

## Universidade Federal de Ouro Preto

Programa de Pós-Graduação em Ciências Física de Materiais

Dissertação

## Investigação e manipulação das propriedades mecânicas de nanocelulose.

RENATA MARIA DE PAULA



Ouro Preto 2021



Universidade Federal de Ouro Preto UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO- UFOP Instituto De Ciências Exatas e Biológicas- ICEB Departamento de Física- DEFIS Mestrado Acadêmico Física de Materiais- FIMAT



Renata Maria de Paula

## INVESTIGAÇÃO E MANIPULAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE NANOCELULOSE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências: Física de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciências.

Orientador (a): Ana Paula Moreira Barboza Co-orientador (a): Ive Silvestre de Almeida

OURO PRETO, 2021

### SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

P324i	Paula, Renata Maria de . Investigação e manipulação das propriedades mecânicas de nanocelulose. [manuscrito] / Renata Maria de Paula 2021. 84 f.: il.: color., gráf., tab		
	Orientadora: Profa. Dra. Ana Paula Moreira Barboza. Coorientadora: Profa. Dra. Ive Silvestre de Almeida. Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro Preto. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Ciencias. Área de Concentração: Física de Materiais.		
	1. Celulose. 2. Nanotecnologia. 3. Microscopia de varredura por sonda . I. Almeida, Ive Silvestre de. II. Barboza, Ana Paula Moreira. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.		
	CDU 620.3		

Bibliotecário(a) Responsável: Celina Brasil Luiz - CRB6-1589



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO REITORIA INSTITUTO DE CIENCIAS EXATAS E BIOLOGICAS DEPARTAMENTO DE FISICA



#### FOLHA DE APROVAÇÃO

FOLHA DE APROVAÇÃO

Renata Maria de Paula

Investigação e manipulação das propriedades mecânicas de Nanocelulose

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de mestre

Aprovada em 01 de outubro de 2021.

Membros da banca

Dra. Ana Paula Moreira Barboza - Orientadora - Universidade Federal de Ouro Preto Dr. Matheus Josué de Souza Matos - Universidade Federal de Ouro Preto Dra. Natália Pereira Rezende - Universidade Federal de Minas Gerais

Ana Paula Moreira Barboza, orientadora do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito no Repositório Institucional da UFOP em 30/11/2021



Documento assinado eletronicamente por Mariana Cristina Moreira Souza, ASSISTENTE EM ADMINISTRACAO, em 06/12/2021, às 11:34, conforme horário oficial de Brasilia, com fundamento no art. 6º, § 1º, do <u>Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015</u>.



Documento assinado eletronicamente por Ana Paula Moreira Barboza, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR, em 06/12/2021, às 11:37,conforme horário oficial de Brasilia, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <u>http://sei.ufop.br/sei/controlador\_externo.php?</u> acao=documento\_conferir&id\_orgao\_acesso\_externo=0, informando o código verificador 0254233 e o código CRC CB571932.

Referência: Caso responda este documento, indicar expressamente o Processo nº 23109.011264/2021-19

R. Diogo de Vasconcelos, 122, - Bairro Pilar Ouro Preto/MG, CEP 35400-000 Telefone: 3135591667 - www.ufop.br SEI nº 0254233

#### AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus e a Nossa Senhora Aparecida por esta conquista!

A minha orientadora, Ana Paula Moreira Barboza e a minha co-orientadora, Ive Silvestre de Almeida pela dedicação, incentivo, conselhos e paciência. Agradeço de coração, especialmente, pelo apoio nos momentos difíceis.

A minha mãe, Regina, tia Rosa e minha irmã, Dani, pelo amor incondicional e pelo apoio em minhas escolhas.

Aos meus amigos que conquistei durante o mestrado, especialmente Larissa, Juliana e Lucas pelo auxílio nos estudos, incentivo, companheirismo e apoio em todos os momentos.

Aos meus amigos de longa data em especial, Stephanie, Anália e Samuel e aos meus amigos que tive oportunidade de conhecer em Ouro Preto.

Aos amigos da Microscopia e SCNano pela ajuda e apoio. Ao pessoal do CTnano UFMG, Laboratório de Nanoscopia UFMG, ao NanoLab, Centro de Desenvolvimento de Processos da Universidade de Maine (EUA) e ao departamento de pós-graduação do FIMAT e todos os seus membros pela contribuição nos estudos.

À Universidade Federal de Ouro Preto, PROPPI, FAPEMIG e CNPQ.

Agradeço e dedico essa conquista à minha eterna avó Maria, pelo amor, carinho e cuidado que teve por mim enquanto esteve aqui. Você é uma parte de mim!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Obrigada pelo investimento em minha pesquisa.

## SUMÁRIO

RESUMO	10
ABSTRACT	
INTRODUÇÃO	
Referências	13
Capítulo 1- Classificação e propriedades da celulose	14
1.1Celulose	15
1.2 Nanocelulose	16
1.2.1 Celuloses nanocristalinas (CNCs)	17
1.2.2 Nanofibras de Celulose (CNFs)	18
1.2.3 Celulose Bacteriana (BNC)	20
1.3 Aplicações da Nanocelulose	20
1.4 Referências	21
Capítulo 2 – Técnicas Experimentais Empregadas	
2.1 Microscopia de Varredura por Sonda	
2.2 Microscopia de Força Atômica – AFM	27
2.2.1 Modo Contato	
2.2.2 Modo Não Contato (NC)	
2.2.3 Modo Contato Intermitente (CI)	
2.3 Espectroscopia de Força	
2.4 Microscopia de Força Elétrica (EFM)	
2.5 Microscopia <i>Peak Force - QNM</i>	
2.6 Espectroscopia Raman	
2.7 Referências:	
Capítulo 3- Investigação de nanocelulose microfibrilada por SPM	

3.1 - Detalhes Experimentais
3.1.1 – Preparação das amostras pelo método spin coating
3.2 – Análise morfológica preliminar das amostras
3.2.1 – Influência do substrato no processo de deposição das fibras
3.2.2 – Influência do solvente no processo de deposição das fibras
3.2.3– Influência da velocidade no processo de deposição das fibras
3.3– Efeito da umidade na fibra de celulose43
3.4– Conclusões do Capítulo 344
3.5 – Referências
Capítulo 4- Estudo da deformação mecânica das fibras de celulose por SPM47
4.1– Estudo de deformação das fibras de celulose
4.2- Preparação das amostras utilizando o método drop casting
4.3- Procedimento de deformação das nanofibras (CNF)53
4.4– Modelo de reescala
4.4.1–Nanofibras (CNF) suspensas
4.4.2– Manipulação Nanomecânica das Nanofibras (CNF)56
4.5 – Conclusões do Capítulo 457
4.5 – Referências
Capítulo 5- Transferência de Grafeno CVD utilizando filmes de nanocelulose60
5.1 Crescimento de grafeno utilizando a técnica CVD61
5.2 Transferência do grafeno via suporte mecânico polimérico - PMMA 62
5.2.1 Método de transferência via corrosão total do cobre em solução
5.2.2 Método de transferência via descolamento do grafeno/PMMA do cobre (célula eletrolítica)
5.2.3 Desvantagens do uso do PMMA como suporte mecânico ao grafeno
5.3 Compostos alternativos ao PMMA como suporte mecânico no processo de transferência de grafeno CVD

5.3.1 Contextualização da literatura – celulose e transferência
5.4 Nossa tentativa de transferência: uso de filmes de nanofibras de celulose como
suporte mecânico ao grafeno66
5.5 Produção e investigação de filmes de nanocelulose67
5.5.1 Filmes por deposição de uma gota variando-se o volume em substrato plástico:68
5.5.2 Filmes por deposição de uma gota de volume variável em lâmina de vidro 68
5.5.3 Filmes feitos por Aerógrafo69
5.5.3.1– Investigação da rugosidade dos filmes por AFM71
5.6 Testes dos filmes de nanocelulose produzidos para transferência do grafeno
CVD72
5.6.1 Deposição dos filmes de nanocelulose sobre cobre+grafeno
5.6.2 Corrosão das folhas de cobre em solução e "pesca" do filme73
5.6.3 Limpeza do filme de celulose e análise da superfície por AFM74
5.6.4 Teste de referência: transferência de amostra de grafeno utilizando PMMA 75
5.6.5 Testes finais de transferência76
5.7 Conclusões do Capítulo 579
5.8 Referências:
Capítulo 6 – Conclusões finais e perspectivas

#### RESUMO

A nanotecnologia vem permitindo o desenvolvimento de produtos e materiais com características únicas para aplicações industriais. Diante disso, as nanoceluloses estão se destacando por serem renováveis, biodegradáveis e poderem competir com os materiais fósseis e industrializados. Neste trabalho, foi feito o estudo de dois tipos de celulose: nanofibras de celulose TEMPO-oxidadas (TOCNF) que contêm grupos carboxila e nanofibras de celulose (CNF). As propriedades morfológicas e eletromecânicas das nanoceluloses foram investigadas e manipuladas utilizando técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda (SPM). Medidas preliminares mostram que é possível dispersar as fibras em diferentes substratos sob condições específicas. Foram observadas as interações com diferentes líquidos (polares e apolares) e como essas interações influenciaram na organização das fibras. As fibras também foram analisadas na tentativa de entender como se dá o processo de deformação das mesmas, utilizando a ponta do SPM. Foi investigado também como a umidade influenciou na integridade e morfologia das fibras. Finalmente, testes foram realizados em aplicações como suporte mecânico para transferência de filmes de grafeno crescidos pelo método de CVD. Atualmente, o método mais utilizado para a transferência de grafeno CVD é o uso do polímero PMMA solúvel em acetona. No entanto, este método deixa resíduos no grafeno transferido, diminuindo a qualidade das amostras. Concluímos que a celulose pode ser uma promissora alternativa para este processo, que poderá ser feito de maneira mais limpa, assim que otimizado.

#### ABSTRACT

Nanotechnology is developing products and materials with exquisite properties for industrial applications. In this context, the nanocelluloses have been highlighted for being renewable and biodegradable and for being able to compete with fossil and industrialized materials. In this project two types of cellulose were studied: TEMPO-oxidized cellulose nanofibers (TOCNF) which contain carboxyl groups; and cellulose nanofibers (CNF). The objective of the study is to investigate and manipulate the morphological and electromechanical properties of nanocellulose using Scanning Probe Microscopy techniques. Our measurements showed that it is possible to disperse fibers on different substrates under special conditions. Interactions with different liquids (polar and non-polar) and how these interactions influenced fiber's deposition were studied. Cellulose nanofibers were also analyzed to understand their deformation process under SPM tip and how the effect of moisture influenced the integrity and morphology of the fibers. Other tests were carried out aiming to apply the nanofibers as a mechanical support for transferring CVD graphene films to an arbitrary substrate. Currently, the most used method for transferring of CVD graphene is the use of PMMA polymer, which is soluble in acetone. This method ends up with samples containing residues, decreasing the quality of transferred graphene. We concluded that nanocellulose can be a promising alternative as mechanical support in the transfer process, which could be cleaner, when optimized.

### **INTRODUÇÃO**

Nos dias atuais é imprescindível que o desenvolvimento tecnológico seja economicamente viável e ocorra de maneira a minimizar os danos ambientais. Neste cenário a busca por matérias-primas sustentáveis destaca-se no mercado mundial de produtos. A poluição do meio ambiente por lixos industrializados como a produção de plásticos, PET e outros produtos inorgânicos que demoram a se decompor geram problemas graves para o planeta. Por isso o desenvolvimento sustentável busca produtos que sejam feitos de fontes renováveis, que não agridam o meio ambiente e que apresentem baixos riscos à saúde e à segurança, proporcionado uma melhor qualidade de vida para o ser humano [1].

Uma área que está apresentando um bom progresso em combinar desenvolvimento tecnológico e a busca por sustentabilidade é a nanotecnologia, que se baseia no estudo de fenômenos e manipulação de materiais em escala atômica, molecular e macromolecular [2-3]. Graças à nanociência e à nanotecnologia é possível desenvolver, processar e se beneficiar de materiais que apresentam propriedades não acessadas nos mesmos na macroescala. Podemos citar a elevada área superficial, que permite maior interação físico-química com o ambiente externo; evidência de efeitos quânticos e possibilidade de manipulação de suas propriedades ópticas, elétricas, mecânicas, magnéticas e químicas através da engenharia molecular [4-5].

Neste contexto as nano e microceluloses - fibras poliméricas naturais obtidas majoritariamente de plantas vasculares e polpa de madeira, que já são usadas há milhares de anos, estão sendo utilizadas para aplicações diferentes, como no revestimento de interiores de automóveis e veículos espaciais, sensores médicos, ambientais e industriais, assim como também em tintas, além de outras diversas aplicações [1]. Tais fibras são estudadas por apresentarem muitos benefícios, como serem biodegradáveis e renováveis, estáveis mecanicamente, além de possuírem grande área superficial, expressiva reatividade química, transparência, compatibilidade com muitos materiais (incluindo os biológicos) e propriedades reológicas interessantes [6-7]. Por essa razão, neste trabalho serão estudadas fibras de celulose utilizando a Microscopia de Varredura por Sonda, com a intenção de caracterizar e analisar as propriedades morfológicas e mecânicas desse material. A escolha das técnicas empregadas surge de acordo com o interesse em monitorar a interação entre a sonda e amostra, permitindo não somente uma análise morfológica de altíssima resolução da superfície, mas também a obtenção de uma série de informações sobre outras propriedades intrínsecas do material.

Foram realizados os estudos das propriedades das fibras isoladas da celulose, analisando o efeito da interação com o solvente, substrato e métodos de dispersão das fibras além do efeito da umidade na morfologia das mesmas. Também foram realizados tentativas de descrever a relação entre a deformação radial e *strain* da fibra. Por fim foram produzidos filmes de nanocelulose como suporte mecânico para a transferência de filmes de grafeno CVD para um substrato arbitrário [8].

#### Referências

[1] B.Thomas et al, Nanocellulose, a Versatile Green Platform: From Biosources to Materials and Their Aplication, Chem. Ver, 118, 11575, 2018.

[2] E. dos R. L. Neto, Aspectos Relevantes da Nanotecnologia, Rev Espec. on-line IPOG-Goiânia, 6, 19, 2013.

[3] Royal Society and Royal Academy of Engineering Nanoscience and Nanotechnologies: Opportunities and Uncertainties. London: Royal Society and Royal Academy of Engineering (2004).

[4] C.P. Melo, M. Pimenta, Nanociências e Nanotecnologia, Ciência e Nat, pp. 9-19, 2007.

[5] E. F. Marques, *Da nanociência à nanotecnologia*. Revista de Ciência Elementar, 2, 1, 2014.

[6] J. George and S. N Sabapathi, *Cellulose nanocrystals: Sinthesis, functional properties, and applicarion, Nanotechnol. Sci. Appl*, 8, 45, 2015.

[7] M. R. Moreira, *Natureza das Interações Celulose- Água*. Dissertação de mestrado, São Carlos, 2009.

[8] I. S. Almeida. *Estudo das propriedades elétricas e conformacionais do grafeno na presença de gases, nanopartículas e líquidos*. Tese de Doutorado, UFMG, (2013).

## **Capítulo 1- Classificação e propriedades da celulose**

Neste capítulo será apresentada a celulose. Um dos produtos obtidos a partir da celulose é a nanocelulose que apresenta um grande potencial para o desenvolvimento de novos materiais. Serão apresentados dois tipos de nanocelulose: a celulose nanocristaliana (CNC) e as nanofibras de celulose (CNF).

#### 1.1 Celulose

A celulose é um polímero natural e um dos principais constituintes das paredes celulares encontradas nas plantas. Além das plantas, a celulose é também encontrada nas bactérias, algas e em alguns animais marinhos [1]. É um material abundante na natureza que apresenta vantagens em relação aos materiais fósseis e industrializados tais como ser biodegradável e renovável. A estrutura hierárquica de uma árvore, da macro à nano escala está ilustrada na figura 1.



Figura 1- Das fontes de celulose às moléculas de celulose. Fonte: Adaptado de [2].

A seção transversal de uma árvore contém estruturas na escala de centímetros. A anatomia celular é da ordem de dezenas de micrômetros, formando macrofibras que, por sua vez, são compostas por microfibrilas cuja estrutura molecular nanométrica está indicada na figura como o polímero celulose. A unidade de repetição do polímero, conhecida como celobiose, consiste em um dímero de D-glucose [3]. A união dessas moléculas ocorre via ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares entre os grupos hidroxila. Cada monômero de glicose na cadeia está virado na direção oposta de seus vizinhos, proporcionando um crescimento linear da cadeia e, essas cadeias, aglomeram-se para formar feixes paralelos. Além disso, as cadeias poliméricas individuais se combinam em fibras através de interações intermoleculares hidrofóbicas e via ligações de hidrogênio. Por causa dessas ligações, a celulose

fica mais estável e resistente para o tratamento químico e biológico e tem tendência a formar cristais que são insolúveis em água e em solventes orgânicos [4-5].

A celulose pode ser classificada como um material semicristalino, ou seja, apresenta uma estrutura cristalina e uma parte amorfa [6] conforme representado na figura 1. As regiões cristalinas são espacialmente ordenadas, devido às ligações de hidrogênio, e apresentam uma maior resistência à tração e ao alongamento assim como uma maior dificuldade na penetração de solventes. As regiões amorfas, por sua vez, não apresentam ordenação espacial e, em decorrência disso, apresentam menos resistência à tração e maior solubilidade [6].

#### 1.2 Nanocelulose

A nanocelulose é obtida através do processamento da celulose e possui pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica. O seu estudo vem se destacando no mercado de materiais por apresentarem várias aplicações industriais.

A nanocelulose apresenta propriedades mecânicas singulares. Trata-se de um material muito utilizado para reforço na produção de compósitos por apresentar um elevado módulo de elasticidade (130-250 GPa) [7-8] e, com isso, possuir uma alta rigidez. Além disso, a nanocelulose incorporada em matrizes poliméricas possui uma maior estabilidade térmica [9]. Apesar das inúmeras motivações para seu estudo e beneficiamento, o gasto energético em KWh para o isolamento das nanocelulose é, ainda, muito elevado, representando uma desvantagem neste processo [10].

A nanocelulose apresenta várias nomenclaturas e elas são classificadas de acordo com sua morfologia e o processo de produção, como indicado na tabela 1. Entre elas, temos os monocristais de celulose (CNC) conhecidos como nano *whiskers* [11-12] e as nanofibras de celulose (CNF) [13].

As CNCs e CNFs são produzidas a partir da desintegração da matéria vegetal através de tratamento químico ou mecânico, utilizando uma abordagem *top-down* de processamento [14]. A quebra das fibras de celulose por cisalhamento, ou via hidrólise ácida, primeiramente enfraquece e destrói as regiões menos cristalinas das fibras. As diferenças morfológicas e de aplicabilidade destes dois tipos serão discutidas nas próximas subseções.

Tipo de nanocelulose	Sinônimos	Fonte típicas	Formação
Microfibrila de celulose (CMF)	Nanofibrila de celulose (NFC), celulose nanofibrilar (CNF), microfibrila	Madeira, linho, cana-de-açúcar	Pressão mecânica, tratamentos químicos e enzimáticos. Diâmetro: 5- 60 nm Comprimento: vários micrômetros
Celulose nanocristalina (CNC)	Nanocristais de celulose (NCC), <i>whiskers</i>	Madeira, algodão, linho, Avicel, tunicato, celulose de alga e bactéria	Hidrólise ácida (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ); tratamento enzimático diâmetro: 5–70 nm comprimento: 100-250 nm (a partir de celuloses vegetais); 100 nm a vários micrômetros (a partir de celuloses de tunicados, algas, bactérias)
Nanocelulose bacteriana (BNC)	Celulose bacteriana, biocelulose	Açúcares de baixo peso molecular e álcoois	Síntese bacteriana ( <i>Acetobacter sp</i> ) Síntese bacteriana Diâmetro: 20- 100 nm. Diferentes tipos de nanofibras

Tabela 1 - Propriedades	dos tipos de Celu	lose. Adaptado de	[15].
-------------------------	-------------------	-------------------	-------

#### 1.2.1 Celuloses nanocristalinas (CNCs)

As celuloses nanocristalinas (CNCs), também conhecidas como *whiskers* são similares a bastões como pode ser visto na figura 2(a). O termo *whiskers* é também utilizado para descrever qualquer nanopartícula cristalina que possua forma alongada [10].

A obtenção das CNCs é feita usando um processo químico de hidrólise ácida seguido de um processo mecânico [16]. O processo de hidrólise consiste na retirada das regiões amorfas das fibrilas elementares: as regiões cristalinas são insolúveis em ácidos devido à alta organização molecular e, portanto, permanecem após o processo [17]. Posteriormente ocorre a lavagem por centrifugação, diálise da suspensão até a neutralidade, dispersão dos nanocristais e filtração da suspensão [18].

Devido à falta de regiões amorfas, as CNCs apresentam uma baixa flexibilidade, porém alto grau de cristalinidade (55% a 88%) e uma maior rigidez comparadas com as CNFs [4]. Neste contexto as celuloses nanocristalinas podem melhorar o desempenho mecânico dos materiais, além de aprimorar a estabilidade térmica e as propriedades ópticas de compósitos [19].

A figura 2 mostra imagens de microscopia eletrônica dos três principais tipos de nanocelulose: a celulose nanocristalina (CNC), nanofibras de celulose (CNFs) e a nanocelulose bacteriana (BNC). As fibras são classificadas de acordo com sua morfologia [5].



**Figura 2** – Imagem de microscópio eletrônico de varredura (SEM) de: (a) celulose nanocristalina (CNC), (b) nanofibras de Celulose (CNF) e (c) celulose bacteriana. *Adaptado de [5]*.

#### 1.2.2 Nanofibras de Celulose (CNFs)

As CNFs podem ser referidas como nanofibras, celuloses microfibriladas (CMFs), e nanofibrilas (como mostrado na Tabela 1) e possuem sua obtenção mais comum a partir da desintegração mecânica das fibras de celulose. Como resultado tem-se o rompimento da parede celular das células das plantas, fazendo com que a superfície externa da celulose aumente, aumentado a área de contato [20-21]. Ao final do processo as fibras possuem ao menos uma das suas dimensões na escala nanométrica.

O processo de desintegração mecânica pode ser feito por micromoagem, homogeneização ou microfluidização [22] que produz um gel, com elevado teor de água. Utilizando o método de secagem por aspersão [23] é possível criar um pó de celulose.

Na técnica de micromoagem das fibras de madeira, ocorre a diminuição no tamanho das fibras e, consequentemente, o aumento de sua área específica o que permite maior número de ligações entre as nanofibrilas, resultando em uma maior densidade e transparência. Esse processo, entretanto, necessita de um alto consumo de energia [24].

No processo de microfluidização a celulose passa por uma bomba intensificadora, que aumenta a pressão de saída e, em seguida, passa por uma câmera que desfibrila as fibras de celulose pela força de cisalhamento [22-25].

Já no processo de homogeneização, a celulose passa por estágios onde as fibras são forçadas a passar por rápidas quedas de pressão, o que gera uma alta força de cisalhamento e forças de impacto sobre a válvula de homogeneização [21-26].

As regiões das CNFs possuem propriedades amorfas e cristalinas. Apresentam, ainda, áreas com grandes zonas de redes de fibrilação por causa das forças de cisalhamento à que as

fibras são submetidas no processo de aquisição das mesmas. São regiões com cadeias mais alongadas o que intensifica as ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila [17].

As nanofibras de celulose apresentam características interessantes, como alta resistência mecânica, alta transparência óptica e baixa expansão térmica [10-27]. O comprimento das CNFs é da ordem de micrometros e o seu diâmetro varia de 5 a 60 nm [15].

Ainda no contexto de CNFs, é possível obter variações da estrutura química da nanocelulose, como por exemplo, a inserção de grupos carboxila por meio de oxidação química. O material, assim obtido, é denominado nanofibra de celulose TEMPO-oxidada (TOCNF, *TEMPO-oxidized cellulose nanofiber)*, em referência ao reagente TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-oxy) utilizado no processo [11-13].

A oxidação mediada por TEMPO é um método que modifica seletivamente a superfície da celulose em meio aquoso como mostra a figura 3.



**Figura 3-** Sistema TEMPO/NaBr/NaClO na oxidação de hidroxilas primárias na superfice da fibrila de celulose naturais em grupos carboxilatos. Adaptado de [28].

O processo de oxidação consiste na adição de NaClO, na presença do catalisador TEMPO e, NaBr com pH 10-11 em temperatura ambiente [28]. Esse procedimento oxida o carbono 6 (C6) dos grupos hidroxilas primários da celulose, permitindo a formação de grupos carboxílicos e grupos aldeídos com carga iônica [29]. As celuloses nativas, uma vez oxidadas, apresentam quantidades significativas de grupos carboxilatos de sódio diferentemente das

celuloses nativas originais. Tal particularidade faz com que o comportamento de degradação térmica, natureza hidrofilica e outras características das celuloses TEMPO-oxidadas sejam controladas, em certa medida, por várias trocas de íons metálicos, esterificação de metila e outras modificações químicas dos grupos carboxílicos [28].

#### 1.2.3 Celulose Bacteriana (BNC)

A celulose bacteriana (BNC) é obtida pela cultura de *Acetobacter Xylinum e* apresenta alta massa molecular e alta cristalinidade quando comparada a celulose vegetal [30]. Sua estrutura física é semelhante a celulose vegetal, porém são livres da lignina e hemicelulose. O diâmetro das celuloses bacterinas variam entre 20 e 100nm.[15]. São fontes típicas de açucares de baixo peso molecular e álcoois. Sua produção é feita pelo processo de fermentação estático que produz uma película de aspecto gelatinoso [31].

As BNCs têm como principais aplicações nos segmentos de biomateriais como na produção de enxertos vasculares, implantes cartilaginosos e na produção de curativos para o tratamento de queimaduras. Isso se deve às suas propriedades como alto poder de absorção de água, teor de pureza e ótima adaptabilidade biológica [32-33].

#### 1.3 Aplicações da Nanocelulose

As CNFs estão sendo muito utilizadas em vários setores como as indústrias da construção civil, automobilísticas e de embalagens por serem materiais mecanicamente resistentes. Outra aplicação das celuloses nanofibriladas é na produção de bio-nanocompósitos [34-35], que são utilizados como reforço mecânico quando aplicadas em matrizes poliméricas [36-37].

A celulose nanofibrilada (CNF) e a celulose nanocristalina (CNC) possuem um grande potencial de serem empregadas na fabricação de vários produtos e estão sendo bastante exploradas, para produção de embalagens e papéis, para painéis solares, no setor automobilístico, aeronáutico, farmacêutico, na área médica, em cosméticos, produtos eletrônicos[38], entre outros como mostra a figura 4.



### O potencial de aplicações da nanocelulose

Figura 4- As aplicações potenciais da nanocelulose. Adaptado de [39].

Além dessas áreas, as CNFs começaram a ser aplicadas para revestimento de folhas para impressão devido às suas propriedades hidrofílicas, o que permite o espalhamento da tinta de forma mais controlada[40] e na fabricação de materiais óticos por terem uma elevada transparência [37].

Motivados pelo crescente número de aplicações, estudaremos propriedades de dois tipos de celulose: nanofibras de celulose (CNFs) que apresentam fibras mais grossas e nanofibrilas de celulose TEMPO-oxidadas (TOCNF) com fibras mais finas (fibrilas). A intenção desse estudo é analisar a morfologia das fibras de celulose em diferentes substratos, solventes, e métodos de deposição. Compreender que parâmetros interferem na integridade das fibras de celulose. Por fim, serão apresentados resultados preliminares acerca da possibilidade de novas aplicações com materiais bidimensionais.

#### 1.4 Referências

[1] K. Nakashima, A. Nishino, Y. Horikawa, E. Hirose, J. Sugiyama, and N. Satoh, *The crystalline phase of cellulose changes under developmental control in a marine chordate, Cell. Mol. Life Sci.*, 68, 1623, 2011.

[2] N. Lavoine, I. Desloges, A. Dufresne, and J. Bras, *Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review*, *Carbohydr. Polym.*, 90, 2, 735, 2012.

[3] R. O. Silva, J. R. Freitas Filho, and J. C. R. Freitas, *D-glucose, a fascinating biomolecule: History, properties, production and application, Rev. Virtual Quim.*, 10, 875, 2018.

[4] B. C. Gambarato, Estabelecimento e Validação de Modelos de Oxidação de Ligninas, 2010.

[5] B. Thomas et al., Nanocellulose, a Versatile Green Platform: From Biosources to Materials and Their Applications, Chem. Rev., 118, 24, 11575, 2018.

[6] D. C. Potulski, *Influência da nanocelulose nas propriedades físicas e mecânicas de papel primário e reciclado de Pinus e Eucalyptus*, 97, 2016.

[7] D. D. Ribes, P. Zanatta, D. Alberto Gatto, W. Luiz Esteves Magalães, and R. Beltrame, *Produção de suspensões nanofibrilares de celulose vegetal por meio de processo combinado-Avaliação do gasto energético, Rev. Matéria*, 23, 9, 2019,

[8] A. Dufresne, *Polysaccharide nanocrystal reinforced nanocomposites*, *Can. J. Chem.*, 86, 484, 2008.

[9] A. de S. Moraes et al., Caracterização morfológica de nanocristais de celulose por microscopia de força atômica, Matéria (Rio Janeiro), 21, 532, 2016.

[10] I. Siró, D. Plackett, *Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review*, *Cellulose*, 17, 3, 459, 2010.

[11] M. J. John, S. Thomas, Biofibres and biocomposites, Carbohydr. Polym., 71, 343, 2008.

[12] L. Petersson, I. Kvien, K. Oksman, *Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials, Compos. Sci. Technol.*, 67, 2535, 2007.

[13] P. Stenstad, M. Andresen, B. S. Tanem, P. Stenius, *Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose*, *Cellulose*, 15, 35, 2008.

[14] Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W., Lim T., Ma Z. An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. Singapura: Worls Scientific Publishing Co. Pte. Lda (2005).

[15] D. Klemm *et al.*, *Nanocelluloses: A new family of nature-based materials, Angew. Chemie* - *Int. Ed.*, 50, 5438, 2011.

[16] S. J. Eichhorn et al., *Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites*, 45, 2010.

[17] M. Pääkko et al., Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and highpressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels, Biomacromolecules, 8, 1934, 2007.

[18] M. L. Silva, Deusanilde De Jesus, D'Almeida, Otero, *Nanocristais de celulose*, 70, 32, 2005.

[19] J. George, S.N Sabapathi, Cellulose nanocrystals: Sunthesis, functional properties, and

applicarion, Nanotechnol. Sci. Appl, 8, 45, 2015.

[20] A. N. Frone, D. M. Panaitescu, D. Donescu, Some aspects concerning the isolation of cellulose micro- and nano-fibers, Chem. Mater. Sci., 73, 2, 133, 2011.

[21] N. Lavoine, I. Desloges, A. Dufresne, J. Bras, *Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review, Carbohydr. Polym.*, 90, 735, 2012.

[22] K. L. Spence, R. A. Venditti, O. J. Rojas, Y. Habibi, J. J. Pawlak, *A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods*, *Cellulose*, 18, 1097, 2011.

[23] R. Kolakovic, L. Peltonen, T. Laaksonen, K. Putkisto, A. Laukkanen, J. Hirvonen, *Spraydried cellulose nanofibers as novel tablet excipient*, *AAPS PharmSciTech*, 12, 1366, 2011.

[24] K. Jonoobi, M. Harun, J. Shakeri, A. Misra, M. Okmand, *Chemical composition, crystallinity, and thermal degradation of bleached and unbleache kenaf bast (Hibiscus cannabinus) pulp and nanofibers, BioResources*, 4, 626 2009.

[25] A. S. Khalil, H. P. Davoudpour, Y. Islam, N. Mustapha, M. K. Dungani, R. Jawaid, *Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review, Carbohydr. Polym.*, 99, 649, 2014

[26] H. Yano, A. N. Nakagaito, *The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites, Appl. Phys. A – Mater. Sci. Process.*, 547, 2004.

[27] M. Nogi, S. Iwamoto, A. N. Nakagaito, H. Yano, *Optically Transparent Nanofiber Paper*, *Adv. Mater.*, 21, 1595, 2009.

[28] A. Isogai, T. Saito, H. Fukuzumi, *TEMPO-oxidized cellulose nanofibers*, *Nanoscale*, 3, 71, 2011.

[29] T.F.G Nunes, *Produção, Caracterização e Aplicação de Nanofibras de Celulose.*, 81, 2014.

[30] H.S Barud. Preparo e caracterização de novos compósitos de celulose bacteriana. 2006.

114 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2006.
Disponível em: <<u>http://hdl.handle.net/11449/97942</u>>.

[31] E. S. Nascimento. *Filmes nanocompósitos à base de celulose bacteriana e nanocristais de celulose*. 2018.

[32] D. Klemm, F. Kramer, S.Moritz, T. Lindström M. Ankerfors, D. Gray, A. Dorris. *Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials*. Angewandte Chemie International Edition, 50, 5438, 2011.

[33] H .Ahrem *et al. Laser-structured bacterial nanocellulose hydrogels support ingrowth and differentiation of chondrocytes and show potential as cartilage implants*. Acta Biomaterialia, 10, 134, 2014.

[34] S. Belbekhouche et al., Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films, Carbohydr. Polym., 83, 1740, 2011.

[35] A. N. Nakagaito, A. Fujimura, T. Sakai, Y. Hama, H. Yano, *Production of microfibrillated cellulose (MFC)-reinforced polylactic acid (PLA) nanocomposites from sheets obtained by a papermaking-like process, Compos. Sci. Technol.*, 69, 1293, 2009.

[36] A. F. Khalil et al Green composites fromsustainable cellulose nanofibrils: A review. Carbohydr. Polym., 87, 2, 963, 2012.

[37] I. Besbes, M. R. Vilar, S. Boufi. *Nanofibrillated cellulose from Alfa, Eucalyptus and Pine fibres: Preparation, characteristics and reinforcing potential.* Carbohydrate Polymers. 86, 1198, 2011.

[38] S. Kalia *et al. Cellulose-based bio- and nanocomposites: A review*. International Journal of Polymer Science, London, ID 837875, 35., 2011.

[39] Stylo Urbano. Nanocelulose é um inovador material extraído de plantas que revolucionará a ciência e a tecnologia. Disponível em:< https://abisolo.com.br/2019/12/17 material-extraído-da-celulose-promete-revolucionar-a-ciência-e-a-tecnologia/> Acesso em: 04 de Maio de 2021.
[40] W. T Luu, D. W. Bousfiels, J. Kettle. Application of nano-fibrillated cellulose as apaper

surface treatment for inkjet printing. Paper presented at the PaperCon Conference, 2011.

# **Capítulo 2 – Técnicas Experimentais Empregadas**

Neste capítulo serão descritas as técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda (SPM - Scanning Probe Microscopy) empregadas no trabalho. Inicialmente será apresentado o princípio geral de funcionamento das técnicas de SPM. Em seguida, serão descritos os detalhes operacionais de cada modo de medida utilizado. Também haverá uma breve descrição sobre a técnica de Espectroscopia Raman, empregada para a prova de conceito sobre a utilização de filmes de celulose como suporte mecânico no processo de transferência de grafeno CVD para um substrato arbitrário.

#### 2.1 Microscopia de Varredura por Sonda

A Microscopia de Varredura por Sonda (*Scanning Probe Microscopy* - SPM) reúne um conjunto de técnicas de microscopia que utiliza uma sonda mecânica para detectar algumas grandezas físicas e estudar propriedades das superfícies das amostras. Cada técnica se baseia em um tipo de interação entre a sonda e amostra que é monitorada e permite analisar as propriedades das amostras sob inspeção. Além disso, pode-se obter uma série de informações sobre propriedades intrínsecas, tais como dureza, viscoelasticidade, propriedades magnéticas e elétricas da superfície, com alta resolução espacial. Também é possível utilizar a sonda de SPM como ferramenta de modificação, ou seja, manipular as amostras que podem ser alteradas física ou quimicamente [1].

Todas as técnicas de SPM se baseiam em um mesmo princípio de operação, apesar de apresentarem informações bem diferentes entre si. Uma sonda mecânica interage com a superfície da amostra que se quer investigar. Um *scanner* piezoelétrico movimenta lateralmente a amostra em relação à sonda, descrevendo um padrão de varredura. Um mecanismo de monitoração detecta a variação da interação entre a sonda e amostra, durante a varredura, por meio da mudança de posição do laser em um fotodetector e, esta informação, é passada a um sistema de realimentação que controla a posição vertical da sonda. Um computador controla o processo, movimentando o *scanner*, recebendo e convertendo os dados, para formar a imagem da amostra, como mostrado na figura 1.



Figura 1- Representação esquemática dos componentes de um Microscópio de Varredura por Sonda. Adaptado de [2].

Neste trabalho utilizaremos as técnicas de SPM para caracterizar propriedades mecânicas de dois tipos de celulose: uma celulose nanofibrilar (CNF) caracterizada pela presença de grupos carboxila a qual denominaremos de "nanofibrilas de celulose TEMPO-oxidadas (TOCNF)" e a outra que será chamada de "nanofibra de celulose (CNFs)" [3-4]. Ambos os tipos de celulose foram fornecidos pela Universidade de Maine (EUA) ao Centro de Tecnologia em Nanomateriais (CT-Nano UFMG) e cedidas para este projeto via colaboração [5].

#### 2.2 Microscopia de Força Atômica – AFM

A técnica de AFM (*Atomic Force Microscopy*) se baseia na medida de forças de interação entre a ponta e amostra. Uma sonda, montada sobre a extremidade livre de uma alavanca, que mede entre 100 e 200 μm, varre a superfície da amostra em análise.

À medida que a sonda se desloca na superfície, acontecem variações nas interações entre ela e a amostra. As forças de interação podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo da distância entre a sonda e a amostra, como mostra a figura 2. Em distâncias maiores que 1 $\mu$ m, praticamente não há qualquer interação. Conforme a sonda se aproxima da amostra (d  $\leq$  50nm), forças atrativas passam a atuar entre elas: como forças de van der Waals. Essa força atrativa aumenta ao aproximar sonda e amostra, até que a distância entre elas seja da ordem da separação interatômica (d ~ 0,5 nm). A partir deste ponto, intensas forças eletrostáticas repulsivas entre as nuvens eletrônicas das camadas de valência da sonda e da amostra passam a atuar e a força resultante total passa a ser repulsiva. Nesta região, diz-se que a sonda está em contato físico com a superfície da amostra [1,6-7]. Um modelo utilizando o potencial de Lennard-Jones permite a identificação dos regimes de interação da sonda e a amostra [1-8]. A escolha da utilização de cada modo depende das características da superfície da amostra e das propriedades que se está interessado em analisar.

CAPÍTULO 2 Técnicas experimentais empregadas



Figura 2- Curva esquemática mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas e sua relação com os modos de operação do AFM. (a) Modo Contato *C* (interação repulsiva).
(b) Modo Contato Intermitente *CI* (interação ora atrativa, ora repulsiva). (c) Modo Não-Contato *NC* (interação atrativa). Adaptado de [1].

A obtenção dos dados topográficos em AFM é feita gravando-se pequenas deflexões da alavanca ou variações em sua amplitude de oscilação. O laser, no caso da gravação da deflexão, é alinhado de modo que o feixe emitido pela fonte seja refletido, pela alavanca, no centro de um fotodetector, o qual é dividido em quatro regiões sensíveis. Duas quantidades podem ser medidas conforme indicado na figura 3: (a) deformação da alavanca (Fz) e (c) torção da alavanca (FL). Em (b) e (d) temos o deslocamento do laser (em vermelho) no fotodetector em ambos os casos [8].



Figura 3- Relação entre os tipos de deformação da alavanca: (a) deflexão da alavanca e (c) torção da alavanca.(b) e (d) mudança da posição do laser no fotodetector nos respectivos casos. Adaptado de [8].

#### 2.2.1 Modo Contato

No modo contato a sonda é colocada em contato direto com a superfície e a força (repulsiva) agindo entre os átomos da ponta e da amostra é contrabalanceada pela força elástica produzida pela alavanca defletida. Alavancas utilizadas no modo contato têm constante elástica baixa (de 0,01 N/m a 1,0 N/m), permitindo a obtenção de imagens com altíssima resolução, a

nível atômico, porém o atrito entre a ponta e a amostra pode danificar a superfície, caso ela seja macia, produzindo imagens distorcidas [1-9].

Quando a força de interação sonda-amostra, a ser utilizada como referência pelo sistema de realimentação, é configurada pelo operador do microscópio, o feixe do laser refletido pela alavanca atinge a parte central do fotodetector. Enquanto a sonda varre a superfície, o laser pode ser refletido para a parte superior ou inferior do fotodetector. Em lugares mais altos da superfície, há um aumento da força de interação e uma deflexão da alavanca, tal que a intensidade do feixe do laser é maior na parte superior do fotodetector do que na sua parte inferior. Em lugares mais baixos da superfície, há uma diminuição da força de interação e uma nova deflexão da alavanca, agora sendo a intensidade do laser maior na parte inferior do fotodetector que na parte superior. Nos dois casos, o sistema de realimentação do AFM usará o sinal recebido do fotodetector para determinar o sinal a ser enviado ao scanner, de modo a encolhê-lo ou dilatá-lo, visando manter a força de interação sonda-amostra em seu valor de referência [6-7]. Além da força repulsiva, outras forças são importantes neste modo de operação: as forças capilares que são exercidas por uma fina camada de água, e as forças exercidas pela própria alavanca sobre a amostra. A força exercida pela capilaridade é de caráter fortemente atrativo ( $\sim 10^{-8}$  N). Considerando-se as forcas envolvidas, o valor da forca resultante pode variar de 10<sup>-8</sup> N a 10<sup>-6</sup> N [1].

No caso do modo contato, a força aplicada (F) é calculada multiplicando a deflexão da alavanca (z) pela constante da mola (k)[10]. O modo contato é recomendado para amostras relativamente duras. A alavanca geralmente tem formato triangular, para diminuir as forças laterais de atrito.

#### 2.2.2 Modo Não Contato (NC)

No modo Não-Contato, a distância entre a sonda e a amostra é da ordem de 1 a 10 nm. Esse modo possui a vantagem de não danificar a amostra, pois não há contato físico com a sonda, porém é limitado pela dificuldade em manter um controle rigoroso da distância sondaamostra. A superfície inspecionada deve estar livre de quaisquer contaminações e, por esse motivo, é uma técnica comumente realizada em ultra-alto vácuo[11].

Durante a varredura no modo NC, o sistema de realimentação mantém a distância entre a sonda e a amostra constante em um regime onde a força é atrativa. Diferentemente do modo Contato, onde se monitora a deflexão da sonda, no modo Não-Contato, o sistema monitora a frequência de ressonância ou amplitude de oscilação da alavanca.

A frequência de oscilação da sonda é próxima da frequência de ressonância da alavanca (100 kHz a 400 kHz). Nesse modo de operação utilizam-se sondas com constantes elásticas altas (20 N/m a 100 N/m), feitas geralmente de Si.

O Modo Não-Contato é apropriado para estudar amostras macias e elásticas. Neste modo as forças de interação são muito fracas ( $\sim 10^{-12}$  N) e o sinal medido no fotodetector é pouco intenso o que limita a resolução da imagem.

#### 2.2.3 Modo Contato Intermitente (CI)

O modo Contato Intermitente trabalha com forças de interação atrativas e repulsivas. Trata-se de um modo parecido com o modo não contato, onde ocorre a oscilação sobre a superfície da amostra, porém nele a sonda toca a amostra periodicamente. Esse modo possui vantagens tanto do modo Contato como do modo Não-Contato: como ter altas resoluções (~1 nm) e não danificar a amostra. Como a movimentação é feita com a sonda no ar, a força de atrito entre a sonda e amostra é grandemente reduzida, eliminando os problemas de deformação da amostra presentes no modo Contato. O modo CI monitora a frequência de ressonância ou amplitude de oscilação da sonda de forma análoga ao que é feito no modo NC [8-12].

Nesta técnica, as oscilações forçadas da alavanca são excitadas próximas à frequência de ressonância com amplitudes de 10 - 100 nm. A alavanca é aproximada da superfície de modo que uma pequena oscilação da ponta mantém o contato com a amostra.

Durante a varredura, as mudanças na amplitude de oscilação da alavanca são gravadas. A amplitude da oscilação da sonda é monitorada pelo fotodetector. Uma amplitude pré-definida [1] é mantida constante pelo sistema de realimentação. Quando a sonda oscila, livre da interação com a superfície, ela o faz com uma amplitude tipicamente maior que 20nm. À medida que a sonda se aproxima da superfície, a força de interação sonda e amostra leva à redução da amplitude da oscilação [1].

À medida que a amostra é varrida pela sonda, a amplitude da oscilação varia de acordo com as características morfológicas da superfície. Se a força de interação entre a sonda e amostra diminui, a amplitude da oscilação aumenta e vice-versa. Em cada local da amostra a amplitude de oscilação da sonda é informada ao sistema de realimentação, que encolhe ou dilata o *scanner* de modo a reconstituir a amplitude de referência para a oscilação, gerando a topografia da amostra [12].

#### 2.3 Espectroscopia de Força

Utilizando o AFM é possível estudar, detalhadamente, características da força de interação local entre a sonda e a amostra. A espectroscopia de força é uma técnica de SPM que se difere das demais por oferecer informações sobre um ponto específico da amostra, sem fazer uma varredura: são adquiridas informações em intervalos de força pré-estabelecidos [12].

A alavanca é deslocada pelo posicionador piezoelétrico, afastando-se (retração do *piezo*) ou aproximando-se (extensão do *piezo*) da amostra, de forma que a deflexão é medida pelo fotodetector. O resultado é uma curva que mede a deformação da alavanca  $\Delta Z$  (e consequentemente a força de interação, F) em função da distância sonda e amostra. Uma curva típica é mostrada esquematicamente na figura 4. Com ela, podemos obter informações sobre a adesão, elasticidade, caráter hidrofílico ou hidrofóbico da amostra, entre outras características.



Figura 4- (a) Representação da deflexão da alavanca  $\Delta Z$  (proporcional à força aplicada F) em função da distância sonda amostra, z. Azul: aproximando, Vermelho: afastando da amostra. (b) Camada de contaminação existente na superfície da amostra que provoca a diferença (z<sub>2</sub>-z<sub>1</sub>) em (a). Adaptado de [12].

Na figura 4(a) temos uma indicação dos passos envolvidos no processo de Espectroscopia de Força. De **A** a **B** não acontece interação entre a sonda e amostra, logo não há deflexão. Em **B** a derivada da força atrativa em relação a z é maior que k (constante elástica da alavanca), fazendo com que a sonda entre em contato brusco com a amostra. De **C** a **D** a sonda entra em contato com a amostra. O piezo aproxima-se, apertando a sonda contra a amostra, fazendo a alavanca defletir. O ponto **D** é pré-definido pelo operador, indicando até onde se deve abaixar a sonda. Neste ponto, tem-se a maior força aplicada no processo. De **D** a **E** ocorre o afastamento do piezo. Por causa da força de adesão entre a sonda e amostra, em **E** ocorre a deflexão negativa, essa força de adesão prende a sonda. Em geral, essas forças de adesão estão relacionadas com a camada de contaminação da superfície. Em **F** não há mais deflexão e a sonda não está mais em contato com a amostra.

A força total entre a sonda e amostra é dada pela força elástica  $F_s$  aplicada pela sonda somada à força de adesão  $F_a$ :

$$\vec{F} = \vec{F}_s + \vec{F}_a \tag{1}$$

A força aplicada pela sonda sobre a amostra pode ser obtida através da seguinte equação:  $F_s = k.s.\Delta V$ , (2)

onde k é a constante de mola da alavanca, s é um fator de conversão do conjunto alavanca mais fotodetector (medida em nm/V) e  $\Delta V$  é a deflexão da alavanca medida em volts. Geralmente, a sensibilidade (ou fator de conversão) é determinada pela inclinação da reta **DC** ou **DE** na Figura 4(a).

A força de adesão é dada por:

$$F_a = k \Delta x \,, \tag{3}$$

onde  $\Delta x$  é a distância  $z_2$ - $z_1$  da figura 4(a).

É também possível fazer um mapa de força de uma amostra, onde em cada ponto da imagem uma curva de força é adquirida. Dessa forma, pode-se mapear adesão, elasticidade, entre outras propriedades ao longo da superfície da amostra [1].

#### 2.4 Microscopia de Força Elétrica (EFM)

O sistema de medida na Microscopia de Força Elétrica (*Eletric Force Microscopy*-EFM) consiste em uma sonda e uma alavanca com uma cobertura condutora. A amostra deve estar em um substrato também condutor.

A técnica é conhecida como técnica de duas passagens: na primeira varredura, a alavanca oscila excitada por um *piezo*-vibrador com a frequência natural  $\omega_0$  e uma imagem topográfica de AFM é gravada no modo Contato Intermitente. A sonda é então levantada a uma altura h (>20 nm), uma diferença de potencial é aplicada entre a ponta e a amostra. A varredura é repetida, medindo a interação elétrica entre elas. A figura 5 mostra uma representação esquemática do sistema de medida [1].



Figura 5- Representação esquemática do funcionamento da técnica de EFM. Adaptado de[8].

A equação fundamental para a variação de frequência de oscilação de uma alavanca, oscilando sob a ação de uma força variável, é dada por [8]:

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2k}\frac{\partial F}{\partial z} \tag{1}$$

onde  $\omega_0$  é a frequência natural de oscilação da alavanca, k sua constante elástica e  $\partial F/\partial z$  o gradiente de força elétrica na direção de oscilação da alavanca.

#### 2.5 Microscopia Peak Force - QNM

A técnica de *Peak Force* pertence à família do AFM. Este modo de operação consiste na varredura da superfície da amostra aplicando uma força variável em um curto período. A frequência de oscilação da sonda é baixa, variando entre 1kHz e 2kHz. Diferente do modo Contato Intermitente, o modo *Peak Force* controla a força máxima aplicada na amostra [13]. Cada vez que a ponta da alavanca toca na superfície da amostra é capturada uma curva de força.

Na figura 6 (a) é mostrado um gráfico da força de interação entre a ponta e a superfície da amostra. No ponto A temos uma distância mínima acima da amostra onde há pouca ou nenhuma força sobre a ponta. No ponto B o *piezo* empurra a alavanca até tocar a superfície da amostra e atingir o ponto de força máxima (C - pico de força). Nesse ponto é feita a medida topográfica. Depois de atingir a força máxima, o *piezo* afasta a sonda da superfície (D). Por fim, no ponto E praticamente não há força entre a ponta e a amostra [14].



**Figura 6-** (a) Um ciclo da curva de força no modo *Peak Force Tapping*. (b) Medidas quantitativas como a topografía, deformação, dissipação e adesão que podem ser obtidas a partir dela. Adaptado da referência [14].

Neste modo de operação é possível mapear mais de uma propriedade física em uma única passagem como a topografia, deformação, dissipação e adesão como pode ser observado na parte (b) da figura 6 [14-15].

#### 2.6 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman é uma técnica de grande importância por ser um instrumento eficaz na caracterização de materiais. Essa técnica consiste no espalhamento inelástico da luz [16] e contribui nos estudos das cadeias lineares de carbono por ser sensível a vibrações carbono-carbono [17]. A figura 7 mostra um espectro Raman típico de amostras de grafeno onde os principais picos observados pela técnica são as bandas G, G' e D.



**Figura 7-** (a) Espectro Raman de uma amostra de grafeno monocamada livre de defeitos. (b) espectro Raman de uma amostra de grafeno com defeitos. (c) as alterações na banda G' com o aumento do número de camadas de grafeno. Adaptado de [18].

A banda G é relativa a vibrações dos átomos de carbono no plano e pode ser medida em torno de 1580 cm<sup>-1</sup>. Note que para uma monocamada livre de defeitos, são essas as bandas presentes, conforme pode ser observado na figura 7(a). A banda G' é um pico intenso entre 2500 cm<sup>-1</sup> a 2800 cm<sup>-1</sup> e pode identificar o número de camadas de grafeno empilhadas conforme está representado na figura 7(c), o aspecto do pico vai se alterando com a variação do número de camadas[18]. Já a banda D é um pico em torno de 1350 cm<sup>-1</sup> que identifica a presença de defeitos na estrutura, essas bandas podem ser observadas na figura 7 (b), para o caso de um grafeno defeituoso[19].

Em relação à Espectroscopia Raman, esta técnica terá um papel crucial no estudo de transferência de grafeno CVD para um substrato arbitrário, utilizando filmes de nanocelulose como suporte mecânico ao grafeno[18].

#### 2.7 Referências:

[1] A. P.M. Barboza, *Propriedades eletromecânicas de nanoestruturas por Microscopia de Varredura por Sonda*, Tese de Doutorado, UFMG (2012)

[2] P. S. P. Herrmann *et al.*, *Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros*, *Polímeros*, 7, 51, 1997.

[3] L. H. C. Mattoso, E. S. Medeiros, D. A. Baker, J. Avloni, D. F. Wood, W. J. Orts. *Electrically Conductive Nanocomposites Made from Cellulose Nanofibrils and Polyaniline. Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9, 2917, 2009

[4] T. Zuwu, L. Wenyan, L. Xinxing, X. He, M. Qingxian, H. Liulian, C. Lihui, W. Hui. *TEMPO-Oxidized Cellulose with High Degree of Oxidation. Polymers* 9, 3, 2017.

[5] Universidade de Maine – The Process Development Center https://umaine.edu/pdc/nanocellulos

[6] G. N. Fontes. *Estudo de propriedades estruturais e térmicas de bicamadas de OPA*. Universidade Federal de Minas Gerais - Dissertação de Mestrado, 2002.

[7] M. C. Prado. *Utilização de ácidos fosfônicos para decoração e crescimentode nanomateriais*. Universidade Federal de Minas Gerais - Tese de Doutorado, 2013.

[8] V L. Mironov, Fundamentals of Scanning Probe Microscopy (2004).

[9] E. P. Pinto, G. Quaresma, H. Duarte, F. Filho, *O Microscópio de Força Atômica ( AFM ): importante ferramenta no estudo da morfologia de superfícies na escala nanométrica, Estação Científica (UNIFAP)*, 3, 41, 2013.

[10] E.F. Chinaglia, "*Caracterização nanoestrutural de filmes finos do grupo IV-B depositados por sputtering magnetron*" Tese de Doutorado, USP, 2002.

[11] B. R. A. Neves, J. M. C. Vilela, M. S. Andrade, *Microscopia de Varredura por Sonda Mecânica: uma introdução*, *Cerâmica*, 44, 212, 1998.

[12] D. A. Bonnell, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, *Wiley-VCH New York EUA*, 2001.

[13] M. Sabadi et al. *Structural and Nanomechanical Properties of Paperboard Coatings Studied by Peak Force Tapping Atomic Force Microscopy*. ACS applied materials and interfaces, 4, 10, 5534, 2012.

[14] B. Foster. *New Atomic Force Microscopy(AFM) Approaches Life Sciences Gently, Quantitatively, and Correctively. American laboratory* 44, 4, 24, 2012.

[15] K. A. S. Araújo. Estudo de propriedades ópticas de filmes finos de polímeros conjugados e bicamada polimérica; Universidade Federal de Minas Gerais – Dissertação de Mestrado, 2013.

 [16] L. M. Guimaraes. Perfis de espalhamento Raman ressonante em estruturas unidimensionais de carbono: cadeias lineares e nanotubos quiralmente enriquecidos.
 Universidade Federal de Minas Gerais – Dissertação de Mestrado (2013).

[17] W. Q. Neves. *Espectroscopia Raman ressonante em cadeias de carbono e de enxofre.* (2018).

[18] I. S. Almeida. *Estudo das propriedades elétricas e conformacionais do grafeno na presença de gases, nanopartículas e líquidos*. Universidade Federal de Minas Gerais – Tese de Doutorado (2013).

[19] A. C. Gadelha. *Elementos de espectroscopia Raman em grafeno*. Universidade Federal do Ceará– Trabalho de Conclusão de Curso (2013).

## Capítulo 3

# Investigação de nanocelulose microfibrilada por SPM

A seguir serão apresentados os resultados envolvendo processos de deposição e preparação das amostras. As análises de caracterização morfológica foram realizadas utilizando as técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda.
### 3.1 - Detalhes Experimentais

Dois diferentes tipos de celulose foram estudados neste trabalho: *nanofibras (*CNF) *e nanofibrilas TEMPO-oxidadas (TOCNF)*. As nanoceluloses foram produzidas no Centro de Desenvolvimento de Processos da Universidade de Maine (EUA) e obtidas em colaboração com o Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno da Universidade Federal de Minas Gerais (CT Nano/UFMG).

As CNFs têm uma estrutura micrométrica (estrutura mais grossa). A solução tem aspecto de um gel aquoso branco e o comprimento dos feixes pode chegar a centenas de micrometros. Já as TOCNF têm aspecto de um líquido viscoso transparente a opaco. As fibrilas têm diâmetro nanométrico e são mais finos que as fibras e possui grupos carboxila devido ao reagente 2,2,6,6 – tetrametilpiperidino-1-oxilo (TEMPO). As principais características das nanoceluloses fornecidas estão organizadas na tabela abaixo:

Característica	Especificação		
	NANOFIBRAS DE CELULOSE (CNF)	NANOFIBRILAS TEMPO- OXIDADAS (TOCNF)	
Aparência	Branca, sem odor	Líquido viscoso transparente, sem odor	
% em peso celulose	3.0 w% - se em gel aquoso	0,1 - 5 w% em água	
	98 w/% - se em pó		
Dimensão nominal	Diâmetro de 50 nm e comprimento da ordem de centenas de micrometros	Diâmetro de 10-100 nm	
Propriedade de superfície	Hidrofílicas; área superficial (BET) de 31-33 m <sup>2</sup> /g		
Densidade	1,0 g/cm <sup>3</sup> - Se em gel aquoso	1,0 g/cm <sup>3</sup>	
	$1,5 \text{ g/cm}^3 - \text{Se em pó}$		

Tabela 1: Características das celuloses nanofibras (CNF) e celulose nanofibrilas TEMPO- Oxidados (TOCNF) [1].

A figura 1 mostra os aspectos das celuloses com as quais trabalhamos em seus estados originais de armazenamento. A diferença no aspecto dos dois tipos de celulose deve-se a um processo de desintegração mecânica que faz com que a celulose TEMPO-oxidada seja convertida em uma dispersão transparente e viscosa [2].

#### CAPÍTULO 3 Investigação de Nanocelulose Microfibrilada por SPM



**Figura 1:** (a) Celulose nanofibras (CNF) e (b) Celulose nanofibrilas Tempo – Oxidadas (TOCNF). Esse é o aspecto original das soluções cedidas para este trabalho.

As nanofibras (CNF) foram dispersas em água com o dispositivo Ultra Turrax a 100.000 rpm por 10 minutos e passaram por um filtro de 100µm no CT Nano/UFMG. O Ultra Turrax é um homogeneizador mecânico do tipo rotor-estator que possui um sistema de cisalhamento capaz de produzir um fluxo turbulento e uma faixa de velocidades de 3000 a 25000 rpm [3].

### 3.1.1 – Preparação das amostras pelo método spin coating

Foram preparados diferentes tipos de amostras usando a solução de nanofibras (CNF) e nanofibrilas TEMPO-oxidados (TOCNF). As amostras foram produzidas pelo processo de *spin coating*, *spray coating e drop casting* [4-5].

Para este capítulo o processo de deposição utilizado foi o *spin coating*, que consiste em depositar gotas da solução sobre um substrato que é acelerado até uma determinada velocidade de rotação desejada, como mostra a figura 2. Devido à rotação, a solução flui radialmente e seu excesso é ejetado para fora do substrato [6].



Figura 2 – Representação esquemática do método de deposição *spin coating* das soluções de celulose nas amostras. Adaptado de [6].

#### CAPÍTULO 3 Investigação de Nanocelulose Microfibrilada por SPM

Uma vez preparadas, as amostras foram analisadas utilizando Microscopia de Força Atômica (AFM). As análises de AFM para a caracterização morfológica das fibras foram realizadas em um microscópio de força atômica (Modelo Park XE7 da Park Systems) localizado no NanoLab da Escola de Minas da UFOP e coordenado pelo prof. Fernando Gabriel. As medidas de AFM foram adquiridas no modo contato intermitente, utilizando sondas de silício, com frequência de ressonância em torno de 250 kHz. Já as análises de deformação das fibras foram feitas no SPM MultiModeV da Bruker, localizado no Laboratório de Nanoscopia, coordenado pelo professor Bernardo Neves, do Departamento de Física da UFMG. Foram utilizadas sondas de silício com frequência de 70 kHz (*PPPFM- Nanosensors*). Para essas medidas de deformação, utilizou-se o modo de varredura *Peak Force QNM* [7].

### 3.2 – Análise morfológica preliminar das amostras

A fim de definir o melhor tipo de amostra, visando uma análise de fibras mais isoladas, foram investigados os tipos de substratos, a influência do solvente e a variação da velocidade de rotação para entender melhor as características das amostras.

### 3.2.1 - Influência do substrato no processo de deposição das fibras

Para a deposição das soluções foram utilizados substratos de silício cobertos por uma camada de óxido de silício, o substrato de mica e o grafite (HOPG). A deposição da solução foi feita em uma rotação de 2400 rpm nos substratos previamente limpos até o excesso ser ejetado para fora do substrato. Para os substratos mica e grafite foi utilizado o método da clivagem com fita adesiva[8]. Para o substrato silício foi feita a limpeza em banho ultrassônico utilizando, individualmente, a acetona, álcool isopropílico e a água deionizada, por 5min e secando utilizando nitrogênio gasoso imediatamente em seguida.

Na figura 5, são mostradas imagens de AFM que, aparentemente, mostram que a dispersão das fibras de celulose foi melhor no substrato mica e grafite [9] comparadas com o silício. Isso porque é possível ver, nesses dois substratos, a presença de fibras mais isoladas. Não foram feitas análises estatísticas conclusivas sobre o melhor substrato para obtenção de fibras isoladas. Observou-se que em substratos hidrofílicos as fibras parecem se dispersar melhor [10].

CAPÍTULO 3 Investigação de Nanocelulose Microfibrilada por SPM



Figura 5 – Imagens de AFM da nanofibras (CNF) sobre: (a) silicio, (b) mica e (c) grafite.

### 3.2.2 - Influência do solvente no processo de deposição das fibras

Foram analisados solventes polares e apolares na dissolução das *nanofibras (*CNF). Os testes foram feitos sobre o substrato mica em uma rotação de 2400 rpm. As CNFs foram testadas pura (solução original de armazenamento), com o solvente água, etanol e o tolueno. As soluções foram feitas com proporção 1:1.

Na análise inicial por microscopia ótica as imagens não apresentaram diferenças consideráveis, apenas aglomerados em excesso como mostrado na figura 6. Uma amostra "ótima" teria uma distribuição uniforme sobre o substrato.



Figura 6 – Imagens de Microscópia ótico das nanofibras (CNF) (a) pura, (b) em água DI, (c) em etanol e (d) em tolueno.

Por se tratar de um solvente apolar, notou-se, experimentalmente, que a celulose é imiscível em tolueno. Já para solventes polares ocorre uma melhor dispersão, possivelmente, devido à forte interação entre os grupos hidroxilas das nanoceluloses e as moléculas do

solvente[11]. Podemos observar que as imagens de AFM da figura 7 mostram que a dispersão das fibras é melhor (observação de fibras mais isoladas) em solventes polares.



**Figura 7** – Efeito do solvente na deposição das fibras: Substrato: mica. Imagens AFM da nanofibras (CNF) em água DI (a), etanol (b) pura (c) e tolueno(d).

# 3.2.3- Influência da velocidade no processo de deposição das fibras

A CNF passou pelo processo de deposição sobre a mica variando a rotação do *spinner*. As rotações usadas foram de: 585 rpm, 1286 rpm, 1737 rpm e 2579 rpm.



**Figura 8** – Imagens AFM da nanofibras (CNF) variando a velocidade de rotação utilizando o método de *spin coating. Substrato:* mica. Concentração: em 1% em peso de CNF. As velocidades estão indicadas em cada imagem.

### CAPÍTULO 3 Investigação de Nanocelulose Microfibrilada por SPM

Aparentemente as fibras parecem mais isoladas na velocidade de rotação de 585 rpm utilizada. Mais testes precisarão ser feitos para verificar a veracidade dessa conclusão preliminar.

### 3.3- Efeito da umidade na fibra de celulose

Outro aspecto bastante discutido na literatura diz respeito à influência da umidade na integridade e morfologia das fibras[12]. Pensando nisso, foram preparados filmes depositando a solução pura (original) de cada amostra CNF em mica. A amostra foi deixada dentro de um ambiente com alta umidade por 48h. Isso foi feito utilizando uma placa de petri, dentro da qual foi colocado uma folha de papel toalha molhada. O resultado de microscopia ótica antes e após o efeito da umidade está mostrado na figura 9.



**Figura 9** – Imagens de microscopia ótica (MO) das nanofibras (CNF) antes (a) e depois (b) da exposição a alta umidade. Nenhuma diferença considerável foi observada nessa medida.

As imagens de microscopia ótica não revelaram diferenças consideráveis na região observada. Uma observação mais cuidadosa foi feita utilizando medidas de AFM da mesma região antes e depois da exposição à umidade.

Notou-se que a nanocelulose tende a aumentar o diâmetro por absorção de água na parte hidrofílica de sua estrutura. Foi possível observar, nas imagens de AFM da figura 10 que a largura de algumas fibras sofreu aumento após essa exposição a alta umidade[13]. O inchaço das fibras de celulose é causado como resultado da diferença de concentração de íons móveis entre o interior da celulose e da solução externa[14].

Ao medir diferentes fibras de celulose de uma mesma região da amostra observou-se que a exposição a umidade alta levou a um aumento do diâmetro das fibras como mostrado no gráfico da figura 10 onde 5 diferentes fibras foram analisadas.

CAPÍTULO 3 Investigação de Nanocelulose Microfibrilada por SPM



**Figura 10-** Efeito da umidade no diâmetro de fibras CNF depositadas em mica. Esferas vermelhas, antes da exposição, esferas azuis: depois da exposição à alta umidade. O tempo de exposição foi de 48h.

Este resultado é bastante interessante e nos mostra que, dependendo do meio ao qual a celulose é exposta, pode haver alteração de sua morfologia. No contexto de sensores de umidade ou líquidos, por exemplo, esse efeito poderia utilizado para verificar algum tipo de alteração elétrica de um dispositivo a base de um compósito envolvendo esta nanocelulose.

### 3.4– Conclusões do Capítulo 3

Neste capítulo mostramos os estudos das nanofibras (CNFs) onde foi observado a morfologia e interação da nanocelulose em diferentes solventes, velocidade de rotação da amostra durante a deposição, tipo de substrato e a influência da alta umidade sobre as fibras de celulose. As CNFs tiveram uma melhor interação com o substrato mica e grafite e uma menor interação com o silício. A nanocelulose é anfifílica, ou seja, possui caráter hidrofílico e hidrofóbico, o que pode explicar esse tipo de comportamento. Novos testes precisam ser feitos para uma análise mais sistemática desse resultado. Um estudo envolvendo uma análise química de como essas interações fibras-substrato ocorrem na escala nanométrica pode ser interessante. Além disso as nanofibras apresentaram uma melhor dispersão para solventes polares.

Testes da influência da velocidade no processo de deposição das fibras de celulose, pelo método de *spin coanting*, mostraram que, aparentemente, para menor velocidade de rotação as fibras se depositam de maneira mais isolada sobre o substrato. Esse resultado é bastante interessante para o estudo da deformação de fibras individuais.

Outro experimento testado foi o efeito da alta umidade sobre as fibras de celulose e observou-se que o tempo de exposição das fibras em um ambiente rico em água promove um alargamento das mesmas. Novos experimentos precisam ser realizados para confirmação desses resultados. Tal estudo é importante, por exemplo, para aplicações que utilizam a celulose em

filtros já que o aumento do diâmetro das fibras implica em uma redução do tamanho do poro do filtro e, portanto, de sua capacidade de retenção de partículas de um dado tamanho[15-16].

### 3.5 - Referências

[1] Universidade de Maine – The Process Development Center https://umaine.edu/pdc/nanocellulose.

[2] A. Isogai, T. Saito, H. Fukuzumi, *TEMPO-oxidized cellulose nanofibers*, *Nanoscale*, 3, 71, 85, 2011.

[3] P. M Ambrogi, et al. *Monitoramento do processo de polimerização em miniemulsão de estireno com iniciador hidrossolúvel,* Universidade de São Paulo, Tese de Doutorado, 2015.

[4] R. G. Larson, T. Rehg. Spin coating. Springer, Dordrecht, 709, 1997.

[5] U. Hashim, M. A Farehanim, N. Azizah, S. Norhafiezah, M.F. Fatin, A. Rahim Ruslinda,
R. M. Ayub. *Comparison of drop casting vs. spray pyrolysis MWCNTs technique for surface modification based interdigitated electrode*. 2nd International Conference on Biomedical Engineering (ICoBE), 15431475, 2015.

[6] D. B. Hall, P. Underhill, J. M. Torkelson, *Spin coating of thin and ultrathin polymer films*, Polymer Engineering & Science, 38, 2039, 1998.

[7] B. Pittenger, N. Erina, C. Su. Mapeamento quantitativo de propriedades mecânicas em nanoescala com PeakForce QNM. Nota de aplicação Veeco Instruments Inc1, 2010.

[8] P. Frantz, M. Salmeron. *Preparation of mica surfaces for better resolution and cleaning of surface forces apparatus. Tribology Letters* 5, 151,1998.

[9] H. Yang, S. Y. Fung, M. Pritzker, P. Chen, *Modification of hydrophilic and hydrophobic surfaced using an ionic-complementary peptide*, *PLoS One*, 2, 2007.

[10] B. Medronho, B. Lindman. Breve visão geral das interações e mecanismos de dissolução
 / regeneração da celulose. Advances in colloid and interface science, 222, 502, 2015.

[11] Y. Chu, et al. Propriedades de dispersão da nanocelulose: uma revisão. Carbohydrate Polymers ,2020.

[12] A. Espert, F. Vilaplana, S. Karlsson. *Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties. Composites Part A: Applied science and manufacturing* 35, 11, 2004.

[13] A.Walther *et al. Best Practice for Reporting Wet Mechanical Properties of Nanocellulose-Based Materials.* Biomacromolecules, 21, 6, 2536, 2020. [14] J. Grignon, A. M. Scallan. Efeito do pH e dos sais neutros sobre o inchaço dos géis de celulose. Journal of Applied Polymer Science 25, 12,1980.

[15] A. Dufresne. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. Materials today, 16, 220, 2013.

[16] G. Metreveli, *et al. A size-exclusion nanocellulose filter paper for virus removal. Advanced healthcare materials.* 3, 10, 1546, 2014.

# Capítulo 4 Estudo da deformação mecânica das fibras de celulose por SPM

Neste capítulo serão descritos os detalhes e os resultados experimentais das análises sobre a deformação das fibras de celulose utilizando a ponta do SPM. As medidas foram analisadas na tentativa de entender o processo de deformação das fibras buscando um modelo capaz de descrever um comportamento observado experimentalmente.

### 4.1- Estudo de deformação das fibras de celulose

Na busca da compreensão das propriedades das nanofibras de celulose, diversos estudos foram (e têm sido) realizados em nanoescala, utilizando a Microscopia de Força Atômica (AFM) para obter a caracterização mecânica desses nanomateriais. O conhecimento das propriedades mecânicas das fibras de celulose é importante para contribuir na avaliação da degradação das fibrilas e para tentar compreender o seu potencial de aplicações, por exemplo como material de reforço [1].

Na literatura, trabalhos mostram que o AFM é uma ferramenta eficiente para determinar o comportamento da deformação da celulose utilizando, principalmente, três métodos de abordagem:

- Teste de tração o qual se baseia na extensão das fibrilas em direções opostas com uma taxa controlada durante o monitoramento da força usando a ponta para aplicação de carga [2].
- O método de deformação de três pontos: feito com a deposição das fibras em um substrato duro com ranhuras, onde as fibras ficam suspensas sobre essas ranhuras e são medidas com a ponta do AFM em três pontos diferentes [1-3].
- iii) O método de nanoindentação onde a amostra é depositada em um substrato plano e uma força F é aplicada na sonda em contato com a superfície da amostra [4-5].

Cheng e colaboradores fizeram um estudo das fibras de celulose de Lyocell (regenerada), farinha de celulose pura (TC40) e a microfibrilada comercial (MFC) [1]. As fibras estudadas passaram por tratamentos mecânicos para o isolamento das mesmas. Os autores verificaram, através do método de *flexão de três pontos*, o módulo de Young de acordo com o diâmetro da fibra. Para as fibras de Lyocell, com diâmetro entre 150nm e 180 nm, foi avaliado um módulo de Young de cerca de (98  $\pm$  6) GPa e, para fibras com o diâmetro acima de 180 nm, ocorreu uma drástica diminuição do módulo de Young como mostra na Tabela 1.

Grupo	Diâmetro (± 2nm)	Deflexão (nm)	Módulo Elástico (GPa)
1	156	$35.9 \pm 4.3$	$105.2 \pm 12.5$
2	172	$31.9\pm4.2$	$91.2 \pm 18.3$
3	236	$34.7\pm3.8$	25.7 ± 2.8
4	272	$38.6\pm5.7$	$14.1 \pm 2.3$

Tabela 1 - Diâmetros, deflexões e módulos de fibrilas de Lyocell. Adaptado de [1].

#### CAPÍTULO 4 Estudo da deformação mecânica das fibras de celulose por SPM

Estudos feitos com fibras de celulose bacteriana, utilizando a técnica de espectroscopia de força e o método de flexão de três pontos, mostram que é possível determinar o módulo de elasticidade dessas fibras. Curvas de forças são mostradas na figura 1 para uma posição no susbtrado rígido (figura 1(a)) e sobre o centro de uma fibra suspensa (figura 1(b)). A coincidência das curvas continua (aproximação) e tracejada (retração) revela que as fibras de celulose têm comportamento elástico. Guhados e coloboradores[6] estenderam essa técnica de flexão de três pontos, modelando a medida de deflexão em vários pontos ao longo do comprimento da fibrila suspensa e obtiveram resultados mais precisos. O módulo de Young encontrado para este estudo foi de  $(78 \pm 17)$  GPa para o diâmetro entre 35 nm e 90 nm. Este valor é maior do que obtidos para medidas em celulose bacteriana preparadas em cultura (E= 28,36Gpa) [7]. Segundo os autores essas discrepâncias são devidas às diferenças no estado fisico das amostras. Os autores não observaram variação significativa no módulo de Young em relação ao diâmetro da fibra. Segundo eles o módulo de Young encontrado está na faixa 74,6 GPa, e prevêem que as regiões cristalinas estão alinhadas em arranjos paralelos[8].



Figura 1- Curvas de força obtidas em (a) o substrato puro e (b) próximo ao meio de uma fibra de celulose bacteriana suspensa. Adaptado de [6].

Iwamoto e colaboradores [3], fizeram medidas do módulo de elasticidade de fibras de celulose única de Tunicado (*Halocynthia papillosa*) das microfibrilas. Nesse estudo, as amostras foram depositadas em um wafer projetado de silício com ranhuras de 227 nm de largura e foi aplicado o teste de flexão de 3 pontos para determinar o módulo de elasticidade. As amostras passaram pelo processo de oxidação da celulose com radical 2,2,6,6-tetrametilpipeno-1-oxil (TEMPO) e por hidrólise ácida. Os valores do módulo de Young adquiridos nesse estudo foram de 145,2 GPa e 150,7 GPa, respectivamente. A figura 2 mostra o histograma com os valores dos módulos de elasticidade preparadas por TEMPO e hidrólise ácida e a diferença dos valores médios dos módulos de elasticidade não foram significativas .



**Figura 2-** Módulos elásticos das microfibrilas preparadas por (a) oxidação com solvente TEMPO e (b) hidrólise ácida de celulose de Tunicado. O valor médio de E é de 145,2 GPa para a celulose oxidada com solvente TEMPO e 150,4 GPa para as fibras que passaram pelo processo de hidrólise ácida. Adaptado de [3].

Para Cheng e colaboradores [9], os estudos para determinar o módulo de Young para as fibras de Lyocell utilizando AFM mostraram 93 GPa. Foram feitos experimentos em fibrilas suspensas. O aparato experimental está, esquematicamente, mostrado na figura 3.



**Figura 3-** Representação equemática do método de medida utilizado por Cheg e colaboradores.Os três pontos utilizados para realização do processo de deformação utilizando a ponta do AFM Adaptado de [9].

Os testes de extensão do *piezo* em diferentes posições para pontas, com baixa e alta constante da mola, são mostradas nas figuras 4 e 5, respectivamente. Para os autores, os testes mostraram que, para forças menores que 10nN, não houve diferença significativa nas extensões do *piezo*, o que significa que não aconteceu a penetração das fibrilas de celulose e não houve curvatura nas ranhuras. Já para forças maiores, 200nN aconteceu uma diferença significativa entre as extensões do piezo nas três posições como mostrado na figura 5. Isso significa que a ponta penetrou na fibrila. Segundo os autores, a deflexão das fibras de celulose em cima das ranhuras foi de cerca de 20 nm. O valor do módulo de Young foi de 11-13GPa, muito mais alto do que os observados para as fibras de Lyocell testadas por nanoindentação [10]. Os autores

explicam que, as fibrilas menores, possivelmente com menos defeitos, apresentam uma maior rigidez.



**Figura 4** - Extensão do cantilever do Z-Scanner para diferentes posições de teste para ponta com baixa constante da mola. Adaptado de [9].



**Figura 5-** Extensão cantilever do Z-Scanner para diferentes posições de teste para ponta com alta constante da mola. Adaptado de [9].

Yildirim e colaboradores [4] fizeram medidas de nanoindentação para determinar o módulo de Young da nanofibrilas de celulose (CNF). O comportamento da CNF sob compressão foi avaliado por diferentes modelos. Os resultados mostraram que, a abordagem que leva em consideração as imperfeições da fibra, pode ser mais precisa [11].

Outro mecanismo de estudo que está sendo de grande importância para compreender o comportamento da celulose é exatamente o que envolve defeitos das fibras. Ciesielski e colaboradores[12] fizeram um estudo sobre o comportamento mecânico das nanofibrilas de celulose mostrando que, defeitos moleculares podem ser induzidos quando as fibrilas são submetidas a testes de deformação. A manipulação foi feita em nanofibrilas isoladas por Microscopia de Força Atômica como mostrado na figura 6. As linhas sobre as letras de cada figura foram utilizadas para identificar a etapa de manipulação de cada fibra.

CAPÍTULO 4 Estudo da deformação mecânica das fibras de celulose por SPM



**Figura 6** - Indução mecânica de defeitos por nanomanipulação direta. (A - D') Imagens AFM de celulose nanofibrilas antes e depois de uma série de manipulações. (O *inset* mostra o perfil da fibra antes e depois da manipulação com a ponta. Adaptado de [12].

Conforme foi discutido, a literatura mostra que não há um consenso quanto aos valores de módulo de Young para fibras de celulose pois existe uma considerável variação dos mesmos. Nesse sentido, nas próximas seções apresentaremos resultados que apontam para a tentativa de um modelo universal para a análise da deformação de fibras de celulose, utilizando técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda.

# 4.2- Preparação das amostras utilizando o método drop casting

As nanofibras (CNF) foram depositadas no substrato de silício com 300 nm óxido, pelo método *drop casting* que consiste em pingar uma gota da solução desejada no substrato, e secar após um tempo, utilizando um jato de nitrogênio gasoso, como mostrado esquematicamente na figura 7 [13]. Foram utilizadas alavancas de silício, com constante elástica nominal k variando de 2 a 5 N/m, e as medidas foram feitas utilizando o modo *Peak Force QNM* [14]. As fibras foram submetidas a compressão radial utilizando a ponta.



**Figura 7**– Representação esquemática do método *drop casting* de deposição das soluções de celulose nas amostras [13].

### 4.3- Procedimento de deformação das nanofibras (CNF)

A figura 8 mostra os parâmetros relevantes para o processo de compressão das fibras: o diâmetro (d) da CNF, o raio (R) da ponta de AFM a força compressiva (F) e a altura (h<sub>0</sub>) de cada nanofibra. Para forças relativamente pequenas as nanofibras não sofrem deformação, ou seja, a altura será a mesma do diâmetro da nanocelulose (h<sub>0</sub> =d) como mostra a figura 8 (a). A medida que a força aumenta, as nanofibras são comprimidas pela sonda (h< d) como é mostrado na figura 8(b) [15].



Figura 8- Representação esquemática mostrando os parâmetros relevantes para o processo de deformação radial das fibras. Em forças baixas, o diâmetro d da fibra é sua altura  $h_o$ . A medida que a força aumenta, o diâmetro diminui, h.

Durante a aquisição das imagens, o eixo longitudinal da fibra de celulose é mantido perpendicular ao eixo rápido de varredura (direção horizontal) enquanto o eixo lento (direção vertical) é desabilitado, ou seja, medimos a mesma região da fibra durante toda a imagem. Simultaneamente, a compressão é alterada, variando a força normal (ponta-celulose) em intervalos pré-definidos da seguinte maneira: contamos um determinado número de linhas na imagem para cada regime de força então, a amostra é submetida, intencionalmente, a um deslocamento lateral que facilitará a posterior identificação do ponto onde houve a variação de força. O procedimento é repetido até que a fibra tenha sido submetida a diferentes regimes de compressão. A figura 9 mostra uma representação do processo de aquisição da imagem em uma varredura convencional e uma varredura com o eixo lento desabilitado.



**Figura 9** – Representação esquemática de uma varredura convencional em um SPM (a) e em uma varredura com eixo lento desabilitado (b).

A figura 10(a), mostra uma imagem de AFM de uma fibra de CNF que passou pelo processo de deformação radial. A medida é feita no mesmo lugar, como explicado anteriormente. De cima para baixo na imagem mostrada em (a) a força variou de 10 a 180nN. Para uma dada força, aplicada pela ponta, é medida uma altura aparente (h). Assim, a altura é medida em relação à força compressiva feita pela sonda de AFM. O gráfico mostrado na parte (b) da figura 10 resume essa metodologia. Nele vemos a deformação (h<sub>0</sub>-h) medida em função da força compressiva, F, exercida pela ponta de AFM. Fica evidente que todas as fibras são deformadas pela ponta durante o processo de imagem, com uma considerável diminuição de sua altura (aumento da deformação) à medida que a força compressiva aumenta.



**Figura 10-** (a) Imagem de AFM de uma fibra de celulose sendo deformada. De cima para baixo a força aumenta de 10 a 180nN. (b) Gráfico mostrando a deformação de fibras (h<sub>0</sub>.h) de diferentes diâmetros. Independentemente do diâmetro da fibra, a deformação aumenta com o aumento da força.

Para quantificar a deformação radial, *strain* (s = (d-h)/d), sofrida por cada nanofibra de celulose, seu diâmetro original d (ou altura h para força compressiva zero) deve ser estimado. Isso foi feito utilizando a medida de altura da fibra, feita em modo *tapping*, com força pequena. Analisando a figura 10(b), nenhum comportamento universal é observado nos dados experimentais, a menos do claro aumento da deformação, à medida que a força compressiva aumenta. O mesmo acontece para o gráfico de força versus *strain* conforme mostrado na figura





**Figura 11-** Relação entre a força compressiva e o *strain* radial para as mesmas fibras mostradas na parte (b) da figura 10.

### 4.4- Modelo de reescala

O interesse por um modelo de reescala vem de resultados da literatura que mostram que tais modelos podem representar um importante passo para a unificação de constantes desses materiais [16]. No caso de nanotubos, os autores mostram, por exemplo, que o módulo de Young radial variava com o diâmetro do tubo e, por isso, havia discrepâncias na literatura. Utilizaremos aqui um modelo proposto por Barboza e colaboradores para o estudo da deformação radial de rugas em materiais bidimensionais [17]. Este modelo considera dois regimes de deformação nessas estruturas: um lateral e um central para as rugas. No trabalho, os autores calculam propriedades mecânicas dos materiais 2D utilizando o referido modelo. Aqui, vamos utilizar a equação que descreve a deformação central das rugas para verificar a aplicação do modelo em fibras de celulose. A equação é descrita por:

$$\frac{Fh_0^{3/2}}{\sqrt{2R}} = 40.38 \,\kappa \,\left(s^{1/2} + \frac{2}{5}s^{3/2}\right) \tag{1}$$

onde s é o *strain*, R é o raio da sonda, o pré-fator 48.38k está relacionado ao *bending stifness* de cada material e o fator 2/5 é decorrente do modelo proposto pelos autores [17]. Na tentativa de aplicar o modelo para as fibras, esses valores ficarão livres no ajuste, para posterior interpretação. Assim, usaremos a expressão descrita em (1) adaptada para:

$$\frac{Fh_0^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2R}} = A\left(s^{\frac{1}{2}} + Bs^{\frac{3}{2}}\right)$$
(2)

sendo A e B constantes positivas. Aplicando esse modelo para ajustar os dados de uma fibra com  $h_0=$  1,1nm (possivelmente uma ou duas fibras) nota-se que o modelo ajusta os dados relativamente bem.



**Figura 12** - Dependência da quantidade reescalada  $Fh_0^{1.5}/(2R)^{0.5}$  em função do *strain* radial de uma fibra de celulose A linha corresponde ao ajuste do modelo da equação (2) com A= $8.5*10^{-10}$ J e B=4,01.

Isso é um indicativo que estamos no caminho certo para definir um modelo universal de deformação dessas fibras de celulose. Ainda falta a interpretação física dessas constantes, mas acredita-se que estão relacionadas às energias de ligação das moléculas de glicose que compõem as fibras. Um estudo mais aprofundando precisa ser feito nesse sentido.

# 4.4.1-Nanofibras (CNF) suspensas

Ainda pensando na deformação das fibras, foi preparado outro tipo de amostras com fibras suspensas. Em virtude da Pandemia de COVID 19 que se alastrou no país no ano de 2020, não foi possível avançar nos testes experimentais. Mas observou-se que é possível obter essas fibras suspensas em substratos apropriadamente preparados. Aqui, os furos foram feitos utilizando litografia pela Dra. Juliana Brant do Departamento de Física da UFMG. A solução com as fibras foi depositada pelo método de *spread coating*. As imagens da figura 12 mostram os primeiros resultados alcançados para a preparação das amostras.



**Figura 13 -** (a) Imagem de AFM de uma nanofibra (CNF) suspensa sobre um substrato com furos. Em (b) tem uma ampliação, da região demarcada pelo quadrado branco em (a), mostrando a fibra aparentemente suspensa em um único furo.

Nas imagens de AFM da figura 12 é possível observar que a fibra de celulose está, aparentemente, suspensa. O furo tem 40 nm de profundidade. Os próximos passos envolvem a análise da deformação dessas fibras suspensas bem como a comparação com a deformação de fibras depositadas diretamente sobre o substrato como mostrado na seção anterior.

# 4.4.2- Manipulação Nanomecânica das Nanofibras (CNF)

Deformações mecânicas das nanofibras (CNF) podem levar a uma modificação permanente da estrutura. Em muitos materiais, o controle dos defeitos contribui para a funcionalidade dos mesmos. No caso da celulose, explorar os seus defeitos exige uma melhor compreensão dos mecanismos de indução de defeitos e como isso influencia no nível molecular da celulose [13]. Na figura 13 está mostrada a mesma região onde foi feito, intencionalmente, um corte na estrutura utilizando a ponta do AFM.

O experimento de deformação foi executado, mas dessa vez, a força aplicada pela ponta foi suficiente para cortar uma nanofibra nos pontos indicados pelas setas (F=180nN, varrendo sempre a mesma linha – eixo lento desabilitado). Note que essas fibras estão isoladas. O diâmetro é de 0.6nm. Essas rupturas completas mostram que as ligações covalentes, nas cadeias que compõem a fibras, podem ser quebradas pela ponta do SPM [18].



**Figura 14 -** Corte da nanofibras (CNF) utilizando a ponta do AFM. (a) Antes do corte. (b) Após o corte na região indicada pelas setas brancas.

### 4.5 – Conclusões do Capítulo 4

Neste capítulo mostramos o processo de deformação radial das fibras CNF utilizando a ponta do AFM. Através dos experimentos podemos concluir que é possível comprimir radialmente as fibras com a ponta. Quanto maior a força compressiva, maior a deformação sofrida por elas. A ideia é propor um modelo universal para a deformação das fibras, independentemente de seu diâmetro inicial. Vários estudos mostram que não há um consenso acerca de valores para as propriedades mecânicas de fibras isoladas. Isso se reflete na variação para o módulo de deformação descritos na literatura. Utilizamos um modelo proposto para dobras em materiais bidimensionais que parece ajustar satisfatoriamente os dados [17]. Resta interpretar os valores das constantes do ajuste com um modelamento mais refinado do sistema.

Amostras suspensas também foram preparadas, mas em virtude do fechamento dos laboratórios e restrições impostas pela pandemia, não houve tempo para realizar experimentos de deformação dessas amostras. Assim que a situação se normalizar, esses experimentos serão realizados o que contribuirá para o melhor entendimento dos resultados e porposição de um

modelo adequado. Este estudo será bastante relevante para a definição de propriedades mecânicas das fibras, as quais vêm sendo cada dia mais estudadas.

Em suma, os estudos das nanofibras isoladas desempenham um papel cada vez mais importante para o desenvolvimento de materiais e o uso da técnica de Microscopia de Varredura por Sonda (SPM) se destaca pela capacidade de medir forças em escalas nanométricas contribuindo para a caracterização mecânica de nanomateriais.

## 4.5 - Referências

[1] Q. Cheng, S. Wang, D. P. Harper, *Effects of process and source on elastic modulus of single cellulose fibrils evaluated by atomic force microscopy. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40, 5, 583, 2009.

[2] R. B. et al. AFM-based mechanical characterization of single nanofibers. Nanoscale, 8, 16, 8414, 2016.

[3] S. Iwamoto, et al. Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy. Biomacromolecules, 10, 9, 2571, 2009.

[4] N. Yildirim, S. Shaler, *The application of nanoindentation for determination of cellulose nanofibrils (CNF) nanomechanical properties. Materials Research Express*, 3, 10, 105017, 2016.

[5] W.Gindl *et al. Anisotropy of the modulus of elasticity in regenerated cellulose fibres related to molecular orientation. Polymer*, 49, 3, 792, 2008.

[6]G. Guhados, W. Wan, J. L. Hutter, *Measurement of the Elastic Modulus of Single Bacterial Cellulose Fibers Using Atomic Force Microscopy. Langmuir*, 21, 14, 6642, 2005.

[7] W. Unihiko, T. Mari, M. Tasushi, Y. Fumihiro. *Structural Features and Properties of Bacterial Cellulose Produced in Agitated Culture. Cellulose*, *5*, 187, 1998.

[8] S. Eichhorn, R. J. Young, *The Young's modulus of a microcrystalline cellulose. Cellulose, 8, 197,* 2001.

[9] Q. Cheng, S. Wang, A method for testing the elastic modulus of single cellulose fibrils via atomic force microscopy. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 39, 12, 1838, 2008.

[10] S. H. Lee, S. Wang, G. M. Pharr, M. Kant, D. Penumadu. *Mechanical properties and creep behavior of lyocell fibers by nanoindentation and nano-tensile testing*. *Holzforschung* 61(3), 254, 2007.

[11] W. Oliver, G. M. Pharr. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. Journal of Materials Research, 7, 6, 1564, 1992.

[12] P. N. Ciesielski *et al. Nanomechanics of cellulose deformation reveal molecular defects that facilitate natural deconstruction. Proceedings of the National Academy of Sciences*, 116, 20, 9825, 2019.

[13] U. Hashim, M. A Farehanim, N. Azizah, S. Norhafiezah, M.F. Fatin, A. Rahim Ruslinda, R. M. Ayub. *Comparison of drop casting vs. spray pyrolysis MWCNTs technique for surface modification based interdigitated electrode*. 2nd International Conference on Biomedical Engineering (ICoBE), 1543, 2015.

[14] B. Foster. New Atomic Force Microscopy (AFM) Approaches Life Sciences Gently, Quantitatively, and Correlatively." American laboratory 44, 4, 24, 2012.

[15] A.P.M Barboza, *Propriedades eletromecânicas de nanoestruturas por microscopia de varredura por sonda*. Universidade Federal de Minas Gerais. Tese de Doutorado, 2012.

[16] A. P. M Barboza; H. Chacham; B. R. A. Neves. Universal Response of Single-Wall Carbon Nanotubes to Radial Compression. Physical Review Letters 102, 025501, 2009

[17] H. Chacham, A. P. M. Barboza, A. B. de Oliveira, C. K. de Oliveira, R. J. C Batista, B. R A.Neves. *Universal deformation pathways and flexural hardening of nanoscale 2D-material standing folds*. Nanotechnology 29, 095704, 2018.

[18] P. N Ciesielski. *et al. Nanomechanics of cellulose deformation reveal molecular defects that facilitate natural deconstruction. Proceedings of the National Academy of Sciences*, 116, 20, 9825, 2019.

# **Capítulo 5- Transferência de Grafeno CVD utilizando filmes de nanocelulose**

Neste capítulo será apresentado um estudo sobre a viabilidade do uso de filmes de nanocelulose como suporte mecânico no processo de transferência de grafeno CVD para um substrato arbitrário.

### 5.1 Crescimento de grafeno utilizando a técnica CVD

O aperfeiçoamento e o avanço das técnicas que sintetizam e manipulam nanomateriais são de extrema importância para o entendimento das propriedades dos mesmos. Neste contexto, um nanomaterial que é muito estudado por apresentar propriedades mecânicas, elétricas e tribológicas bastante relevantes é o grafeno.

O grafeno é um nanomaterial bidimensional composto apenas por átomos de carbono em uma única folha, com hibridação sp<sup>2</sup> [1]. No plano, as ligações formam um arranjo hexagonal, como ilustrado na figura 1.



**Figura 1 -** A estrutura cristalina do grafeno - átomos de carbono dispostos em uma estrutura hexagonal, também conhecida por favo de mel [2].

O grafeno pode ser obtido por diversos processos tais como: o método de esfoliação mecânica do grafite de alta pureza, o método químico que consiste na esfoliação química do óxido de grafite e posterior redução e o método de síntese do grafeno em substrato metálico por deposição química em fase vapor (CVD – *Chemical Vapour Deposition*) [3,4,5].

O crescimento do grafeno CVD pode ser feito sobre substratos metálicos como o níquel e o cobre [6]. O cobre é considerado um catalisador ideal para o crescimento do grafeno, comparado com outros substratos metálicos, por ter uma baixa afinidade com o carbono. Além disso, a interação relativamente fraca entre o grafeno e o cobre permite que os flocos iniciais formados se expandam sobre os contornos de grão do cobre policristalino, possibilitando a formação de um filme contínuo de grafeno [7].

Para a síntese de grafeno CVD, basicamente, os substratos metálicos são colocados dentro de um tubo de quartzo no interior de um forno CVD, cuja temperatura pode ser controlada. A síntese ocorre introduzindo-se no tubo gases diluentes (como o argônio e hidrogênio) e um gás carbonáceo como, por exemplo, metano, acetileno, benzeno, entre outros, com fluxo controlado. A altas temperaturas, o gás carbonáceo é quebrado e os átomos de carbono vão adsorvendo na superfície da folha metálica. Os átomos adsorvidos reagem formando um filme e os subprodutos gasosos são removidos da câmera via sistema de exaustão

[8]. Esse processo pode ser modificado por parâmetros externos como temperatura, pressão, tipo de precursor ou fluxo dos gases, podendo assim alterar a estrutura do material obtido.

A técnica CVD pode ser classificada como AP CVD (reatores CVD de pressão atmosférica) e LP CVD (reatores CVD de baixa pressão). É uma técnica que apresenta bons resultados em se tratando da qualidade cristalina obtida para o material e a capacidade de produzir filmes em grandes áreas, a relativo baixo custo [9]. Após o processo de síntese do grafeno CVD, ocorre o processo de transferência, que consiste em se retirar o filme de grafeno do substrato metálico e transferi-lo para um substrato arbitrário, a depender da aplicação desejada como veremos a seguir.

### 5.2 Transferência do grafeno via suporte mecânico polimérico - PMMA

A transferência do grafeno CVD para um substrato, diferente do metal em que foi sintetizado, é fundamental para a maioria dos estudos básicos e aplicações, como por exemplo: investigação de suas propriedades mecânicas, elétricas, adesivas, tribológicas, ópticas, dentre outras. O grafeno é comumente transferido para substratos óxidos como Si/SiO<sub>2</sub>, substratos flexíveis transparentes, quartzo, safira e plataformas perfuradas. Entretanto, há de se mencionar a dificuldade inerente a esse processo, em virtude de o grafeno ser uma camada de espessura atômica. Transferí-lo de maneira perfeita, minimizando a presença de rasgos, resíduos ou outros defeitos, continua sendo uma busca de inúmeros grupos de pesquisa que trabalham com este material.

A literatura ilustra inúmeras estratégias de transferência de grafeno [10]. Uma das mais comuns consiste em depositar uma camada polimérica sobre a estrutura grafeno+metal por *spin-coating* e, subsequentemente, remover a camada metálica por corrosão ou outro processo. A técnica, simples e barata, garante o suporte mecânico ao grafeno, que pode, então, ser manipulado com mais facilidade.

Dentre alguns polímeros mencionados na literatura, o polimetilmetacrilato (PMMA), dissolvido em algum solvente orgânico como tolueno, por exemplo, é o mais utilizado por ser barato e fácil de manipular. Além disso, o PMMA apresenta outras boas propriedades tais como baixa contração, boa plasticidade, alta resistência a ataques químicos, boas propriedades mecânicas e transparência [10,11,12]. A seguir estão descritos dois processos que utilizam o polímero PMMA como agente de suporte mecânico ao grafeno. Os processos diferem entre si pela rota de remoção da folha metálica [10,13].

### 5.2.1 Método de transferência via corrosão total do cobre em solução

A figura 2 mostra o processo de transferência do grafeno utilizando-se uma solução corrosiva para separar o grafeno+suporte polimérico da folha de cobre.



# Etapas de transferência com PMMA

Figura 2- Esquema de transferência úmida do grafeno com PMMA. Adaptado da referência 14.

Primeiramente, ocorre a deposição de um filme de cerca de 50 nm de PMMA sobre o grafeno que está grudado ao cobre, pelo método de *spin-coating*. A amostra é então colocada boiando em uma solução corrosiva tal como percloreto de ferro (FeCl<sub>3</sub> ~40% em água) ou persulfato de amônio (0,1-0,5 M) a fim de que a folha metálica seja corroída, restando apenas grafeno e PMMA boiando na superfície da solução corrosiva.

Após isso, a bicamada grafeno + PMMA é "lavada" em sucessivos banhos de água deionizada (sempre boiando na superfície) a fim de promover a limpeza da superfície inferior do grafeno de resíduos da solução anterior, até ser finalmente "pescada" por um substrato arbitrário, onde é deixada secar naturalmente [11,14,15]. A próxima, e última, etapa consiste na remoção do PMMA através de imersão em acetona, por exemplo, e finalmente em álcool isopropílico. Note que a deposição do PMMA (ou outro material à escolha) é fundamental para dar sustentação mecânica ao grafeno. Na ausência dessa camada de suporte, a folha de grafeno, extremamente fina, se encontrará completamente quebradiça boiando na solução.

# 5.2.2 Método de transferência via descolamento do grafeno/PMMA do cobre (célula eletrolítica)

Neste processo, uma camada de PMMA também é utilizada para dar sustentação mecânica ao grafeno CVD sintetizado sobre o cobre ou outro metal. A espessura do polímero, entretanto, é geralmente maior do que 50 nm.

Neste caso, a estrutura folha metálica/grafeno/PMMA é usada como catodo em uma célula eletrolítica, enquanto outro eletrodo (platina, por exemplo) funciona como o anodo. Tipicamente, o hidróxido de sódio (NaOH ~ 0,01mol/L) é usado como eletrólito em solução aquosa. Quando uma tensão contínua, tipicamente na faixa de 3 a 10 V é aplicada entre os eletrodos, bolhas de H<sub>2</sub> são formadas, gerando uma força suficiente para descolar o grafeno + PMMA do cobre[12], como ilustrado na figura 3.



Figura 3- Esquema de "esfoliação eletroquímica" de grafeno/PMMA do cobre. Figura adaptada da referência [12].

Após o descolamento, a bicamada grafeno+PMMA é lavada em sucessivos banhos de água deionizada (DI) e "pescada" por um substrato arbitrário, onde é deixada secar naturalmente. A próxima e última etapa consiste também na remoção do PMMA, através de imersão em acetona e, finalmente, em álcool isopropílico.

Esse método eletroquímico tem a vantagem de ser um processo não destrutivo, podendose reutilizar o cobre, e sendo assim, mais econômico que o método de transferência úmida por solução corrosiva. Além disso, costuma ser mais limpo que o anterior por não conter resíduos de cobre provenientes da etapa de corrosão [10, 16].

### 5.2.3 Desvantagens do uso do PMMA como suporte mecânico ao grafeno

Embora os dois métodos de transferência descritos acima sejam muito utilizados, a grande aderência entre o grafeno e o PMMA faz com que, muitas vezes, mesmo após a limpeza do polímero, o grafeno que resta no substrato ainda apresente contaminações de polímero e resíduos da solução contendo nanopartículas metálicas, visíveis até mesmo por microscopia óptica, como mostrado na figura 4.



**Figura 4 -** Imagem de microscopia óptica de um filme de grafeno (com rasgos) transferido para um substrato de Si/SiO<sub>2</sub>, em que foi utilizado PMMA como suporte mecânico. As regiões azul-esverdeadas, semelhantes a linhas, correspondem a resíduos de PMMA e as regiões amarelas, na borda, correspondem a resíduos de cobre. Imagem cedida por colaboradores do Laboratório de Nanomateriais da UFMG/CT Nano.

É sabido que a presença de contaminantes no grafeno é capaz de degradar suas propriedades elétricas e, portanto, deve ser evitada ao máximo em estudos que visam acessar as propriedades intrínsecas deste nanomaterial.

# 5.3 Compostos alternativos ao PMMA como suporte mecânico no processo de transferência de grafeno CVD

Uma alternativa para a diminuição de resíduos de PMMA nas amostras de grafeno é a utilização de um outro material para garantir a sustentação mecânica do grafeno no processo de transferência e que mantenha relativamente as boas propriedades do PMMA.

### 5.3.1 Contextualização da literatura - celulose e transferência

Compostos a base de celulose como nitrato de celulose (NC) e acetato butirato de celulose (CAB), ambos solúveis em solventes orgânicos como acetona e álcoois, já foram abordados na literatura, embora em baixíssimo número, como uma alternativa ao amplamente utilizado PMMA no processo de transferência de grafeno CVD [17,18, 19]. A estrutura química desses compostos está mostrada na figura 5.



**Figura 5** - Estrutura química e peso molecular dos polímeros polimetilmetacrilato (PMMA), nitrato de celulose (NC) e acetato butirato de celulose (CAB), utilizados como suporte mecânico no processo de transferência de grafeno CVD [18].

O nitrato de celulose é considerado um polímero mais rígido, enquanto o acetato de celulose é um polímero de cadeia longa, sendo menos rígido, além de termoplástico, passando pela transição vítrea sem sofrer *crosslinking*.

Segundo Hallam e coautores [17], ambos os polímeros NC e CAB mostraram-se promissores como suporte mecânico no processo de transferência do grafeno, possibilitando obter um filme de grafeno com menos resíduos e morfologia melhorada, com menos rugas. Essas características foram analisadas por Microscopia de Força Atômica (AFM), espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoelétrons de raios-X que contribuiu para uma imagem relacionada a morfologia, integridade estrutural e desempenho elétrico do grafeno CVD.

Até o nosso conhecimento, não é mencionado na literatura nenhum outro composto de celulose utilizado para este fim, sobretudo compostos com nanofibras longas de celulose, como as que trabalhamos.

# 5.4 Nossa tentativa de transferência: uso de filmes de nanofibras de celulose como suporte mecânico ao grafeno

Motivadas pelo fato adicional de nossas amostras de celulose serem originalmente hidrofílicas e, possivelmente, com menor afinidade ao grafeno, decidimos avaliar a possibilidade do uso de filmes destas como uma alternativa mais limpa ao PMMA. Neste contexto, nossa estratégia pode ser esquematizada pela figura 6, e tem o mesmo princípio descrito na subseção 5.2.1: começaremos buscando uma maneira adequada de depositar filmes homogêneos de nanocelulose no grafeno sintetizado sobre o substrato metálico. Posteriormente, a estrutura será colocada na superfície de uma solução corrosiva para eliminação do cobre, seguida de limpeza em água DI. A estrutura grafeno+celulose, se estável, será então pescada

com um substrato arbitrário e finalmente tentaremos eliminar a nanocelulose com o uso de um solvente apropriado.



**Figura 6** - Esquema de corrosão para transferência do grafeno utilizando filmes de nanofibras de celulose como suporte mecânico para o grafeno.

No contexto da produção de filmes de nanocelulose, muitos fatores são considerados influentes na resistência mecânica e solubilidade dos filmes obtidos, tais como: temperatura de secagem, homogeneidade, hidrofilicidade/hidrofobicidade das fibras, espessura, rugosidade dos filmes, habilidade de formar filmes flexíveis [20-21]. É conhecido, por exemplo, que uma estrutura compacta, com uma maior densidade e uma menor porosidade provoca a diminuição da solubilidade de filmes de celulose em água [22].

Dessa forma as próximas seções correspondem a um estudo inicial sobre a produção de filmes de nanocelulose autossustentados com a intenção de entender suas propriedades básicas e aplicá-los, se possível, na transferência de grafeno CVD para um substrato arbitrário.

### 5.5 Produção e investigação de filmes de nanocelulose

A primeira etapa deste estudo consistiu em avaliar a melhor maneira de produzir filmes de nanocelulose, usando tanto as amostras de nanofibras de celulose (CNF) quanto a nanofibrilas TEMPO-oxidadas (TOCNF). Os filmes produzidos foram feitos de três maneiras diferentes:

- Deposição de "uma gota", variando-se o volume depositado sobre um substrato plástico, seguido de secagem natural por evaporação.
- Deposição de "uma gota", variando-se o volume depositado na lâmina de vidro desta vez sobre uma chapa aquecida.

- Deposição de camadas, utilizando um aerógrafo.
- •

### 5.5.1 Filmes por deposição de uma gota variando-se o volume em substrato plástico:

Foram produzidas soluções aquosas das nanofibras de celulose (CNF) e nanofibrilas TEMPO-oxidadas (TOCNF), cujas concentrações eram 1% em peso de celulose. Em seguida, as gotas de diferentes volumes (100, 200, 300, 400, 500, 1000, 1500, 2000 e 3000  $\mu$ L) foram depositadas em porta amostra plástico, utilizando uma pipeta e o tempo de secagem durou uma semana. Os filmes resultantes para cada tipo de celulose, estão mostrados na figura 7.

Os filmes produzidos com as nanofibras (CNF) apresentaram uma aparência opaca, com superfícies bastante rugosas e, à medida que os filmes secavam, desprendiam-se do substrato. Os filmes de nanofibrilas TEMPO- oxidadas (TOCNF) apresentaram uma maior transparência, além de maior adesão ao substrato plástico.



Figura 7 - Filmes produzidos variando-se o volume de soluções das nanofibras de celulose. (a) CNF e (b) TOCNF.

Sobre a transparência das soluções de TOCNF, Nechyporchuk e coautores explicam que a oxidação mediada por TEMPO proporciona grupos anióticos que são fortes e que influenciam na repulsão eletrostática entre as nanofibras com mesma carga, reduzindo ligações de hidrogênio e interações de Van der Waals e resultando em soluções coloidais estáveis e que não formam agregados, fazendo com que as nanofibras de celulose sejam mais transparentes. Além disso, devido à menor dimensão lateral das nanofibrilas há menor espalhamento de luz [23].

### 5.5.2 Filmes por deposição de uma gota de volume variável em lâmina de vidro

Foram produzidos filmes de nanofibras de celulose (CNF) e nanofibrilas TEMPOoxidadas (TOCNF) variando-se o volume depositado em lâminas de vidro aquecidas, de 100  $\mu$ l a 3000 $\mu$ l como mostrado na figura 8. As lâminas de vidro, previamente limpas, foram colocadas sobre uma placa aquecedora, a uma temperatura média de 115° C, objetivando-se reduzir o tempo de secagem das gotas. Após 5 minutos de aquecimento da lâmina, as soluções de TOCNF e CNF foram então depositadas e logo depois foram retiradas da chapa aquecida para secar naturalmente. O tempo de secagem completa foi de 3 dias.

Durante a deposição das soluções, observou-se que as gotas de TOCNF (parte a da figura 8) espalhavam-se menos pela lâmina, apresentando maior ângulo de contato em relação às amostras de CNF (parte b da figura 8). Após a secagem, ambos os tipos de celulose apresentaram boa aderência ao substrato. Os filmes de TOCNF mostraram-se transparentes e os de CNF opacos, como esperado.

30 400 - 4

**Figura 8** - (a) Diferentes volumes da solução de nanofibrilas TEMPO-oxidadas (TOCNF) depositados sobre lâminas de vidro aquecidas. (b) Diferentes volumes da solução de nanofibras de celulose (CNF) depositados sobre lâminas de vidro aquecidas.

### 5.5.3 Filmes feitos por Aerógrafo

A fim de produzir filmes mais homogêneos e de maior área que os obtidos pelos métodos acima mostrados, foi utilizada a técnica de deposição *spray coating* que é um processo versátil e simples de ser aplicado utilizando um modelo de aerógrafo como o da figura 9 [24]. O aerógrafo é uma ferramenta muito utilizada por tatuadores, sendo composta por um reservatório do líquido que se deseja borrifar, conectado a uma entrada de gás sob pressão. Dessa forma é possível criar um jato da solução, com maior controle da deposição.



**Figura 9:** Modelo de aerógrafo utilizado para a produção de filmes de nanocelulose pela técnica de *spray coating*. Adaptado de [24].

Os filmes foram produzidos sobre lâminas de vidro previamente limpas e aquecidas, com temperatura variando entre 100 °C e 120°C. A pressão utilizada para expelir o produto foi de 3 kgf/cm<sup>2</sup>. A distância entre o aerógrafo e a lâmina foi de aproximadamente 13 cm. Foram feitos filmes com a solução de *nanofibras de celulose (CNF)* e *nanofibrilas TEMPO-oxidada (TOCNF)* com 1% em peso de celulose no solvente água, executando 41, 60 e 80 passagens (quantidade de vezes o jato da solução passou pelo substrato) para cada tipo de celulose. A aparência final dos filmes obtidos está mostrada na figura 10.



**Figura 10** – Acima: filmes transparentes de nanofibras de celulose (CNF). Abaixo: filmes opacos de nanofibrilas TOCNF depositados em lâminas de vidro utilizando o aerógrafo.

A opção pelo aquecimento da lâmina foi feita para garantir uma secagem mais rápida da camada formada após cada passagem do aerógrafo, sendo possível ir construindo um filme mais espesso, camada a camada. A secagem dos filmes em relação a cada passagem do aerógrafo acontecia aproximadamente em 40 s. Os filmes de TOCNF, com aparência transparente, apresentaram superfície bastante lisa aparentemente, porém, à medida em que aconteciam mais passagens do aerógrafo, o filme ia se desprendendo do substrato. Um aspecto interessante desses filmes é que, com um auxílio de uma pinça, era possível obter grandes regiões de filmes autossustentados, descolados do substrato. Os filmes de CNF, por sua vez, apresentaram uma aparência mais opaca, com superfície menos quebradiça, aderindo bem ao substrato de vidro.

# 5.5.3.1- Investigação da rugosidade dos filmes por AFM

Os filmes obtidos com a técnica de *spray coating* apresentaram uma maior uniformidade e foram investigados utilizando técnicas de Microscopia de Força Atômica (AFM). As medidas foram realizadas em um microscópio de força atômica (Modelo Park XE7) no NanoLab na Escola de Minas. As medidas de AFM foram adquiridas no modo contato intermitente, utilizando sondas de silício, NSC35 (da MikroMash), com frequência de ressonância de 150 a 300 kHz.

Após o processo de varredura, foram analisados os resultados de topografia e a rugosidade da superfície dos filmes por meio do software XEI como mostrado na figura 11. Uma análise das imagens mostra que há um aumento da rugosidade dos filmes à medida em que o número de passagens do aerógrafo é aumentado.



**Figura 11-** Imagens de AFM de filmes produzidos com soluções de nanofibras de celulose (CNF) depositadas em vidro por um aerógrafo variando o número de passagens. (a) 41X, (b) 60X e (c) 80X. (d) Gráfico relacionando a rugosidade das amostras mostradas em função do número de passagens do aerógrafo.

O mesmo procedimento foi feito para os filmes produzidos com a solução de *nanofibrilas* de celulose *TEMPO-oxidadas (TOCNF)*. Neste caso, a rugosidade dos filmes se mantém praticamente constante à medida em que o número de passagens do aerógrafo é aumentado como pode ser visto na figura 12.

É importante ressaltar que a rugosidade depende do tamanho das partículas, da aderência e da velocidade com que são lançadas[25]. Foi possível observar uma menor rugosidade das TOCNF muito em razão do menor diâmetro das fibrilas, o que proporciona uma superficie mais homogênea [26].



**Figura 12-** Imagens de AFM de filmes produzidos com soluções de nanofibras de celulose (TOCNF) depositadas em vidro por um aerógrafo variando o número de passagens. (a) 41X, (b) 60X e (c) 80X. (d) Gráfico relacionando a rugosidade das amostras mostradas em função do número de passagens do aerógrafo.

# 5.6 Testes dos filmes de nanocelulose produzidos para transferência do grafeno CVD

Inicialmente também foram feitos testes com o aerógrafo para a deposição das soluções de nanocelulose TOCNF e CNF diretamente sobre folhas de cobre de 25 µm de espessura, as mesmas utilizadas para a síntese de grafeno CVD. Devido à maior transparência dos filmes de nanofibrilas de celulose (TOCNF) e menor rugosidade, como visto na seção anterior, este foi o tipo de celulose escolhido para as primeiras tentativas de transferência de grafeno CVD.

As folhas de cobre, de tamanho aproximado 1 cm x 1,5 cm, já com o grafeno CVD sintetizado sobre elas, foram fornecidas pelos colaboradores do Laboratório de Nanomateriais da UFMG/CT Nano. Os parâmetros de síntese são muito similares aos encontrados em na referência 14 deste Capítulo.

### 5.6.1 Deposição dos filmes de nanocelulose sobre cobre+grafeno

Foram feitas duas soluções diferentes para os filmes:

- uma solução original de 1% em peso de celulose TOCNF à qual foi adicionada
   15% em peso de álcool isopropílico;
- *ii)* outra solução original de 1% em peso de TOCNF, à qual foi adicionada 30% em peso de álcool isopropílico.

### CAPÍTULO 5 Tranferência de Grafeno CVD utilizando filmes de Nanocelulose

Observou-se que a adição do álcool melhora a adesão da solução às folhas de cobre+grafeno, permitindo a produção de filmes homogêneos e de mais rápida secagem. Essas soluções foram depositadas sobre a folha de cobre + grafeno com o uso do aerógrafo, totalizando uma média de 10 passagens (passo 2 – figura 6). Para tanto, as folhas foram presas a uma chapa quente (figura 13 - esquerda), operando em temperaturas de 70°C ou 100 °C na tentativa de secar mais rápido os filmes de celulose, pois em temperatura ambiente levava dias.



**Figura 13 -** (a) Filmes de nanocelulose depositados no cobre+grafeno, sobre placa aquecida, utilizando o aerógrafo. (b) Filmes de TOCNF já secos sobre a folha de cobre+grafeno.

Após a deposição e secagem dos filmes (figura 13(b)), o lado oposto das folhas era limpo com um pedaço de esponja de aço para remover o grafeno ali também depositado durante a síntese CVD. Esse procedimento é fundamental para que a corrosão do cobre funcione de forma homogênea e eficiente uma vez que o grafeno é resistente à corrosão. Os excessos do filme de nanocelulose também foram eliminadas com uma tesoura.

### 5.6.2 Corrosão das folhas de cobre em solução e "pesca" do filme

As folhas de cobre+grafeno+nanocelulose eram colocadas boiando (filme de celulose para cima) em uma solução de persulfato de amônia (0,3 M), como indicado na figura 14 (a). A corrosão completa do cobre ocorria após cerca de 3h.

Após a corrosão a estrutura grafeno+filme TOCNF era então cuidadosamente "pescada" (figura 14 (b)) por um substrato de Si e transferida para boiar, desta vez, em vidrarias contendo água bidestilada. Essa era uma das etapas mais críticas do processo, pois dependendo da maneira como a estrutura era colocada, ela afundava, não sendo mais possível distinguir de qual lado estava o grafeno e de qual lado estava o filme de nanocelulose.
Finalmente a estrutura era pescada pelo substrato final, tipicamente Si/SiO2, e deixada secar naturalmente, como mostrado na figura 14 (c).



**Figura 14 -** (a) Corrosão da folha de cobre em solução de persulfato de amônia. Notam-se as bordas da estrutura transparente de grafeno+celulose, e alguns dos resíduos de cobre ainda em corrosão. (b) Processo da "pesca" da celulose TOCNF + grafeno pelo substrato de Si. (c) Secagem da estrutura grafeno+celulose no substrato de Si/SiO<sub>2</sub>.

## 5.6.3 Limpeza do filme de celulose e análise da superfície por AFM

Foi observado que água bidestilada ou DI não foram capazes de remover o filme de nanocelulose TOCNF imediatamente após a secagem. Em contrapartida, o filme inteiriço de celulose se desprendeu do substrato após imerso em álcool isopropílico ou etílico. Entretanto, o que se observou por microscopia óptica e AFM é que, muitas dessas amostras estavam "limpas" após esse procedimento. Em outras palavras, não havia indicativo da presença de grafeno no substrato após a remoção da celulose.

Outras tentativas de verificação da presença do grafeno foram realizadas. Em uma delas, conseguimos inverter a estrutura grafeno+filme de celulose no momento da pesca, de modo a obter o grafeno na parte de cima do substrato final de Si/SiO<sub>2</sub>, como esquematizado pela figura 15 (b).



**Figura 15-** (a) Configuração da estrutura grafeno+celulose no substrato de Si/SiO<sub>2</sub> após a pesca convencional. (b) Configuração da estrutura grafeno+celulose no substrato de Si/SiO<sub>2</sub> após a pesca invertida.

A amostra pescada de forma invertida, após seca, foi analisada por AFM. As imagens foram adquiridas no modo contato intermitente, e não foi possível identificar o grafeno sobre

os filmes de TOCNF como mostra a figura 16. Diante desse resultado, surgiu o questionamento sobre a qualidade do grafeno crescido.



**Figura 16-** Imagens de: AFM - topografia (a) e Microscópio de contraste de fase- PCM (b) do filme de celulose TOCNF sem a identificação do grafeno.

# 5.6.4 Teste de referência: transferência de amostra de grafeno utilizando PMMA

A fim de verificar se havia algum problema com o crescimento de grafeno e se a solução de persulfato de amônia estava funcionando normalmente, foi realizado um teste de referência utilizando a estrutura cobre+grafeno coberto com um filme de PMMA, como tradicionalmente é feita a transferência do grafeno pelos nossos colaboradores do CT-Nano.

A estrutura de referência foi colocada na solução de persulfato de amônia (0,3M), como previamente descrito (figura 17(a)) e levou cerca de 2,5h para começar a ser corroída. Em (b) nota-se que a corrosão não ocorreu da forma esperada, uma vez que as amostras foram se despedaçando com o tempo, o que não acontece em uma situação normal, de alta qualidade do grafeno.



**Figura 17-** (a) Imagens das estruturas cobre+grafeno+PMMA boiando na solução corrosiva. (b) Imagens das estruturas cobre+grafeno+PMMA despedaçando-se após cerca de 2h de corrosão.

A partir desses resultados de referência, concluiu-se que o crescimento de grafeno precisava ser optimizado para a sequência dos nossos testes. Uma síntese ruim, com grande descontinuidade do grafeno poderia estar provocando um descolamento entre a monocamada e a celulose e, na ausência de suporte, o grafeno poderia estar se despedaçando na solução. Isso explicaria a ausência do nanomaterial no substrato final.

Novas amostras de grafeno foram crescidas e novos testes de transferência foram realizados, utilizando os mesmos protocolos das subseções anteriores e uma nova amostra de referência com cobre+grafeno+PMMA. Após a pesca e a limpeza das amostras em acetona e álcool isopropílico para a remoção do PMMA foi verificada a presença de grafeno sobre o substrato de SiO<sub>2</sub>, como mostra a parte (a) da figura 18, porém com uma qualidade morfológica inferior à que era comumente obtida no laboratório em sínteses de meses anteriores (b). Em (a) nota-se a presença de muitos rasgos no grafeno resultante e um filme, portanto, ainda bastante descontínuo. Apesar disso, decidimos seguir com os testes de transferência utilizando grafenos dessa nova síntese, suportados agora pelos filmes de TOCNF.



**Figura 18** - Imagens de microscopia óptica de 2 filmes de grafeno transferidos para substrato de Si/SiO<sub>2</sub> utilizando exatamente o mesmo processo de referência: PMMA como suporte mecânico e persulfato de amônio como solução corrosiva. As imagens de (a) são provenientes de uma nova síntese recente, à qual tivemos acesso para os novos testes. Em (b) transferência em síntese mais antiga. Acervo do Laboratório de Nanomateriais/CTNano UFMG.

## 5.6.5 Testes finais de transferência

Os últimos testes foram realizados novamente com a deposição de filmes TOCNF sobre grafeno (produzido a partir de uma nova síntese citado na seção 5.6.4) com um aerógrafo. Os parâmetros utilizados foram os mesmos descritos nas seções 5.6.1 e 5.6.2.

Após a corrosão e os banhos em água bidestilada, as amostras foram "pescadas" pelo substrato de Si/SiO<sub>2</sub> e deixadas secar naturalmente, como mostrado na figura 19(a). Além de utilizar o silício para "pesca" das amostras, foi realizado outro método de "pesca" utilizando o arame de cobre (figura 19(b)). A figura 19 b mostra que é possível obter um filme autossustentado (~1 cm<sup>2</sup>) e transparente após a pesca final. O filme pode ser facilmente retirado do aro com o auxílio de uma pinça e/ou tesoura.



**Figura 19-** Celulose TOCNF + grafeno "pescada" pelo Si/SiO2 (a) e arame de cobre (b). As amostras têm uma área da ordem de 1 cm<sup>2</sup>.

Após o processo de pesca, a amostra no  $Si/SiO_2$  passou pelo processo de limpeza que durou alguns dias: durante sete dias a amostra foi mantida em água bidestilada. Logo depois foi imersa durante ~1 dia em álcool isopropílico (ISO), posteriormente acetona e novamente ISO, seguido de leve jato de N<sub>2</sub> para secagem.

Finalmente foi verificada a presença de grafeno em uma região da amostra, como mostra a imagem de microscopia óptica na figura 20. Embora ainda bastante quebradiço, esse indicativo foi extremamente importante para que as pesquisas deste método de transferência sejam continuadas e otimizadas.



**Figura 20 -** Imagem de microscopia ótica do grafeno transferido, com área aproximada de 100  $\mu$ m<sup>2</sup>. A barra de escala é de 100 $\mu$ m. O ponto vermelho mostra a região onde foi feita a medida Raman, descrita abaixo.

Como prova de conceito, foi realizada a medida de espectroscopia Raman em diversos pontos da amostra localizados dentro do círculo amarelo. A figura 21 mostra um espectro típico, obtido na região com o ponto vermelho da figura 20.



Figura 21- Espectro Raman típico obtido para a amostra, após transferida para o substrato de Si/SiO2.

É sabido que banda G está presente no espectro Raman de todos os sistemas de carbono com hibridização do tipo sp<sup>2</sup>. Ela está relacionada com um modo de estiramento da ligação C-C no plano e localiza-se em aproximadamente 1580 cm<sup>-1</sup>. A banda G', localizada em torno de 2700 cm<sup>-1</sup> é utilizada na literatura para reconhecimento do número de camadas de grafeno do material. No caso de uma monocamada de grafeno, esta banda é constituída de apenas uma Lorentziana. Finalmente a banda D, presente em torno de 1350 cm<sup>-1</sup>, é um indicativo da existência de defeitos na amostra. Para o grafeno CVD as posições, larguras e intensidades relativas entre os picos pode variar em relação ao grafeno esfoliado, mas segue basicamente os mesmos padrões [14].

Dessa forma, conclui-se que temos, realmente, uma amostra de grafeno monocamada transferida. A banda D pode ser atribuída à presença de pequenos rasgos na região da medida.

Outra técnica complementar utilizada para verificar a presença do grafeno em uma região do círculo amarelo, foi a técnica de Microscopia de Força Elétrica (EFM) [27], conforme mostra a figura 22 (b).



**Figura 22-** (a) Imagem de Topografia de uma região de grafeno transferido sobre SiO2. (b) Medida de EFM de polarização da amostra  $V_{EFM}$ =-6V, z=50nm.

Foi aplicada uma tensão de -6V na sonda durante a medida de EFM e, o sinal de polarização elétrica é bastante forte na região mais escura, indicando que existe uma forte atração entre a ponta e o material desta região. Por ser um material condutor este é o comportamento esperado para a região da amostra contendo grafeno, confirmando o que havíamos observado anteriormente.

Os resultados acima são promissores e precisam ser continuados a fim de respondermos inúmeras perguntas que já permeiam este estudo, como: melhoria da limpeza das amostras a partir de um solvente mais apropriado, possibilidade de dopagem do grafeno feita pela celulose, características de *strain* dos filmes transferidos em comparação ao método tradicional de PMMA, possibilidade de uso da celulose CNF para este mesmo fim, dentre outras.

#### 5.7 Conclusões do Capítulo 5

Neste capítulo mostramos diferentes métodos de deposição de filmes de nanocelulose na busca de analisar suas características como a rugosidade, aderência, solubilidade e, entre outros, visando observar o seu comportamento como suporte mecânico no processo de transferência do grafeno CVD para um substrato arbitrário.

Na busca de filmes mais homogêneos, foi realizada a técnica de *spray coating* utilizando o aerógrafo. Esses filmes foram usados como suporte mecânico do grafeno. Após esse processo, foi possível observar a presença de grafeno em uma região da amostra através da técnica de Microscopia Ótica, Espectroscopia Raman e Microscopia de Força Elétrica (EFM), concluindo assim, que temos uma amostra de grafeno monocamada transferida. Esses resultados geram boas expectativas e a otimização do processo poderá proporcionar uma alternativa mais limpa do que o PMMA para o processamento de amostras de materiais 2D que passam por processos de transferência.

### 5.8 Referências:

[1] T.W. Ebbesen. Carbon Nanoturbes: Preparation and Properties. CRC Press, 2000.

[2] K. S. Novoselov, Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland. Reviews of modern physics, 83, 3, 837, 2011.

[3] T. S. Sudarshan, *Chemical Vapor Deposition*. Edited by Jong-Hee Park. Surface Engineering Series, 2. ASM International, 2001.

[4] C. Mattevi , H. Kim, M. Chhowalla. *A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. Journal of Materials Chemistry*, 2010.

[5] L. Colombo *et al. Graphene Growth and Device Integration*. Proceedings of the IEEE, 101, 7, 2013.

[6] A. Reina et al. Large area, few-layer graphene\_lms on arbitrary substrates by chemical vapor deposition, Nano Letters, 9, 30, 2009.

[7] C. Mattevi, H. Kim, M. Chhowalla. *A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. J. Mater. Chem*, 2011.

[8] I. D. Barcelos. Crescimento de grafeno por CVC em folhas de cobre. Dissertação de Mestrado, UFMG, 2010.

[9] C. Yang et al. Direct PECVD growth of vertically erected graphene walls on dielectric substratos as excelent multifunctional electrodes. Journal of Materials Chemestry. 1, 2013.
[10] S. Ullah et al. Graphene transfer methods: A review, Nano Res., 2021.

[11] Z. Yan, J. Lin, Z. Peng, Z. Sun, Y. Zhu, L. Li, C. Xiang, E. L. Samuel, C. Kittrell, J.M. Tour, *Toward the synthesis of wafer-scale single-crystal graphene on copper foils. ACS Nano* 6, 9110, 2012.

[12] J. Leclercq, P. Sveshtarov, The Transfer of Graphene: A Review, J. Phys. 43, 121, 2016.

[13] S. M Shinde. *et al. Polymer-free graphene transfer on moldable cellulose acetate based paper by hot press technique. Surface and Coatings Technology* 275, 369, 2015.

[14] I. S. Almeida. *Estudo das propriedades elétricas e conformacionais do grafeno na presença de gases, nanopartículas e líquidos.* Tese de Doutorado, UFMG, 2013.

[15] V. H. Vivas, Desenvolvimento de uma membrana composta de grafeno sobre substrato polimérico poroso de PMMA para dessalinização e purificação de água. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2020.

[16] E. R. Figini. Automatização do processo de delaminação eletroquímica de grafeno crescido por deposição química a partir da fase vapor, UFRGS – Trabalho de conclusão de curso, 2017.

[17] T. Hallam, N. C. Berner, C. Yim, G. S. Duesberg, *Strain, Bubbles, Dirt, and Folds: A Study of Graphene Polymer-Assisted Transfer, Adv. Mater. Interfaces* 1400115, 2014.

[18] G. Burwell, N. Smith, O. Guy, *Investigation of the utility of cellulose acetate butyrate in minimal residue graphene transfer, lithography, and plasma treatments, Microelectronic Engineering* 146, 81, 2015.

[19] M. Chen et al., Large-scale cellulose-assisted transfer of graphene toward industrial *Applications, Carbon* 110, 2016.

[20] E. Sjöström, R. Alen. *Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking*. Springer series in wood science. Berlin: Springer, 316, 1999.

[21] M.A. Hubbe; A. Ferrer, P. Tyagi; Y. Yin; C. Salas; L. Pal; O. J. Rojas. *Nanocellulose in thin films, coatings, and plies for packaging applications: A review*. BioResources, 2017.

[22] X. Sun, et al. Nanocellulose films with combined cellulose nanofibers and nanocrystals: tailored thermal, optical and mechanical properties. Cellulose 25.2, 1103, 2018.

[23]O. Nechyporchuk, M. N. Belgacem, M. N., F. Pignon, *Current Progress in Rheology of Cellulose Nanofibril Suspensions. Biomacromolecules*, 17(7), 2311, 2016.

[24] G. da Cruz Dias, T. S. P., Cellet, L. Zadorosny, M. C. dos Santos, A. O.Sanches, L. F. Malmonge. *Aerografia e o desenvolvimento da tecnologia para obtenção de nanofibras poliméricas baseada na fiação por sopro em solução. Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, *14*(2), 2019.

[25] F. L. Silva et al. Tratamento de superfície em implantes dentários: uma revisão de literatura. RFO UPF, 21, 1, 136, 2016.

[26] E. C. Lengowski. *Formação e caracterização de filmes com nanocelulose*. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná, 2016.

[27] A. P.M. Barboza, *Propriedades eletromecânicas de nanoestruturas por Microscopia de Varredura por Sonda*, Tese de Doutorado, UFMG (2012).

# Capítulo 6 – Conclusões finais e Perspectivas

A seguir, apresentamos as conclusões finais e perspectivas deste trabalho.

#### CAPÍTULO 6 Conclusões Finais e Perspectiva

Neste trabalho apresentamos resultados preliminares de estudos a respeito de propriedades mecânicas e aplicações de dois tipos de celulose: nanofibras (CNF) e nanofibrilas TEMPO-oxidadas (TOCNF). Para o entendimento das propriedades morfológicas das fibras foram realizados experimentos utilizando-se a técnica de deposição spin coating variando-se o solvente, velocidade de rotação na deposição, tipo de substrato em que as fibras foram depositadas e efeito da umidade nas nanofibras (CNF).

A partir de uma análise das amostras por técnicas de microscopia ótica e microscopia de varredura por sonda, percebemos que solventes mais polares tendem a dispersar melhor as fibras. Isso se deve, possivelmente, ao caráter mais hidrofílico da celulose. No que diz respeito à deposição das fibras em diferentes substratos observou-se que as fibras de celulose interagiram melhor com a mica e tiveram uma interação mais fraca (menor dispersão) com o silício. A deposição no silício se mostrou mais adequada ao estudo de fibras isoladas. Observouse também que, apesar de hidrofóbico, o grafite teve uma boa interação com as fibras de celulose, característica que ainda precisa ser melhor entendida.

Aparentemente, as fibras apresentaram-se mais isoladas quando depositadas com uma menor velocidade de rotação no método de *spin coating*. Testes adicionais precisam ser feitos para verificar a validade dessa conclusão, ainda preliminar. Além disso, o efeito da exposição das nanofibras a alta umidade mostrou um aumento em seus diâmetros. Essa observação é bastante interessante e estudos futuros poderão se utilizar desse comportamento das nanofibras para aplicá-las em sensores de líquidos, por exemplo.

Também foram realizadas medidas de deformação radial das fibras CNF utilizando a ponta do AFM. Foi verificado que à medida que a força compressiva aumenta a deformação das fibras também aumenta, como esperado. A partir de tratamento dos dados foram obtidos gráficos de força compressiva em função do *strain* para diferentes diâmetros das mesmas. Visando experimentar um modelo de caráter mais universal para explicar o comportamento compressivo das fibras de celulose de diferentes diâmetros iniciais, foi utilizada uma equação que descreve a deformação central de rugas em materiais bidimensionais. Notou-se que o modelo ajustou os dados relativamente bem para uma fibra de diâmetro inicial  $h_0 = 1,1$  nm, motivando-nos a aprimorar o entendimento das constantes físicas obtidas, que se suspeita estarem relacionadas às energias de ligação das moléculas de glicose que compõem estrutura da celulose.

Também foram feitas amostras das fibras de celulose em configuração suspensa, mas devido ao auge da pandemia de COVID-19 não foi possível realizar experimentos de

#### CAPÍTULO 6 Conclusões Finais e Perspectiva

deformação das amostras. Esse será um estudo bastante importante para determinar as propriedades mecânicas da celulose, tendo em vista a falta de consenso existente na literatura no que diz respeito às propriedades elásticas dessas fibras. Além disso, estudos das características mecânicas das nanofíbras de celulose isoladas são extremamente importantes para o desenvolvimento de novos materiais.

Finalmente, mostramos a produção de filmes homogêneos das nanofibrilas de celulose TEMPO-oxidadas (TOCNF), utilizando um aerógrafo, visando aplicá-los como suporte mecânico na transferência do grafeno CVD, como uma alternativa ao conhecido PMMA. A partir deste método, até então não reportado na literatura, conseguimos realizar a transferência de uma monocamada de grafeno para um substrato de SiO<sub>2</sub>. A comprovação foi realizada a partir da utilização das técnicas de Microscopia ótica, SPM e Espectroscopia Raman. Esses resultados são bastante animadores e precisam ser continuados a fim de que a qualidade e área do grafeno transferido sejam otimizados. Se implementado em escala, esse processo será economicamente mais viável do que o tradicionalmente realizado com PMMA. Além disso, a obtenção de uma estrutura autossustentada constituída de uma bicamada celulose + grafeno seria bastante interessante de ter suas propriedades elétricas e mecânicas investigadas na presença de gases e líquidos.