

FUNCIONALIZAÇÃO DE FIBRAS DE CURAUÁ COM ÓXIDO DE GRAFENO*

Ulisses Oliveira costa¹
Lucio Fabio Cassiano Nascimento²
Julianna Magalhaes Garcia³
Fabio da Costa Garcia Filho⁴
Fernanda Santos da Luz⁵
Sergio Neves Monteiro⁶
Wagner Anacleto Pinheiro⁷
Wendell Bruno Almeida Bezerra⁸

Resumo

O objetivo deste estudo é avaliar as modificações morfológicas e estruturais de fibras de curauá quando funcionalizadas com óxido de grafeno usando as técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman. A funcionalização das fibras de curauá se mostrou homogênea sobre a superfície das fibras, de modo a causar um recobrimento que funcionou como impedimento para detecção de algumas bandas pela análise de Raman, modificando também a cristalinidade das fibras sem causar mercerização.

Palavras-chave: Fibras de curauá, funcionalização, óxido de grafeno, caracterização.

FUNCTIONALIZATION OF CURAUÁ FIBERS WITH GRAPHENE OXIDE

Abstract

The objective of this study is to evaluate the morphological and structural modifications of curauá fibers when functionalized with graphene oxide, using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy techniques. The functionalization of the curauá fibers was homogeneous on the surface of the fibers, so as to cause a coating that worked as an impediment for the detection of some bands by Raman analysis, also modifying the crystallinity of the fibers without causing mercerization.

Keywords: Curauá fibers, functionalization, graphene oxide, characterization.

¹ Engenheiro de Materiais, mestrando, departamento de ciência dos materiais, Instituto Militar de engenharia -IME, Rio de Janeiro, RJ.

² Engenheiro Metalurgista, D.C, Professor Titular, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

³ Engenheira Civil, Mestranda em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁴ Engenheiro de Materiais, mestrando, departamento de ciência dos materiais, Instituto Militar de engenharia -IME, Rio de Janeiro, RJ.

⁵ Engenheira de Materiais, Pós-doutoranda, departamento de ciência dos materiais, Instituto Militar de engenharia -IME, Rio de Janeiro, RJ.

⁶ Engenheiro Metalurgista, Ph.D., Professor Titular, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

⁷ Engenheiro de Materiais, D.C, Professor Titular, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

⁸ Engenheiro de Materiais, mestrando, departamento de ciência dos materiais, Instituto Militar de engenharia -IME, Rio de Janeiro, RJ.

1 INTRODUÇÃO

Um dos principais tipos de fibras são as fibras naturais orgânicas, que podem ser subclassificadas de acordo com sua origem, ou seja, vegetal (lignocelulósicas), animal e mineral. As fibras naturais lignocelulósicas (FNLs) recebem esse nome devido sua estrutura ser principalmente formada por lignina que é uma macromolécula sintetizada por via radicalar a partir de alguns álcoois, celulose ($C_6H_{10}O_5$)_n e hemicelulose que consiste em uma mistura de polissacarídeos de cadeia ramificada e baixa massa molecular [1].

Dentre as FNLs se destacam as fibras de sisal, bambu, juta, rami, curauá e entre outras, a Tabela 1 está mostrada algumas das propriedades de várias fibras naturais.

Tabela 1 - Propriedades de diferentes fibras [1]

Fibras	ρ (g/cm ³)	σ (MPa)	E (Gpa)	Máx. σ/ρ (MPa.cm ³ /g)
Curaua	0,57-0,92	117-3000	27-80	2103
Juta	1,30-1,45	393-800	13-27	615
Sisal	1,26-1,50	287-913	9-28	725
Vidro E	2,5-2,58	2000-3450	70-73	1380
Vidro S	2,5	4570	86	1828
Aramida	1,44	3000-4100	63-131	2847

As principais características dessas fibras e que são vantajosas tecnologicamente falando são as seguintes; Baixa massa específica, maciez e abrasividade reduzida, recicláveis, não tóxicas e biodegradáveis, baixo custo benefício, estimulam empregos na zona rural e baixo consumo de energia na produção [2]

O Curauá, (*Ananas erectifolius*) é uma planta de origem Amazônica, reconhecida desde os tempos pré-colombianos devido às suas valiosas fibras. Ela é uma das únicas lignocelulósicas do Brasil pertencente à espécie *Hydrophilus* e a família das bromélias, das quais, por exemplo, pertencem o abacaxi. Essas plantas possuem folhas duras, eretas e planas, podendo chegar a 1,5 m de comprimento e 4 cm de largura [3].

A fibra de curauá se encontra entre as quatro fibras mais resistentes e por isso promissoras. Por esse motivo, essas fibras têm tido uma alta preferência entre as fibras tradicionais brasileiras, devido a sua compensação em relação a diminuição do cultivo da juta no país.

Contudo, diversos tratamentos podem ser realizados a fim de otimizar e uniformizar suas propriedades. Esses tratamentos podem ser físicos, químicos, mecânicos, biológicos etc. No entanto, a mudança causada por esses tratamentos nas propriedades das fibras muitas vezes não é significativa. Principalmente quando se fala de propriedades físicas, por exemplo, as FNLs não possuem boa resistência térmica, sendo um fator limitante para a utilização em diversas aplicações. [4,5]

Estudos recentes utilizando materiais a base de grafeno sugerem uma possível e emergente solução para tais desvantagens. O óxido de grafeno (GO), se destaca no âmbito de recobrimento de fibras para aplicação em compósitos poliméricos, devido aos grupos funcionais presentes em sua estrutura que influenciam a resistência da interface entre a matriz polimérica e as fibras, otimizando suas propriedades tanto mecânica quanto térmicas. [6-8]

O presente trabalho tem por objetivo a avaliação da influência do recobrimento com óxido de grafeno na morfologia e nas características químicas/estruturais de fibras naturais de curauá.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais utilizados

As fibras de curauá foram fornecidas pela Universidade Federal do Pará (UFPA). A Figura 1 mostra as fibras de curauá como fornecidas.



Figura 1. Fibras de curauá como fornecidas pela UFA

O GO utilizado foi produzido pelo método de Hummers e Offeman modificado por Rourke *et al.* [9], em concentração de 0,56 mg/ml, usando 7 dias de oxidação.

2.1 Preparação das fibras de curauá para funcionalização com óxido de grafeno

Inicialmente as fibras foram limpas, cortadas na dimensão de 150 mm e secas em estufa à 80 °C por 24h. Obtendo assim as fibras de curauá sem tratamento (FC) como pode ser visto na Figura 1 (a).

As fibras de curauá FC foram imersas em uma solução de GO na concentração de 0,56 mg/ml, sendo mantidas sob agitação por 1 hora em um sacudidor mecânico universal, afim de garantir e otimizar o contato do GO com a fibra, em seguida essas embebidas nessa solução foram colocadas em estufa a 80 °C por 24 horas, obtendo ao final as fibras de curauá tratadas com GO (FCGO) (Figura 2(a)).



Figura 2. Fibras de curauá: (a) FC; (b) FCGO

2.2 Métodos propostos

A técnica de difração de raios X foi utilizada a fim de identificar mudanças na cristalinidade e intensidade dos picos característicos da celulose que por ventura podem apresentar devido ao tratamento com GO. O índice de cristalinidade (I_c) da celulose foi calculado através da Equação 1. Sendo I_1 a intensidade do mínimo de difração, relacionada à parte amorfa e I_2 a intensidade do máximo de difração, relacionada à parte cristalina.

Esse método foi desenvolvido por Segal e colaboradores [10] e tem sido largamente utilizado para o estudo de fibras naturais.

$$I_c = 1 - \frac{I_1}{I_2} \quad (1)$$

O equipamento utilizado foi um difratômetro X'pert Pro da panalytical, anodo de Cu (cobre), detector tipo contador de cintilação (NaI), potência 40 mA x 40 kV, varredura de 5° a 60°, na com figuração θ -2 θ acoplados, pertencente ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

Foram adquiridos 2 difratogramas; para as fibras de curauá “*in natura*” e para a condição tratada com GO 0,56 mg/ml. Para ambas as condições foram calculados o I_c das fibras.

A técnica de FTIR foi utilizada para investigar as possíveis influências do GO nos grupamentos funcionais das fibras de curauá, para isso foi utilizado um espectrômetro modelo IR-Prestige-21 da Shimadzu, pelo método de transmitância utilizando a técnica de pastilha de KBr. Para todas as amostra foi utilizada a mesma quantidade de massa de 2 mg de fibra e 110 mg de KBr.

A análise por microscopia eletrônica de varredura foi utilizada a fim de caracterizar e diferenciar a nova morfologia da superfície das fibras que foram recobertas com GO das fibras sem tratamento. O equipamento utilizado foi um MEV modelo (Quanta FEG 250, FEI), e um equipamento para deposição de filme metálico de alto vácuo LEICA, modelo EM ACE600. Ambos pertencentes ao Instituto Militar de Engenharia (IME).

Espectroscopia Raman foi realizada no Laboratório do Acelerador Van de Graaff da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RIO) utilizando um comprimento de onda de 473 nm, para analisar a estrutura do GO e das fibras em ambas as condições.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os difratogramas de raios X, de fibras de curauá são mostrados na Figura 3. Três picos foram observados para todas as amostras em $2\theta = 16,6$, $22,6$ e $34,7^\circ$. Esses são característicos do cristal polimorfo de celulose tipo I. O pico a $2\theta = 16,6^\circ$ corresponde aos planos cristalográficos (1 $\bar{1}$ 0) e (110) e os picos às $2\theta = 22,6^\circ$ e $34,7^\circ$ correspondem aos planos (002) e (023) ou (004), respectivamente. Para as fibras com maior conteúdo de celulose, como algodão ou linho, dois picos em torno de 16° são observados, mas para fibras de curauá apenas um pico foi observado devido à presença de materiais amorfos como lignina, hemicelulose e celulose amorfa, que cobrem os dois [11, 12].

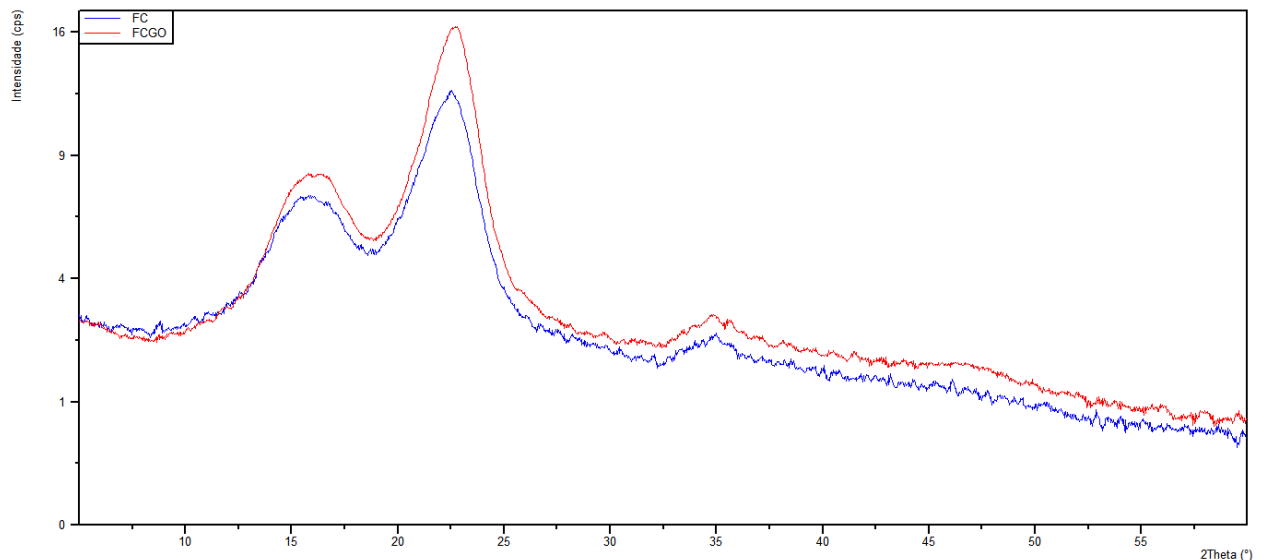


Figura 3. Difratograma das fibras de curauá: FC e FCGO

Os índices de cristalinidade (C_i) de cada condição foram calculados em 61,19%, para as fibras de curauá in natura (FC), 64,65% para as fibras de curauá tratadas com GO. Como verificado, a cristalinidade das fibras tratadas apresentou-se 5,36% maior em relação às não tratadas, sugerindo uma influência do GO na superfície da fibra.

A espectroscopia de IV é muito frequentemente usada para caracterizar fibras lignocelulósicas para algumas bandas de transmitância características dos infravermelhos de seus constituintes. Assim, a fibra de curauá foi caracterizada usando a técnica de FTIR. A análise foi realizada para as três condições das fibras de curauá, sem tratamento (FC), Mercerizada (FCM) e com tratamento com GO (FCGO), afim de caracterizar os grupos funcionais presente na condição de controle e o efeito do tratamento com GO na estrutura química das fibras. O espectro é mostrado na Figura. 4.

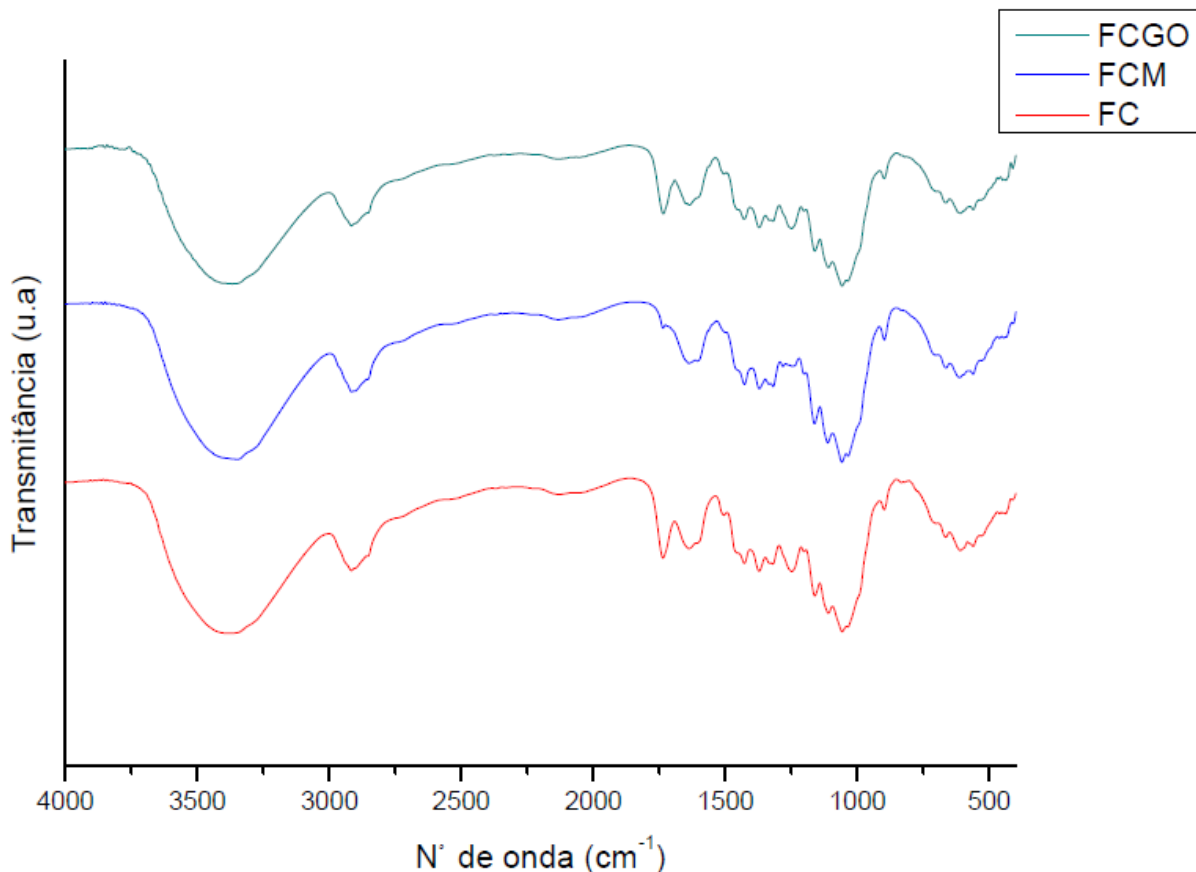


Figura 4. Espectro de FTIR das fibras de curauá FC, FCM e FCGO.

As principais bandas de absorção do espectro da fibra de curauá FC podem ser atribuídas como: 3379 cm^{-1} , que está relacionado ao alongamento dos grupos OH presentes na celulose e água; 2916 cm^{-1} , que pode ser atribuído ao estiramento simétrico e assimétrico (C–H) da cadeia alifática, 1736 cm^{-1} correspondendo à vibração de alongamento ácido C = O); 1430 cm^{-1} (vibração C–H alifática) e 1110 cm^{-1} da vibração do alongamento dos grupos éter. Tratamentos químicos ou modificações dos principais grupos (-OH) da superfície da fibra podem ser muito valiosos para detectar e confirmar o tipo de nova ligação estabelecida na superfície da fibra e a interação com o polímero, no caso de polímeros reforçados com fibra [13].

Com a adição de GO, mesmo em baixas concentrações, diversas mudanças nos espectros podem ser visualizadas na Figura 4 as intensidades relativas entre algumas bandas foram alteradas, o que sugere que a molécula do GO pode ter se ligado aos grupos funcionais tais quais os supracitados, reduzindo quase todas as intensidades do espectro. Além disso, a banda de absorção em 1648 cm^{-1} que pode ser referente a vibrações do anel esquelético presente do GO [14].

A leve banda que pode ser vista em 1560 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações de anéis benzênicos presentes no GO [15]. Além disso, com o tratamento das fibras de curauá com GO as bandas de absorção em 833 cm^{-1} (C - H fora do plano referente às unidades p-hidroxifenil) [16], reduziram de intensidade e as bandas em 411 cm^{-1} tiveram suas intensidades relativas aumentadas, sugerindo que o GO causou modificações nos grupamentos funcionais da fibra FC.

Com a funcionalização das fibras de curauá, não foram observados indícios de mercerização (remoção de componentes semicristalinos e amorfos), pois, o espectro das fibras mercerizadas (FCM) mostra redução expressiva nas bandas em 1736 e

1249 cm^{-1} , além de que as bandas referentes à fibra de curauá reduziram suas intensidades proporcionalmente, o que deveria manter a cristalinidade da fibra constante, ao contrário do que aponta a análise de DRX.

A Figura 5 são mostradas as bandas a cerca de 900 cm^{-1} e 1093 cm^{-1} do espectro de fibras de celulose que são bandas características da celulose tipo I [17], que mostram uma mudança óbvia após a funcionalização com GO na superfície da fibra.

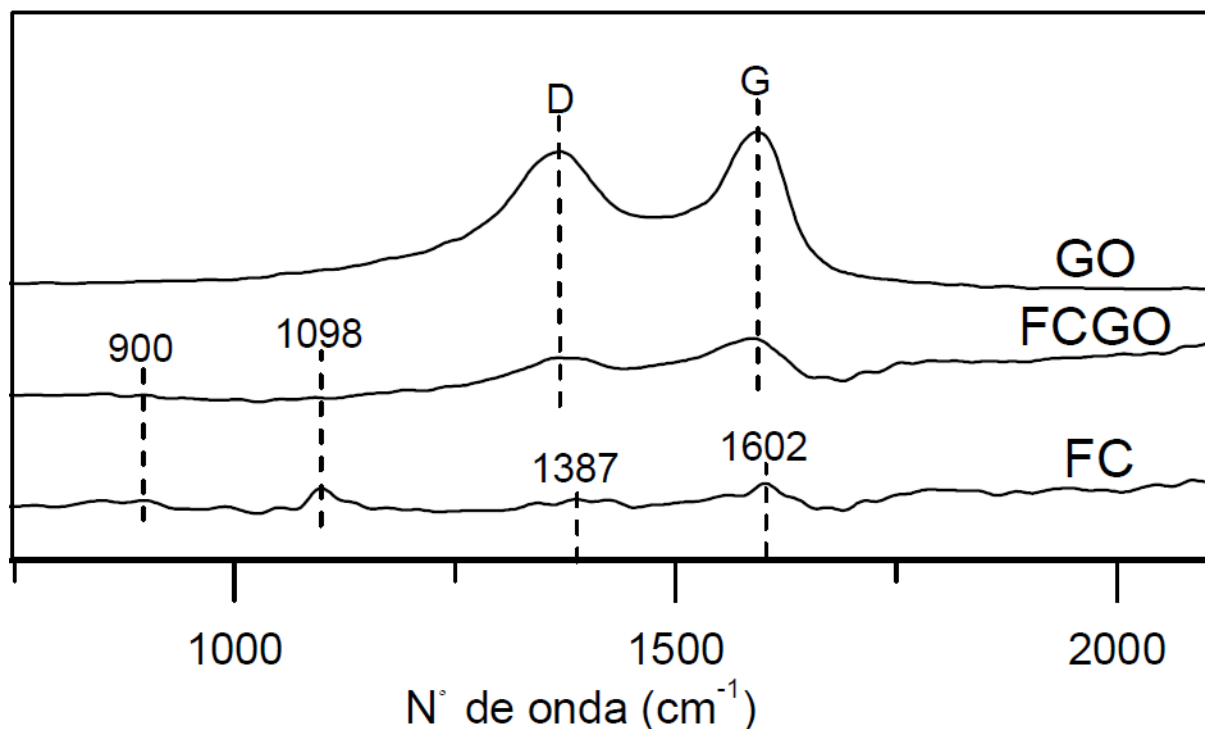


Figura 5. Espectro de Raman do GO e das fibras de curauá; FC e FCGO

Os espectros Raman do GO na faixa de 800-2000 cm^{-1} são dominados por duas bandas, a banda D (a 1371 cm^{-1} , atribuídas a desordem induzida por defeitos e curvatura na rede da estrutura do GO) e a banda G (a 1592 cm^{-1} , devido à vibração no plano das ligações C-C) [9]. As razões de área integral da banda D e da banda G (ID/IG) podem ser usadas para avaliar a extensão de quaisquer defeitos contendo carbono [9]. Comparado com o do GO (0,86), o valor de ID/IG para fibras de celulose revestidas com GO (0,80) diminuiu, que pode ser atribuído ao acréscimo de ligações (C-C) devido ao recobrimento com GO.

Além da contribuição das bandas (como a banda à 1387 cm^{-1}) de fibras do curauá, pode indicar que o GO com mais defeitos (ou grupos funcionais) são mais facilmente revestidos na superfície das fibras lignocelulósicas. Além disso, os deslocamentos em ambas as posições, banda D (de 1371 a 1374 cm^{-1}) e banda G (de 1592 a 1586 cm^{-1}), puderam ser observados no espectro de fibras de curauá funcionalizadas com GO (Figura 5). O revestimento resultante da funcionalização das fibras de curauá formaram um impedimento (barreira) como pode ser observado na Figura 6, para que as bandas características da celulose tipo I não fossem detectadas, que corrobora com os resultados de DRX, indicando que caso tivesse ocorrido remoção desse material, a cristalinidade deveria diminuir ao contrário do que ocorreu.

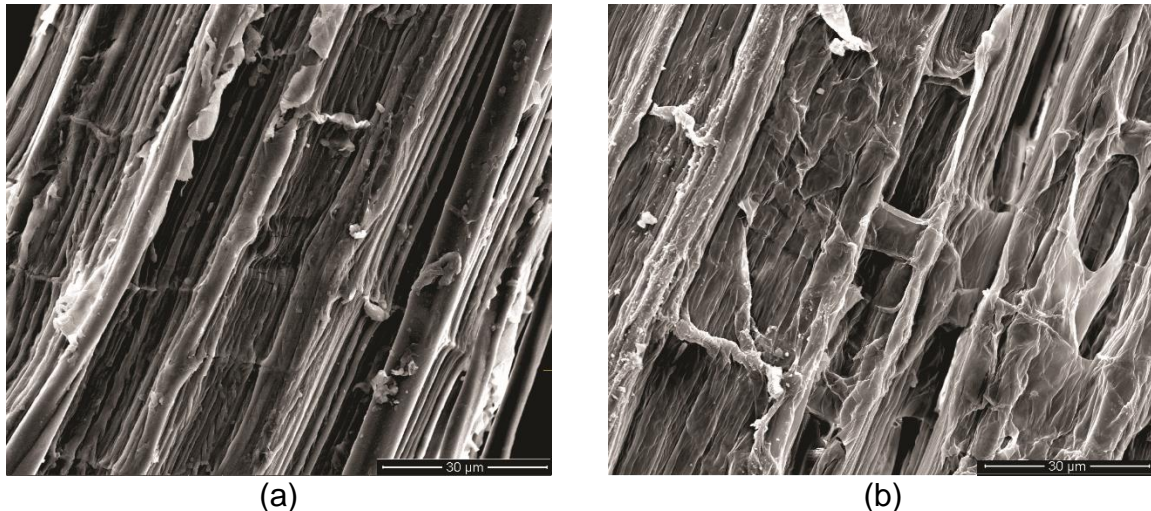


Figura 6. Superfície das fibras de curauá: (a) Fibra de curauá não funcionalizada; (b) Fibra de curauá funcionalizada com GO.

3 CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos para a análise de DRX, pode-se concluir que a funcionalização ou recobrimento das fibras de curauá com GO aumentou ligeiramente a cristalinidade da mesma, mostrando que não houve indícios de mercerização.

De acordo com a análise de FTIR conclui-se que o GO causou modificações nas bandas características das fibras FC, sugerindo que ligações foram formadas assim como o surgimento de novas bandas características da estrutura molecular do GO.

No que se refere à análise Raman, o recobrimento das fibras com GO funcionou como barreira fazendo com que as bandas referentes à celulose não fossem detectadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ, CAPES, CNPq, UFPA, CBPF e PUC-Rio.

REFERÊNCIAS

- 1 Monteiro S, Lopes F, Barbosa A, Bevitori A, Silva I, Costa L. Natural Lignocellulosic Fibers as Engineering Materials—An Overview. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2011;42(10):2963-2974.
- 2 Pardini, L. C.; NETO, F. L. *Compósitos estruturais: ciência e tecnologia*. Edição. Ed. Edgard Blucher. São Paulo, 2006.
- 3 Silva R, Haraguchi S, Muniz E, Rubira A. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova*. 2009;32(3):661-671.
- 4 Dittenber D, GangaRao H. Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2012;43(8):1419-1429.
- 5 Bledzki A. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*. 1999;24(2):221-274.
- 6 Effect of Graphene Oxide on the Reaction Kinetics of Methyl Methacrylate In Situ Radical Polymerization via the Bulk or Solution Technique. *Polymers*. 2017;9(12):432.

- 7 Chen J, Huang Z, Lv W, Wang C. Graphene oxide decorated sisal fiber/MAPP modified PP composites: Toward high-performance biocomposites. *Polymer Composites*. 2017;39:E113-E121.
- 8 Sarker F, Karim N, Afroj S, Koncherry V, Novoselov K, Potluri P. High-Performance Graphene-Based Natural Fiber Composites. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018;10(40):34502-34512.
- 9 Rourke J, Pandey P, Moore J, Bates M, Kinloch I, Young R et al. The Real Graphene Oxide Revealed: Stripping the Oxidative Debris from the Graphene-like Sheets. *Angewandte Chemie International Edition*. 2011;50(14):3173-3177.
- 10 Segal L, Creely J, Martin A, Conrad C. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Textile Research Journal*. 1959;29(10):786-794.
- 11 Spinacé M, Lambert C, Feroselli K, De Paoli M. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. *Carbohydrate Polymers*. 2009;77(1):47-53.
- 12 Corrêa A, de Morais Teixeira E, Pessan L, Mattoso L. Cellulose nanofibers from curaua fibers. *Cellulose*. 2010;17(6):1183-1192.
- 13 Tomczak F, Satyanarayana K, Sydenstricker T. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III – Morphology and properties of Brazilian curauá fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2007;38(10):2227-2236.
- 14 Fan J, Shi Z, Zhang L, Wang J, Yin J. Aramid nanofiber-functionalized graphene nanosheets for polymer reinforcement. *Nanoscale*. 2012;4(22):7046.
- 15 Zhang T, Zhang D, Shen M. A low-cost method for preliminary separation of reduced graphene oxide nanosheets. *Materials Letters*. 2009;63(23):2051-2054.
- 16 Hoareau, W, Trindade, WG, Siegmund, B, Castellan, A, Frollini, E. Sugar cane bagasse and curaua lignins oxidized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: characterization and stability. *Polymer Degradation and Stability*, 2004; 86(3), 567-576.
- 17 Zhbakov, RG, Firsov, SP, Buslov, DK, Nikonenko, NA, Marchewka, MK, Ratajczak, H. Structural physico-chemistry of cellulose macromolecules. *Vibrational spectra and structure of cellulose. Journal of molecular structure*, 2002;614(1-3), 117-125.