
- 4 Young RA. Utilization of Natural Fibers: Characterization, Modification and Applications. In: Leão AL, Carvalho FX, Frollini E. *Lignocellulosic - Plastics Composites*. São Paulo, USP & UNESP, p.1-21, 1997.
- 5 Lee, D. W., De Los Santos L. V., Seo, J. W., Felix, L. L., Bustamante, A. D., Cole, J. M., Barnes, C. H. W. The structure of graphite oxide: Investigation of its surface chemical groups. 2010; arXiv preprint arXiv:1008.0937.
- 6 Silva AO, Monsores KGC, Oliveira SS, Weber RP, Monteiro SN. Influência da radiação ultravioleta nas propriedades físico-químicas de uma fibra natural lignocelulósica: o curauá. In: *73º Congresso Anual da ABM*, São Paulo, 2018. p. 1066-1074. DOI 10.5151/1516-392X-31555.

- 7 CHEN, X. ET AL. Graphene and graphene-based nanomaterials : the promising materials for bright future of electroanalytical chemistry. p. 4631–4640, 2011.
- 8 Rourke, J. P., Pandey, P. A., Moore, J. J., Bates, M., Kinloch, I. A., Young, R. J. and Wilson, N. R. The Real Graphene Oxide Revealed - Stripping the Oxidative Debris from the Graphene-like Sheets. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 3173 –3177, 2011.
- 9 Zhou, T., Qi, X., Bai, H., & Fu, Q. (2016). The different effect of reduced graphene oxide and graphene oxide on the performance of chitosan by using homogenous fillers. *RSC Advances*, 6(41), 34153–34158.
- 10 Aradhana, R., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2018). Comparison of mechanical, electrical and thermal properties in graphene oxide and reduced graphene oxide filled epoxy nanocomposite adhesives. *Polymer*, 141, 109–123.