

MEMBRANAS ELETROFIADAS DE PVA / PAA / ÓXIDO DE GRAFENO / NANOPARTÍCULAS DE PRATA (AgNPs)

Gabriellirneu Rocha Sagai (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Giovanna Picoli Libel
(mestrado), Eduardo Radovanovic (Orientador),
e-mail: eradovanovic@uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas / Centro de
Tecnologia / Departamento de Química / Departamento de Eng. Mecânica

Química, Química Inorgânica.

Palavras-chave: eletrofiação, óxido de grafeno, fibras

Resumo

A técnica de eletrofiação vem recebendo grande atenção no que tange à fabricação de nanofibras poliméricas. A escala nano de tais fibras atribuem características desejáveis ao material como a elevada superfície de contato, tornando o material adequado para processos que requerem alta área de contato e interação com outros materiais e solventes, como em técnicas como filtração, suporte de outros materiais, manufatura de fármacos, melhoria ou substituição de tecidos celulares, etc. O grafeno é um material a base de carbono muito estudado por suas interessantes características como alta resistência mecânica, excelente condutor elétrico e térmico e sua leveza. Ao atribuir grupos funcionais oxigenados em sua superfície molecular, obtém-se óxido de grafeno, uma folha de grafeno diminuída de suas características aromáticas. Feltros eletrofiados contendo óxido de grafeno e nanopartículas de prata são preparados neste trabalho.

Introdução

Nanomateriais compósitos que têm como base o óxido de grafeno (GO) e nanopartículas inorgânicas metálicas sintetizadas e ancoradas sobre as folhas de GO através de interações eletrostáticas são considerados os novos materiais híbridos e possuem muitas aplicações. Segundo Naeem (2019), quando as camadas de óxido de grafeno são rearranjadas para interagir com nanopartículas, adicionam-se propriedades interessantes ao material final, como propriedades antibacterianas, de adsorção, fotocatalíticas, entre outras. Uma das utilizações do óxido de grafeno (GO) se dá como substrato para a ancoragem de nanopartículas metálicas e semicondutores para o desenvolvimento de sistemas multicomponentes. Como Lightcap aponta (2010), pode-se fazer a funcionalização de nanopartículas metálicas em superfícies à base de óxido de grafeno e há o registro de novos materiais híbridos obtidos por essa técnica sendo importantes para áreas da eletrônica, óptica, catálise, sensores, etc.

Materiais e métodos

Procedimento Experimental da Síntese e Purificação do GO

O preparo do GO foi realizado através da oxidação do grafite natural do tipo pó de acordo com o método de Hummers modificado por Chang (2013), removendo o NaNO_3 da reação. O sólido resultante do processo foi seco a temperatura ambiente e diluído em 600mL de água deionizada. Por fim, este material foi purificado por diálise durante uma semana usando membranas de diálise até seu pH alcançar um valor maior que 6. A dispersão aquosa do óxido de grafite resultante foi então diluída em 1,2 L de água deionizada, havendo em seguida o processo de dispersão por ultrassom de ponteira com um tempo de 30 min. A dispersão de GO foi então centrifugada em 3000 rpm por 40 min para remover o óxido de grafite não esfoliado.

Síntese das AgNPs sobre a superfície do GO

Na síntese de AgNPs foi utilizado o método de redução química do AgNO_3 usando o borohidreto de sódio (NaBH_4) como agente redutor, segundo a metodologia proposta por Das (2013). 1mL do nanocompósito ($0,4 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) foi misturado com uma solução de AgNO_3 ($6\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Então, 1mL da solução aquosa de citrato de sódio ($0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) foi misturado a reação e agitado a temperatura ambiente por 30min. Em seguida, preparou-se 1 mL de solução aquosa de NaBH_4 ($0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), na qual foi adicionada lentamente à mistura de GO- AgNO_3 sob vigorosa agitação e deixando agitar por um período de 5h. Por fim, a coloração do meio teve uma tonalidade de marrom mais escuro em comparação com o início da reação, tendo como produto final o GO-AgNPs.

Síntese das soluções a serem eletrofiadas

Após a síntese do GO-AgNPs e do GO foram preparadas 3 soluções diferentes para eletrofição. Em um béquer foi adicionado 20mL de óxido de grafeno ($0,1 \text{ mg/mL}$) e 0,2g de ácido cítrico, e então o sistema foi colocado em agitação. Ainda em agitação, lentamente foi adicionado 2,4g de PVA. O sistema foi mantido em agitação durante 12h até se tornar uma solução homogênea. De forma similar, foi preparada uma solução com 5mL de óxido de grafeno e 15mL de GO-AgNPs, e outra com 20mL de água destilada ao invés de óxido de grafeno.

Resultados e Discussão

Através da técnica de difração de raio-X, foram comparadas as estruturas do grafite e o GO originado a partir do mesmo. A diferença entre os difratogramas (a) e (b) se deve à introdução de grupos oxigenados que geram um espaçamento e a separação efetiva entre as camadas de grafeno no grafite, o que confirma o método de oxidação do grafite como efetivo. A Tabela 1 apresenta as informações obtidas pelos cálculos realizados

segundo a lei de Bragg e a equação de Scherrer, utilizando os valores dos ângulos de difração do plano 002 do grafite e do óxido de grafeno.

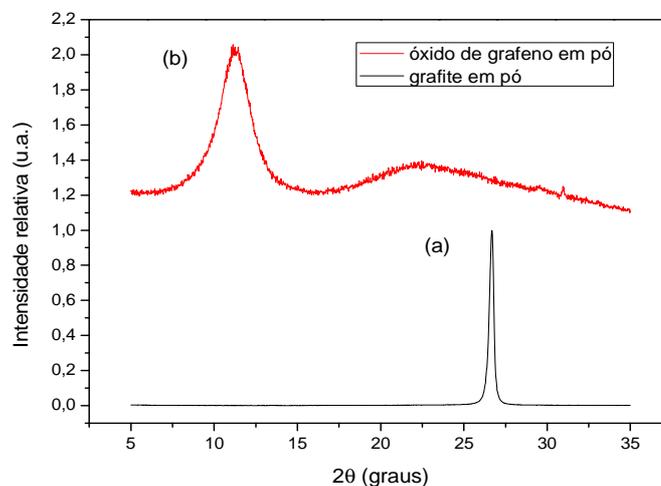


Figura 1 – Difratogramas de raio-X do grafite pó e do óxido de grafeno.

Tabela 1 – Resultados de dados encontrados nos difratogramas de raio-X das amostras de grafite em pó e GO em pó.

Amostra	2θ	d(nm)	C(nm)	Nº delâminas
Grafite pó	26,5	0,334	24,38	73
GO pó	11,22	0,79	3,67	5

A Figura 2 apresenta os espectros Raman do grafite, óxido de grafite e óxido de grafeno. A banda D encontrada na faixa de $1351,5 \text{ cm}^{-1}$ na amostra de GO representa a banda da desordem (fraca) causada pelas bordas do grafite, correspondente a hibridização sp^3 . Já a banda na região de 1586 cm^{-1} (G) corresponde à vibração dos átomos de carbono no plano hexagonal das folhas de grafeno representando a hibridização sp^2 . 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, dando origem ao óxido de grafeno, gerando carbonos com a hibridização sp^3 . A banda D na estrutura do grafite indica que o material apresenta defeitos antes do processo de oxidação. Na figura 3 é exibido os espectros de FTIR do grafite e do óxido de grafeno em pó. O alargamento das bandas e a presença de bandas típicas de grupos ácidos carboxílicos entre 1750 e 1600 cm^{-1} , e álcool (estiramento C-OH em 1100 cm^{-1} e estiramento O-H em 3300 cm^{-1}) são indícios inequívocos da oxidação do grafeno e geração de óxido de grafeno esfoliado. A caracterização por microscopia eletrônica de transmissão das amostras de AgNPs e GO-AgNPs ilustrada na figura 4, revelou partículas morfologicamente esféricas, comprovando a formação de NPs esféricas. Analisando a Figura 4 b), foi construído um histograma da variação de tamanho das nanopartículas, sendo contadas através do *Software Image Pro Plus*, mais de 100 partículas, e encontradas um tamanho em torno de $9,3 \text{ nm}$ para a grande maioria das nanopartículas.

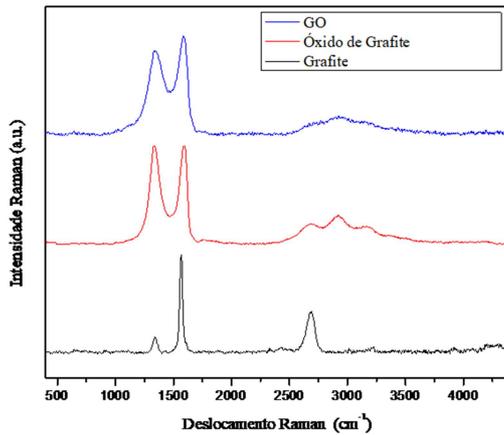


Figura 2 – Espectro Raman do GO, do óxido de grafite e do grafite.

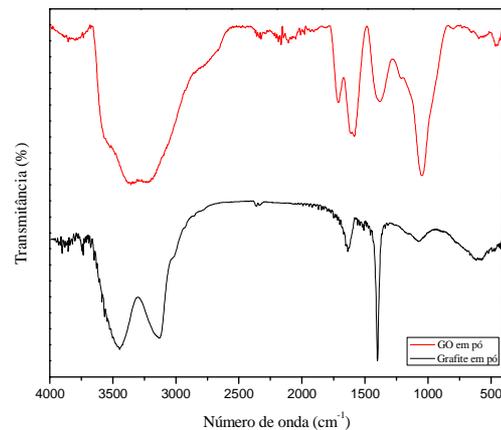


Figura 3 – Espectro FTIR do GO e do grafite.

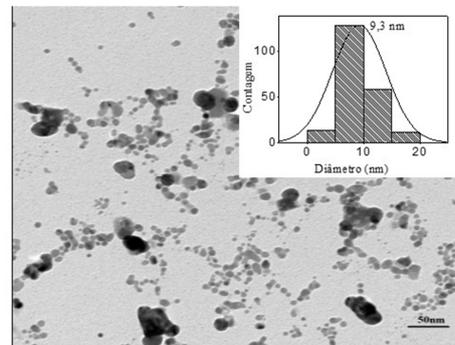
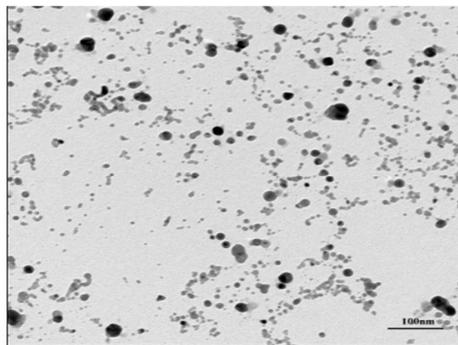


Figura 4 – Micrografias obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão de AgNPs. Inset: histograma de distribuição de diâmetro das nanopartículas de Ag.

Conclusões

Foi sintetizado óxido de grafeno e nanopartículas de prata que podem ser incorporados em nanofibras através do processo de eletrofiação.

Agradecimentos

Ao PIBIC/CNPq/FA/UEM pela bolsa e oportunidade de pesquisa.

Referências

Naeem, H.; Ajmal, M.; Qureshi, R.B.; Muntha, S.T.; Farooq, M.; Siddiq, M.; **J. Environ. Manage**, v.230, p.199–211, 2019.

Lightcap, I. V.; Kosel, T.H.; Kamat, P.V.; **Nano Lett**, v.10, p.577–583, 2010.

Chen, J.; Yao, B.; Li, C.; Shi, G.; **Carbon**, v.64 p.225-229, 2013.

Das, M.R.; Sarma, R.K.; Borah, S.C.; Kumari, R.; Saikia, R.; Deshmukh, A.B.; Shelke, M. V.; Sengupta, P.; Szunerits, S.; Boukherroub, R.; **Colloids Surfaces B Biointerfaces**, v.105, p.128–136, 2013.