

TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO APLICADA NO DESENVOLVIMENTO DE NANOFIBRAS UTILIZANDO ÓXIDO DE GRAFENO

Mariana de Sousa Hernandez (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Giovanna Picoli Libel, Eduardo Radovanovic (Orientador), e-mail: eradovanovic@uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas /Maringá, PR.

Ciências Exatas e da Terra/ Química

Palavras-chave: eletrofiação, óxido de grafeno, nanofibras, dessalinização.

Resumo: A técnica de eletrofiação aplicada no desenvolvimento de nanofibras com óxido de grafeno visa a utilização destas fibras como material filtrante para impedir a passagem de moléculas e íons na intenção de dessalinizar a água do mar. O objetivo deste trabalho foi preparar óxido de grafeno e utilizá-lo em soluções contendo PVA (poli álcool vinílico) e com ácido succínico para testar diferentes condições da técnica de eletrofiação e obter uma membrana filtrante adequada. As nanofibras foram caracterizadas pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Introdução

A partir da técnica de eletrofiação pode-se incorporar folhas de óxido de grafeno em nanofibras poliméricas para formar compósitos de características adequadas e específicas para processos de separação e filtração. No presente trabalho os compósitos em questão são nanofibras de PVA eletrofiadas em diferentes condições de concentração de polímero e fiação, com a presença de ácido succínico, que age como reticulante da fibra em processos de esterificação a quente posteriores à formação da fibra, em conjunto com o óxido de grafeno, em solução aquosa.

A técnica de eletrofiação consiste na aplicação de um potencial elétrico a uma solução de polímero armazenada em uma seringa com uma agulha de metal, na qual forças eletrostáticas atuam no arraste da solução para a formação de nanofibras. Uma fonte de alta tensão é conectada diretamente na ponta da agulha da seringa que está contida a solução polimérica. Inicialmente, a solução é mantida pela sua tensão superficial na forma de uma gota na extremidade da agulha. Com o aumento da tensão elétrica, a superfície da gota se alonga para formar um cone, conhecido como cone de Taylor. Quando as forças eletrostáticas superam a tensão superficial, um jato carregado da solução na extremidade do cone é ejetado. Durante a trajetória do jato, o solvente evapora e o polímero solidifica-se, formando uma manta nanofibrilica que se deposita em um coletor de superfície metálica. Algumas variáveis podem influenciar a obtenção das membranas nanofibrilicas durante o processamento, como por exemplo, a concentração polímero/solvente, tensão elétrica aplicada na solução, adição de sais na solução, vazão de alimentação (saída da solução do capilar) e distância de trabalho (entre a extremidade do capilar até o

coletor) (S. Thenmozhi et al). A presença do óxido de grafeno a ser fiado em conjunto com a solução polimérica também é um fator preponderante na formação da fibra e do material compósito.

Materiais e métodos

Síntese de óxido de grafeno

Na síntese do óxido de grafeno utilizou 2,13 g de grafite, 6,16 g de permanganato de potássio, 100 mL de ácido sulfúrico concentrado, 250 mL de água deionizada, 5 mL de solução de peróxido de hidrogênio e 250mL de solução 6M de ácido clorídrico. Inicialmente misturou-se o grafite previamente pesado à solução de ácido sulfúrico em um reator conectado a um banho de temperatura controlada e posteriormente levado para agitação magnética. Adicionou-se lentamente durante duas horas o permanganato de potássio controlando a temperatura do banho em torno de 0°C. Após a adição manteve-se a 0°C por mais uma hora. Em seguida aumentou-se a temperatura para 20°C e manteve-se por duas horas sob agitação magnética constante e em seguida elevou-se a temperatura do banho para 35 e 40°C mantendo por mais duas horas. Após o repouso lavou-se o óxido de grafeno formado com 250mL de água deionizada e adicionou 5 mL de solução de peróxido de hidrogênio. A solução permaneceu em repouso por dois dias, retirou-se o sobrenadante e lavou-se o material com 127mL de ácido clorídrico diluído em água. Realizou-se processo de lavagem cinco vezes, cada vez com 250 mL de água destilada, retirando-se sobrenadante. O processo de lavagem do material continuou nas membranas de diálise, utilizando-se uma bacia com água deionizada submergiu-se as membranas com o óxido de grafeno. Durante 3 dias trocou-se a água do banho até que se obteve um pH da água em torno de 5. Após retirar o óxido de grafite das membranas e passado para um béquer, levou-se o material para o equipamento de ultrassom de ponteira para que se dispersasse a amostra e fosse possível obter o óxido de grafeno. Ao término do processo, o óxido de grafeno foi transferido e pesado em pequenas porções e levado ao liofilizador para secar a água residual e obter o material em pó.

Preparo da solução polimérica e processo de eletrofiação

Para o preparo da solução polimérica para eletrofiação utilizou-se 2,4g de PVA, 0,01g ou 0,001g de óxido de grafeno, 1g de ácido succínico e 20mL de água. Em um béquer contendo a água adicionou o óxido de grafeno e dispersou-se no ultrassom de ponteira. Em seguida, em um agitador magnético lentamente adicionou-se o ácido succínico e o PVA no mesmo béquer, sendo deixado para agitar durante um dia. Na eletrofiação utilizou-se um equipamento home-made conforme apresentado na Figura 1 e três seringas contendo a solução polimérica acopladas ao equipamento. Posicionou o coletor a uma distância de 15 cm da ponta da agulha, ajustou a velocidade para uma vazão de 0,20mL/h e 0,97mL/h e uma voltagem variando de 12 a 20Kv. Esperou formar fibra por duas horas.

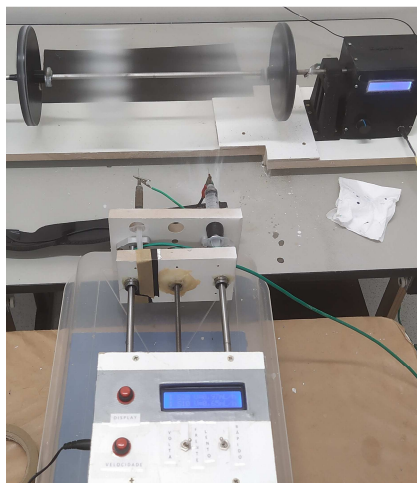


Figura 1. Equipamento home made utilizado para o processo de eletrofiiação. Na imagem tem-se o coletor rotativo responsável pela coleta da fibras (preto) e a bomba de infusão (branca), responsável pela infusão lenta da solução polimérica. A fonte de alta tensão não aparece na foto, mas seus polos estão ligados na ponta da agulha (positivo) e no coletor (negativo).

Resultados e Discussão

Caracterização do óxido de grafeno

Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) e Raman

Analisando a Figura 2, nota-se bandas características dos grupos funcionais oxigenados, como O-H (3150 cm^{-1}), C=O ($\sim 1728\text{ cm}^{-1}$), C-OH ($1390\text{ a }1400\text{ cm}^{-1}$). Com isto, vale ressaltar que o pico gerado pelo óxido de grafeno em torno de 1400 cm^{-1} é mais intenso que para o grafite em pó, confirmando a ocorrência do processo de oxidação. Já para os espectros de Raman é possível notar uma diferença na intensidade e na largura dos picos. Segundo a literatura o espectro abaixo revela a predominância de bandas D e G. A banda D encontrada na faixa de 1351 cm^{-1} na amostra de GO representa a banda da desordem (fraca) causada pelas bordas do grafite, na qual corresponde a hibridização sp^3 . Já a banda na região de 1586 cm^{-1} (G) corresponde a vibração em fase da estrutura do grafite, ou seja, se deve à vibração dos átomos de carbono no plano hexagonal das folhas de grafeno representando a hibridização sp^2 (K.N. Kudin). O grafite apresenta a banda D com uma intensidade muito fraca, devido esta ser originária da introdução de grupos oxigenados na rede cristalina do grafite. No óxido de grafeno essa banda é muito intensa, pois é gerada pelos carbonos com hibridização sp^3 .

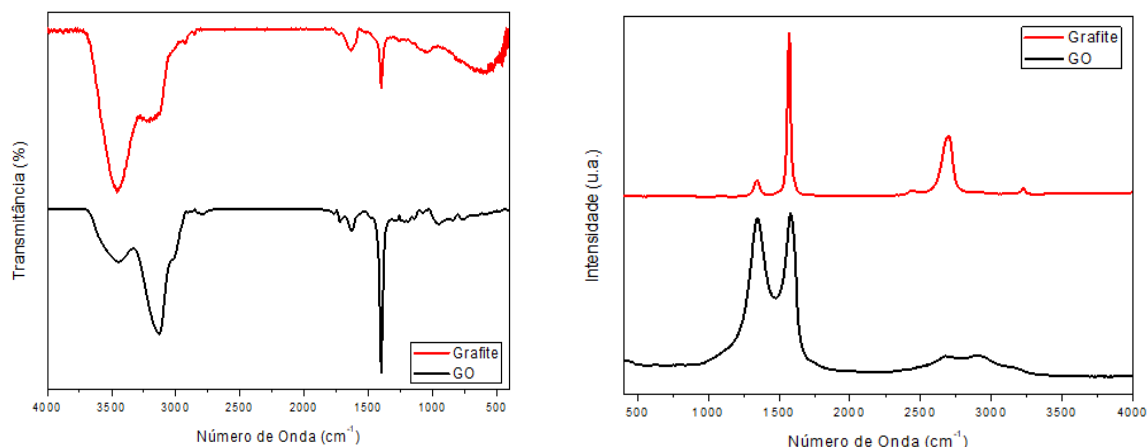


Figura 2 – Análise por FTIR e Raman para a amostra de grafite em pó e GO.

Caracterização do compósito de fibras eletrofiadas de PVA e GO por microscopia

A caracterização do compósito de fibras eletrofiadas com GO foi feito através da microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 3 são apresentados resultados de alguns processos de eletrofiação em condições diferentes (concentração da solução e voltagem de fonte de alta tensão). Percebe-se que 12 kV são suficientes para o processo de formação das fibras eletrofiadas de PVA e que o aumento da tensão para 20 kV não causou mudanças significativas no diâmetro das fibras. No entanto, esta voltagem não é suficiente para que as folhas de GO sejam também eletrofiadas, e quando a voltagem é alterada para 20 kV há sim a formação de um compósito de fibras e folhas. O recobrimento e a homogeneidade das folhas sobre as fibras eletrofiadas é alcançada de maneira significativa para o compósito com 0,01g de GO, sendo que para o compósito com 0,001g de GO ficam evidenciados regiões com falhas na quantidade de folhas entre as fibras eletrofiadas.

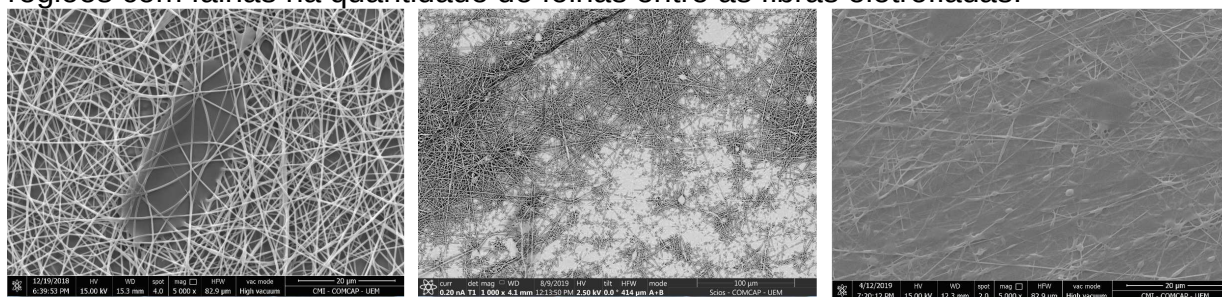


Figura 3. Micrografias (MEV) das nanofibras incorporadas com folhas de óxido de grafeno (esquerda: 0,001g e 12kV, meio: 0,001g e 20kV, direita: 0,01g e 20kV).

Conclusões

A partir das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das fibras/GO pode-se observar que folhas de óxido de grafeno podem ser incorporadas entre as nanofibras de PVA, e obter comparativos que possibilitaram identificar as melhores condições de eletrofiação e formação do compósito.

Agradecimentos

Aos meus pais por me proporcionar apoio e condições para estudar. Ao meu orientador por não medir esforços para realização do projeto e ao total apoio. À Giovanna Picoli pelo apoio durante o projeto.

Referências

S. Thenmozhi, N. Dharmaraj, K. Kadirvelu, and H. Y. Kim, “**Electrospun nanofibers: New generation materials for advanced applications,**” Mater. Sci. Eng. B, vol. 217, pp. 36–48, Mar. 2017.

K.N. Kudin, B. Ozbas, H.C. Schniepp, R.K. Prud’homme, I.A. Aksay, R. Car, **Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets**, Nano Lett. 8 (2008) 36–41. doi:10.1021/nl071822y.