

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE PVA/GO E PVA/RGO

Michelle C.C. Santos (IC) e Guilhermino J. M. Fachine (Orientador)

Apoio: PIBIC Mackenzie

Resumo:

Óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) têm sido utilizados como agentes de enchimentos poliméricos, principalmente na produção de nanocompósitos de alto desempenho mecânico. No entanto, a resistividade inferior de rGO é um aspecto atraente para alterar o comportamento de isolamento de alguns polímeros. O PVA é um polímero solúvel em água utilizado como biomaterial e os nanocompósitos produzidos com diferentes tipos de grafeno foram preparados a fim de melhorar as propriedades mecânicas. O principal objetivo era converter nanocompósitos isolantes de PVA em condutores sem alterar em dispersão de enchimento por redução de GO em estado sólido. Estes nanocompósitos condutores com base em PVA e óxido de grafeno reduzido (rGO) podem ser utilizados numa variedade de aplicações como dispositivos médicos descartáveis eletroanalíticas. O vapor de hidrazina foi utilizado como agente redutor no nanocompósito PVA + GO. Os nanocompósitos foram preparados com 0,5 a 20% de GO pela solução de mistura. As amostras foram caracterizadas usando espectroscopia Raman, difração de raios X (DRX), ângulo de contato e medidas de propriedades elétricas. Todos os testes foram realizados antes e depois da redução com hidrazina. Os dados Raman e difração de raios X mostraram que o GO foi reduzido por toda extensão. Medidas de ângulo de contato indicaram a mudança na energia de superfície dos filmes de PVA após a redução de GO. Os filmes de PVA / GO não mostraram qualquer condutividade elétrica, por conseguinte, após a redução de GO com hidrazina de PVA / rGO tornaram-se películas condutoras.

Palavra-chave: Alcool polivinílico. Óxido de grafeno reduzido. Nanocompósitos

Abstract:

Graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) have been used as fillers for polymers, mainly in production of nanocomposites with high mechanical performance. However, the lower resistivity of rGO is an attractive aspect to change the insulated behavior of some polymers. PVA is a water-soluble polymer used as biomaterial and nanocomposites produced with different types of graphene have been prepared in order to improve mechanical properties. The main aim was to convert insulate PVA nanocomposites in conductive ones without changing in filler dispersion by reduction of GO in solid state. These conductive PVA nanocomposite based in reduced graphene oxide (rGO) can be used in a variety of application

as disposable electroanalytical medical devices. Hydrazine vapor was used as GO reducing agent in PVA+GO nanocomposite. The PVA+GO nanocomposite were prepared with 0.5 to 20% of GO by solution blending. The samples were characterized using Raman spectroscopy, X-Ray diffraction (XRD), contact angle and electrical properties measurements. All tests were performed before and after reduction with hydrazine. Raman and XRD data proved that GO was reduced for all range of GO content. Contact angle measurements indicated change on surface energy of PVA films after reduction of GO. PVA/GO films did not show any electrical conductive, therefore, after reduction of GO with hydrazine PVA/rGO became a conductive films.

Keywords: Polyvinyl alcohol, reduced graphene oxide, nanocomposite

INTRODUÇÃO

Vários polímeros têm sido utilizados como biomateriais, no caso do álcool polivinílico (PVA) é um dos polímeros que podem ser aplicados como biomaterial, e tem sido amplamente utilizado devido à excelente biocompatibilidade, baixa toxicidade e absorção de água (KARIMI; NAVIDBAKHS, 2014). O PVA é amplamente usado em engenharia de tecidos moles, colagénio artificial à reparação ou substituição de cartilagem (ZHANG; et. al, 2011) . No entanto, um dos fatores limitantes para a sua utilização é seu mau desempenho mecânico, o que a torna interessante para a produção de compósitos reforçados, como PVA com óxido de grafeno(GO). É relatado na literatura os incrementos de até 150 % da resistência à tração para os compósitos de PVA / GO, utilizando até 1,8% em peso de GO (ZHAO; et. al, 2010).

O Grafeno foi isolado pela primeira vez em 2004 por Geim e Novoselov (GEIM; NOVOSELOV, 2007) e é uma estrutura bi-dimensional constituído por carbono distribuídos em forma de favo de mel, ligado através de ligações sp². Como resultado da sua estrutura, o grafeno tem uma elevada área superficial, elevada mobilidade eletrônica, e elevado módulo de elasticidade, que é muito mais elevado do que os materiais tradicionais, com um valor próximo de 1 TPa. Devido às suas propriedades, o grafeno pode ser aplicado em vários domínios, tais como a eletrônica, comunicações e uma carga de reforço para compósitos, mudando não só as propriedades mecânicas, mas também elétricas (ZHAO; et. al, 2010).

Para o desenvolvimento de um nanocompósito é essencial que as nanopartículas estejam bem dispersas na matriz. No caso de nanocompositos que utilizam grafeno como reforço, este propende a gerar aglomerados, devido a sua elevada área superficial específica (HONORATO; et.al., 2012). Devido à presença de grupos carbonila, hidroxila e ácidos carboxílicos na estrutura GO, esta é facilmente dispersos em solventes polares e podem formar composto intercalado com polímeros polares através de interações secundárias fortes (BOURLINOS,2003) e, portanto, é esta estrutura do grafeno mais adequada para a produção de compósitos. O principal objetivo deste presente trabalho foi de converter nanocompósitos isolantes de PVA em condutores sem alterar a dispersão de enchimento por redução de GO em estado sólido.

REFERENCIAL TEÓRICO

1. NANOCOMPÓSITO

A incorporação de cargas nanométricas em uma matriz polimérica combina a leveza, flexibilidade e transparência de polímeros com as excelentes propriedades mecânicas, físicas e outras das nanocargas. A produção dos nanocompósitos poliméricos é fundamental para a geração de novos materiais com alto desempenho e para diversas outras funções. No ramo

dos nanocompósitos poliméricos estão os bionanocompósitos, que são polímeros biodegradáveis aos quais são adicionados nanocargas para melhorar as propriedades. (SOARES; SIQUEIRA, SILVEIRA, 2014).

2. GRAFENO

Existem várias possibilidades de se obter o grafeno, o método de esfoliação do grafite bulk, que são sucessivas etapas de oxidação, esfoliação e redução de folhas de grafite, é o mais utilizado, em virtude de suas vantagens como: relativo baixo custo; fácil processabilidade do material final, obtenção de grafeno de multicamadas e rendimento elevado. A figura 1 apresenta o esquema desse processo. (DOMINGUES, 2014).

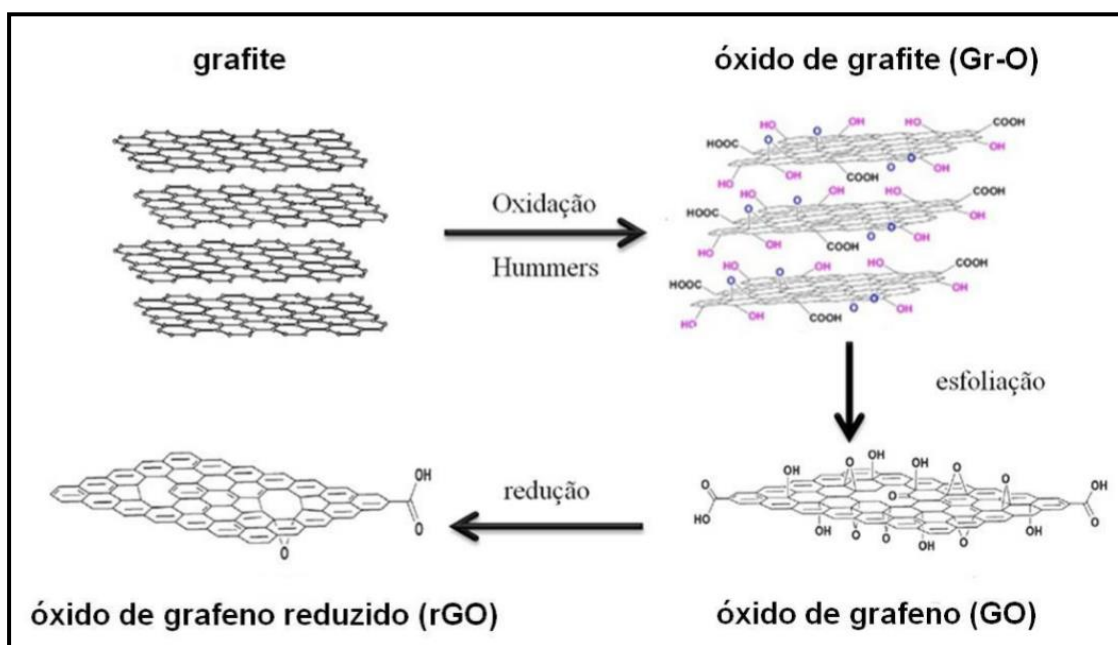


Figura 1: Esquema geral da reação de esfoliação química do grafite bulk para a obtenção de grafeno (ou óxido de grafeno reduzido, rGO) (DOMINGUES; 2014, pg. 3)

O Óxido de grafeno é obtido por oxidação de grafite pelo método Hummer . Neste processo, os grupos oxidados são formados, e carbono sp^2 são oxidados para sp^3 , resultando em pouca ou nenhuma condutividade. Após a oxidação do grafite, é esfoliada, cedendo folhas de GO isoladas. A redução do óxido de grafeno ocorre por intermédio de agentes redutores como hidrazina (DOMINGUES, 2014), e depois reduzindo a rGO , este torna-se condutor , uma vez que os grupos oxidados são removidos .

METODOLOGIA

1. EXPERIMENTAL

1.1 MATERIAIS

Para compósitos de PVA foi utilizado PVA GRADE da MARCA , com $MW = 10 \text{ kg / mol}$ e $PI = XX$ (ou VI). O GO utilizado foi produzido pelo Laboratório de Pesquisa em Energia (Mackgraph), este material foi fornecido em suspensão em água contendo 1 mg / ml de GO com tamanho médio de $10 \text{ }\mu\text{m}$ e níveis baixos de defeitos, de acordo com o método Domingues (DOMINGUES, 2014) .

1.2 PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO PVA/GO

Os compósitos finos de PVA / GO foram preparados para obter uma película de $100 \text{ }\mu\text{m}$. Em um béquer eles são misturados ,PVA e água , e posteriormente foi utilizado ultra-son (vinte minutos) e placa de aquecimento (trinta minutos em 80°C com agitador magnético). O óxido de grafeno (concentração de $0,001 \text{ g / ml}$) foi adicionado a partir da solução polimérica acabada. Os nanocompósitos foram preparados com 0,5 a 20% de GO em solução. O volume calculado para cada proporção foi pipetado, e mais uma vez foi utilizada placa de aquecimento (uma hora a 80°C) e o ultra-son (vinte minutos) devido à homogeneização . Depois de homogeneizar a solução foi depositada sobre uma placa de petri de plástico e levada para a capela de exaustão até a formação dos filmes de PVA / GO.

1.3 PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO PVA/GO

O filme de PVA / GO é colocado no topo de uma bobina de alumínio com $200 \text{ }\mu\text{g}$ de uma solução de hidrazina em um recipiente fechado . Ele é , em seguida, aquecido num banho de óleo a 110°C durante 6h . O óleo de aquecimento é desligado e o recipiente permanece no banho de óleo até atingir a temperatura ambiente.

1.4 CARACTERIZAÇÃO

Angulo de Contato

O teste de ângulo de contato com água e etilenoglicol foi realizado em um analisador de forma gota - DSA 100 gotas (Krüss) a 24°C , a fim de uma determinada Energia Livre de Superfície (SFE) . A dosagem de gotas foi feita através de um controle micrômetro manual. Os ângulos de contato foram determinados usando o Avanço software - Gota Forma de Krüss. O encaixe utilizado para cada gota foi determinado utilizando o melhor ajuste observado, e , pelo menos, vinte medições foram realizados para cada amostra . Os valores foram calculados por SFE metodologia Fowrkers .

Difração de Raio X

As difrações de raio X de PVA / GO e PVA / RGO foram realizadas em um difractômetro Rigaku com K_{Cu}^{α} radiação ($\lambda = 1,42 \text{ \AA}$). O intervalo de varrimento utilizado foi de 5° a 70° a varredura taxa de $0,083^{\circ} / s$.

Espectroscopia Raman

A análise por espectroscopia de Raman foi realizada em um microscópio acoplado a um espectroscópio de Raman, Witec UHTS 300, usando um laser de comprimento de onda verde de 532 nm e potência de 1,5 mW.

AFM

As análises de AFM foram feitas usando equipamento ICON ScanAsyst AVH - 1000 de Brucker. A determinação módulos foi realizada utilizando o modo Peak Força QNM. As imagens das amostras de " $50 \mu m \times 50 \mu m$ " foram obtidas usando dados de retorno colocados na seguinte configuração: sonda ScanAsyst Air, 256 amostras / linha, 256 linhas, taxa de varredura de 0,8 Hz, em temperatura ambiente.

RESULTADOS E DISCUSSOES

A análise dos filmes de PVA / GO foi executada antes (PVA / GO) e após a sua redução (PVA / rGO), a fim de caracterizar estruturalmente os materiais obtidos. Antes da redução e da análise, os filmes permaneceram pelo menos 72 horas de exposição ao ar à temperatura e umidade controlada, de modo a equilibrar a umidade dentro da estrutura. A primeira fase da avaliação dos nanocompósitos foi visual, onde foi observada a uniformidade de cor e espessura das películas, como se mostra na Figura 2.

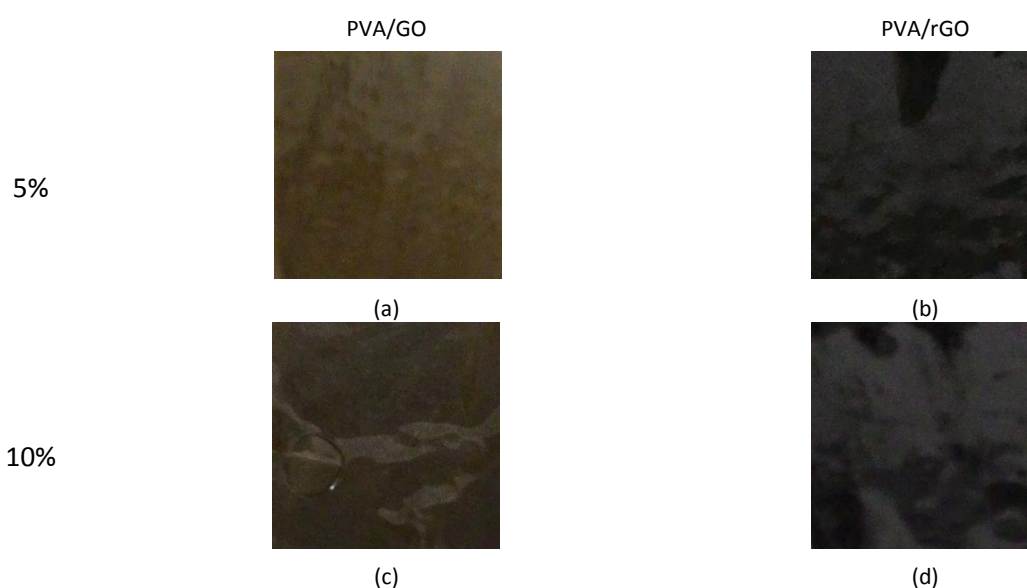


Figura 2: fotografias de compósitos antes (PVA / GO) e após redução (PVA / RGO) com vapor de hidrazina.

Observa-se na Figura 2 as diferenças de coloração entre os compósitos PVA/ GO e PVA/rGO . Após o processo de redução com vapor de hidrazina , as amostras reduzidas adquiriram uma cor mais escura, indicando que houve uma mudança na estrutura química do material de enchimento . A fim de analisar a eficácia do processo de redução do GO , contido no compósito , análises de espectroscopia de Raman foram realizadas para observar o L (1350 cm^{-1}) e D (1580 cm^{-1}) de bandas de materiais gráficos . A Figura 3 mostra os espectros Raman antes e depois da redução de PVA / GO com vapor de hidrazina, onde pode ser observado as mudanças nas bandas de emissão do compósito.

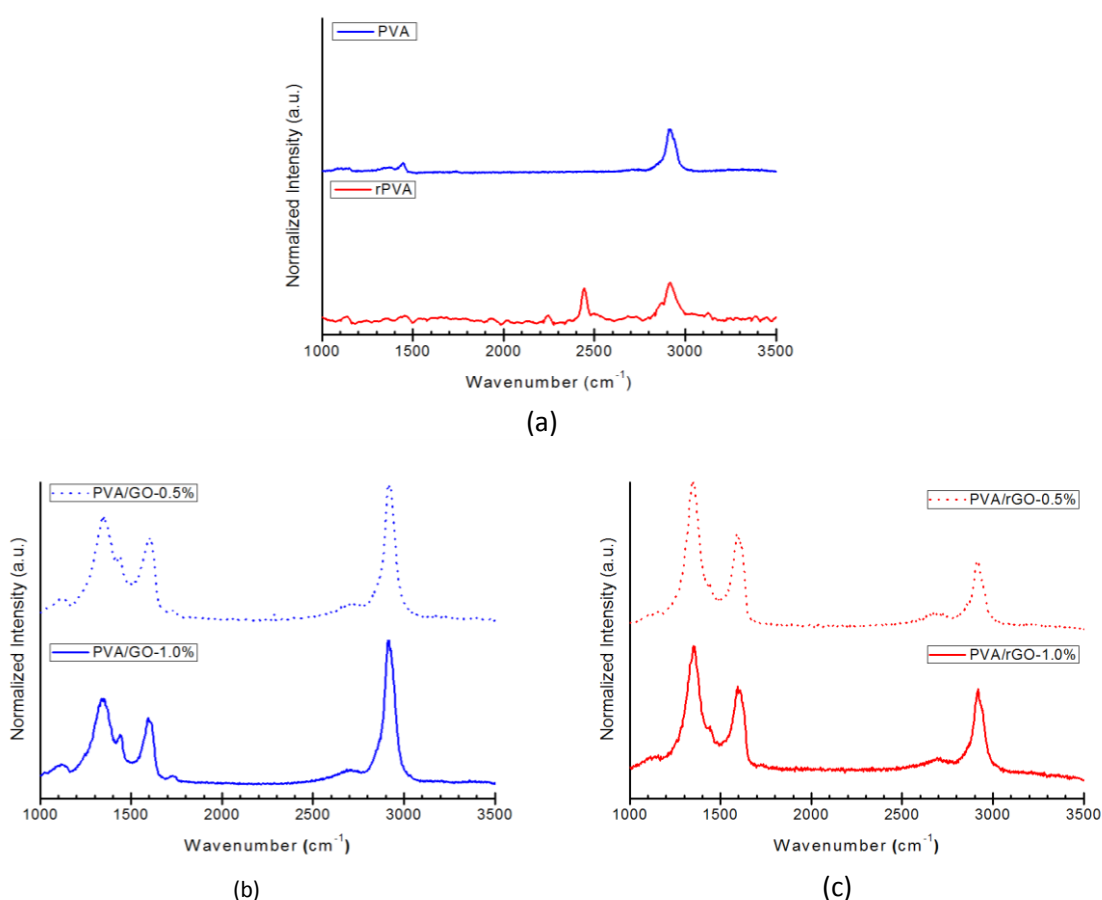
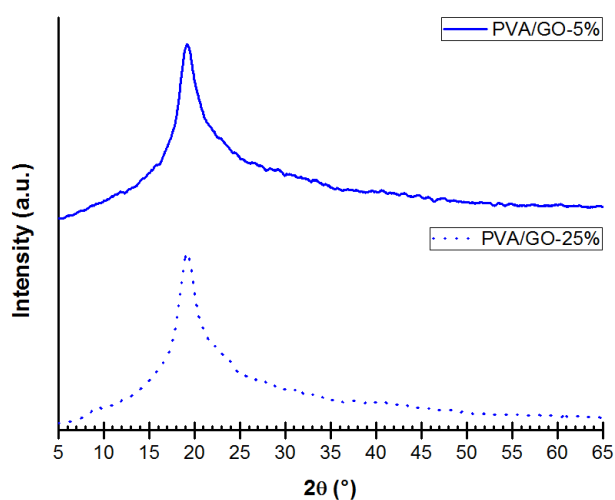


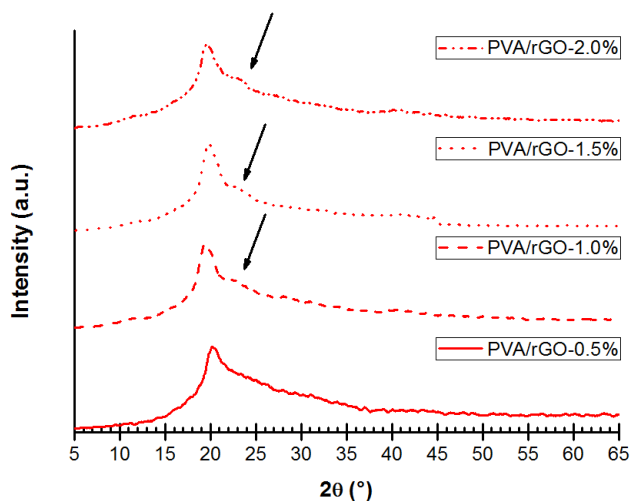
Figura 3: Espectros Raman dos compósitos PVA/GO e PVA/rGO (a) PVA and rPVA; (b) PVA e PVA/GO; (c) rPVA e PVA/rGO.

Observa-se nos espectros Raman (Fig. 3) que a o PVA reduzido (rPVA) apresenta uma nova banda de emissão próxima 2750 cm^{-1} , provavelmente provocado pela reação entre a hidrazina e o PVA, além de um deslocamento de sua linha de base. Já para os compósitos nota-se que há alteração da proporção entre as bandas D e G. Após a redução com vapor de

hidrazina há o aumento de intensidade na banda D, relativa aos defeitos na estrutura grafítica. O aumento nos defeitos da estrutura grafítica é um indício da ocorrência da redução do GO, pois após a redução dos grupos oxidados deste material a estrutura grafítica reduzida apresentará uma série de defeitos oriundos da retirada de tais grupos.



(a)



(b)

Figura 4: Espectros de difração de raios-X. (a) PVA/GO; (b) PVA/rGO

Através do ensaio de difração de raios-X observou-se uma mudança no padrão de difração dos compósitos após a redução com vapor de hidrazina. Trata-se da formação e um pico de difração de baixa intensidade próximo a 22° (Fig. 4b), não observado nas amostras

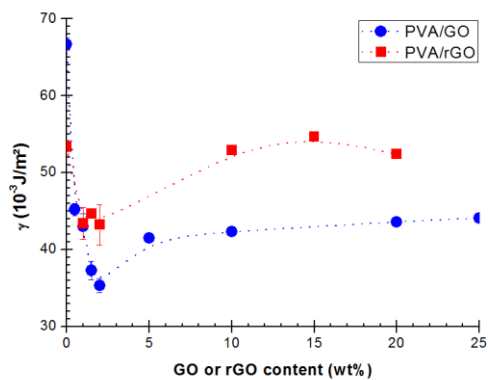
que não foram reduzidas, mesmo na amostra contendo 25%GO (Fig. 4a). Este pico de difração pode estar correlacionado com os planos (0 0 2) do rGO, referente aos empilhamentos das camadas de grafeno cujo pico de difração de raios-X ocorre próximo a 26° . Este pode ser um efeito da reorganização da estrutura do PVA, uma vez que o processo de redução é realizado acima da T_g do PVA, e isto pode contribuir para reorganização das estruturas do rGO, principalmente na superfície saturada de hidrazina. Observou-se que após a redução os filmes de PVA adquiriram um aspecto ondulado em sua superfície.

Os ensaios de ângulo de contato foram realizados com o intuito de estimar a energia livre de superfície (ELS) e acompanhar como o processo de redução do GO nos filmes altera a hidrofobicidade do compósito. Os dados de E.L.S. são exibidos na Figura 5, sendo exibidos também as contribuições polares e dispersivas para o sistema antes e após a redução.

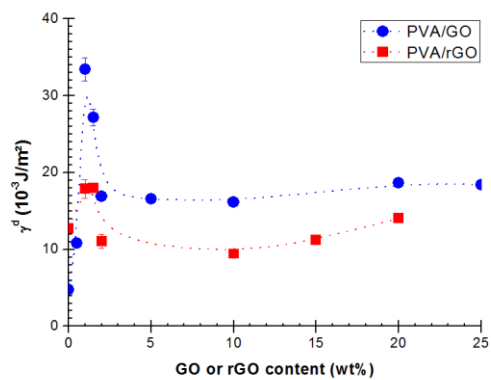
Observa-se pela curva da Fig. 5a que, a adição de GO na matriz de PVA altera de forma significativa sua ELS, sendo que próximo a 1.5-2.0% ocorre um ponto de mínimo na curva de energia. A queda na ELS é provocada principalmente pela queda na contribuição das interações polares na energia de superfície (γ_p), provocada provavelmente pela interação entre o PVA e o GO, através dos grupos oxidados do GO. Paralelamente observa-se que a contribuição dispersiva sofre um ligeiro aumento com a adição de até 2% de GO, como exibido na Fig. 5c. Este aumento na contribuição dispersiva (γ_d), correlacionada com interações secundárias fracas, pode ter origem na adição das estruturas gráficas do GO ao PVA, uma vez que as áreas não oxidadas do GO não apresentam polaridade, e as áreas oxidadas interagem com a matriz de PVA. Acima de 2% de adição de GO observa-se um decréscimo de γ_d até sua estabilização em torno de 20 mJ/m^2 , enquanto que as contribuições polares tendem a aumentar progressivamente. Acima de 2% de GO o sistema de PVA possivelmente está saturado, o que deixa livre os grupos oxidados do GO, que passam a contribuir com γ_p , como consequência γ_d decresce na medida em que a polaridade dos grupos oxidados é evidenciada.

Após a reação com hidrazina observa-se que o PVA reduzido (rPVA) apresenta maior energia de superfície que o PVA puro, causada principalmente por γ_p , dando indícios da reação da hidrazina com a matriz de PVA. O perfil das curvas antes e após a redução é similar, porém observam-se grandes deslocamentos na escala das energias. De forma geral γ_p aumenta, enquanto γ_d diminui, o aumento em γ_p foi relacionado como reação da matriz com o agente redutor do GO, a hidrazina. Desta forma o aumento na contribuição polar observado é causado pela modificação da matriz e, talvez, traços de hidrazina retidos no compósito.

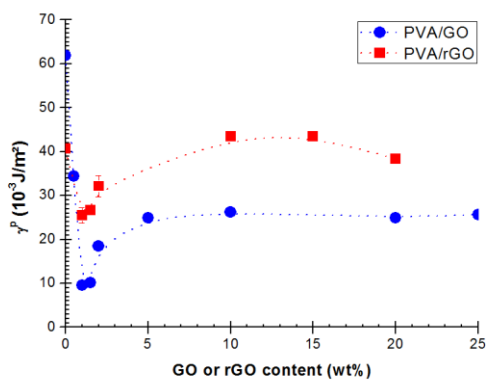
Em termo de hidrofobicidade observa-se pela Tab. 1 que, a redução do compósito com hidrazina diminui a hidrofobicidade do material (menores ângulos de contato), porém tal efeito deve estar ligado as reação da matriz com ao hidrazina.



(a)



(b)



(c)

Figura 5:(a) Energia Livre de Superfície SFE. (b) Contribuição dispersiva. (c) Contribuição polar

GO or rGO (wt%)	PVA/GO				PVA/rGO			
	θ_{water} (°)	Std.Dev.	θ_{ETG} (°)	Std.Dev.	θ_{water} (°)	Std.Dev.	θ_{ETG} (°)	Std.Dev.
0	41.31	0.57	48.17	0.1	46.84	0.69	26.89	0.46
0.5	58.38	0.48	41.82	1.29	41.5	0.28	32.65	1.34
1.0	80.37	0.69	37.84	0.06	61.76	1.57	30.03	0.43
1.5	82.68	0.56	45.84	0.16	59.73	0.19	27.03	0.1
2.0	74.53	0.82	46.21	0.78	60.99	2	43.47	0.94
5.0	64.07	0.14	35.27	0.43	—	—	—	—
10	62.62	0.32	34.42	0.51	49.32	0.11	38.57	0.31
15	—	—	—	—	45.88	0.3	30.77	0.36
20	61.8	0.36	28.39	0.68	47.76	0.25	43.43	0.4
25	60.89	0.28	27.65	0.74	—	—	—	—

Tabela 1: Ângulos de contato para os diversos compósitos antes e após a redução com hidrazina.

A distribuição das cargas no interior dos compósitos foi avaliada por meio de microscopia de força atômica (AFM), utilizando-se como referência a amostra PVA/rGO-1%. A Figura 6 exibe os mapas topográficos e o módulo de Young medidos por meio de AFM para as amostras de PVA e PVA/rGO-1%. Observa-se pelas imagens da Figura 6a e Figura 6c que as superfícies dos filmes apresentam poucas irregularidades, sendo que após a redução há a evidência de alguns riscos na superfície o que pode ser efeito da aplicação de vapor de hidrazina sobre o material e sua manipulação.

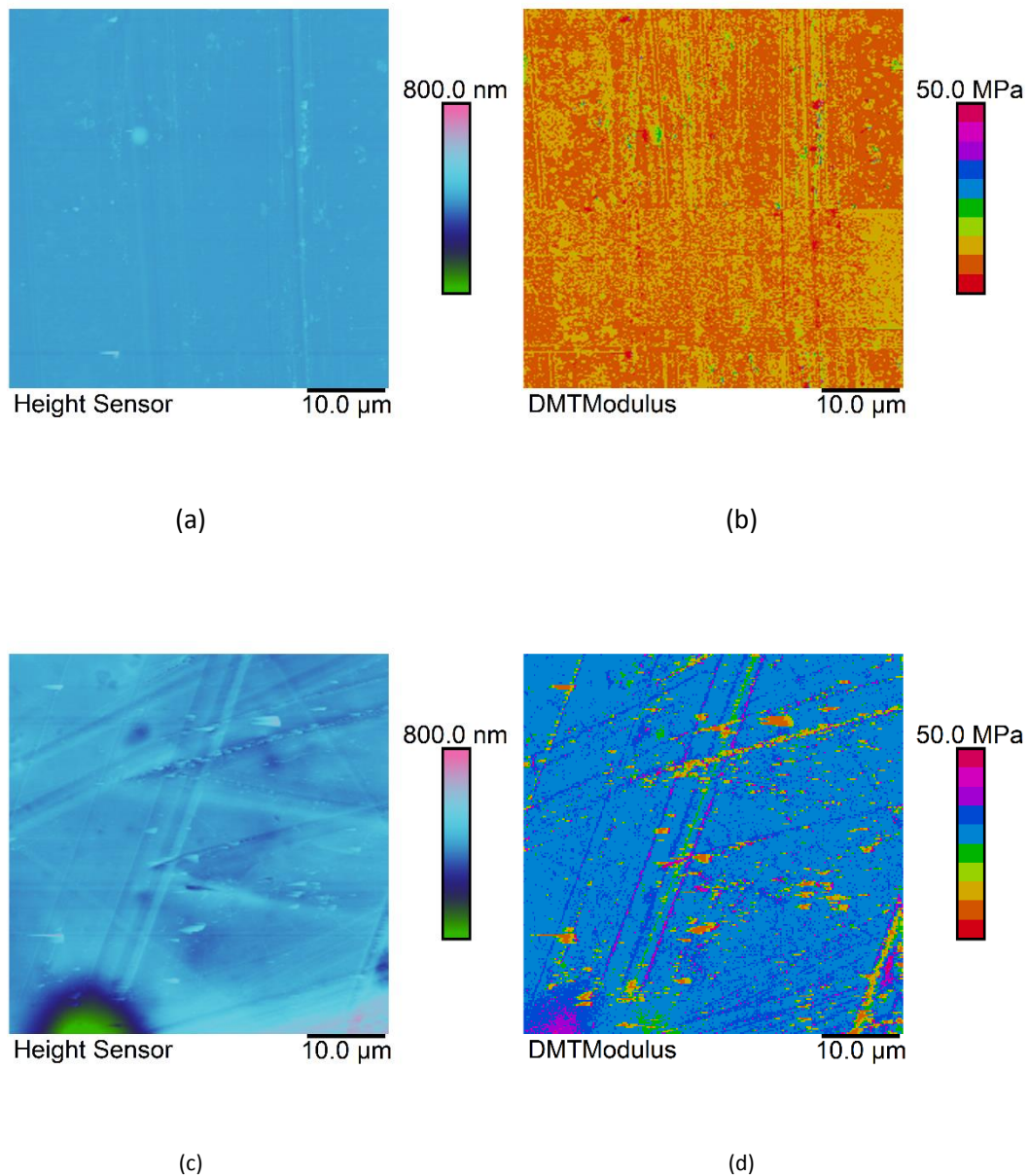


Figure 6: Mapeamentos para PVA puro (a) topografia e (b) módulo elástico, e para amostra PVA/rGO-1% (c) topografia e (d) módulo elástico. Área total de mapeamento 2500 μm^2 .

A distribuição da carga no compósito foi avaliada por meio da quantificação do módulo de Young por meio de AFM (PFQMN), e o mapeamento pode ser observado nas Fig. 6b e Fig. 6d. O mapeamento do módulo de Young do compósito escolhido mostra que há uma distribuição uniforme das cargas de GO e rGO, gerando um módulo constante em toda superfície. Além disso é possível observar que o rGO é uma carga de reforço interessante para o PVA, uma vez que o incremento no módulo de Young foi da ordem 600%.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A conversão de GO para rGO dentro do compósito PVA / GO em estado sólido pode ser realizada utilizando vapor de hidrazina . No entanto, o processo atrapalha a ordem dos enchimentos rGO , provavelmente devido a alterações no PVA e defeitos causados por grupos oxidados na estrutura gráfica . Observou-se que o processo de redução contribuiu para a redução de hidrofobicidade para compósitos de PVA / rGO , devido ao aumento do número de grupos polares de PVA disponíveis para a interação , anteriormente ligado a grupos oxidados de GO .

REFERENCIAS

BOURLINOS, A. B. Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids. Langmuir.2003, 19, p.6050– 6055.

DOMINGUES, S. H. Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno. Tese de doutorado UFPR, 2013, p.2-4; p.32.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The Rise of Graphene. Nat. Mater. 2007, 6, p.183–191.

HONORATO, R.P.; BRAZ, E.P., COSTA, R.Y.N., ARAUJO, P.L.B., ARAUJO, E.S. Nanocompósitos Biodegradáveis de Poli(3-hidroxibutirato-hidroxivalerato)/ Grafeno: Síntese, Caracterização e Biodegradação.2012, 52ºCBQ.

KARIMI, A.; NAVIDBAKHS, M. Mechanical Properties of PVA Material for Tissue Engineering Applications. 2014, p.29.

SOARES, R.M.D; SIQUEIRA, N. M; SILVEIRA, N. P. Polímeros biodegradáveis e biorreabsorvíveis como biomateriais para a nanotecnologia. Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia. Centro de Nanociências UFRGS, v3, 2014, p. 163-170.

ZHANG, L.; WANG Z.; XU, C.;LI Y.; GAO J.; WANG W.; LIU Y.; High strength graphene oxide/polyvinyl alcohol composite hydrogels ,2011.

ZHAO, X.; ZHANG, Q.; CHEN, D; LU, P. Enhanced Mechanical Properties of Graphene-Based Polyvinyl Alcohol Composites. Macromolecules, 2010, 43, p. 2357-2363.

CONTATOS: michellecristina.correa@gmail.com e guilherminof@yahoo.com.br