

**NANOFIBRAS POLIMÉRICAS MODIFICADAS COM ÓXIDO DE GRAFENO
APLICADAS NA REMOÇÃO DE CORANTE EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Augusto D. Alvarenga^{1,*}, Fernanda L. Migliorini², Kelcilene B.R. Teodoro², Murilo H. M. Facure³,
Daniel S. Correa²

¹ PPG-Biotec UFSCAR, Rodovia Washington Luis Km 235 – CEP – 13560-000, São Carlos, São Paulo

² Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicado ao Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, 13560-970, São Carlos, SP, Brasil

³ PPGQ, Departamento de Química UFSCAR, Rodovia Washington Luis Km 235 – CEP – 13565-905, São Carlos, São Paulo

* Autor correspondente, e-mail: augustoad2@yahoo.com.br

Resumo: Existe uma crescente preocupação em relação ao aumento da concentração de poluentes emergentes em diversos recursos hídricos, sendo que novas técnicas que possam auxiliar a remediar estes problemas tem sido buscada. Por exemplo, sistemas de elevada área superficial como nanofibras poliméricas tem potencial para otimizar a remediação deste tipo de substâncias. Neste trabalho, foram produzidas nanofibras poliméricas fabricadas por fiação por sopro em solução (SBS) e posteriormente modificadas por óxido de grafeno, para aplicação na adsorção do corante azul de metileno, empregado como modelo. Os resultados preliminares indicam que um bom desempenho do GO de múltiplas camadas na adsorção de corante, sendo que novos estudos estão em andamento.

Palavras-chave: Nanofibras, fiação por sopro em solução, grafeno, adsorção de poluentes

POLYMER NANOFIBERS MODIFIED WITH GRAPHENE OXIDE APPLIED IN DYE REMOVAL FROM WATER SAMPLE

Abstract: There is growing concern about the increasing concentration of emerging pollutants in various water resources, which has motivated the development of novel techniques capable to tackle this problem. For instance, high surface area system as polymer nanofibers can optimize the remediation of these substances. In this work we produced polymer nanofibers through solution blow spinning, which were further modified by graphene oxide and used as a platform for dye adsorption. The preliminary results indicate that the multilayer GO presents a good performance in dye removal from water samples and novel experiments are being carried out.

Keywords: Nanofiber, solution blow spinning, graphene, adsorption of pollutants

1. Introdução

A modernização da sociedade tem levado a emissão de novos poluentes em recursos hídricos, incluindo pesticidas, hormônios, antibióticos, além de corantes. Por exemplo, os corantes muito utilizados em diversos setores industriais, sendo que sua presença nos recursos hídricos afeta a transparência da água e a solubilidade de gases (SARATALE et al., 2011) possui ação tóxica para a fauna e a flora aquática (SHAH; DAVE; RAO, 2019), já foram observados doenças neurológicas (ALDA et al., 2017; ZAKARIA; HAMDI; ABDEL-KADER, 2016), efeitos de interações com medicamentos e queda na serotonina (CHAN et al., 2018; KEN GILLMAN, 2011). Existem diversos trabalhos envolvendo a adsorção de AM com diferentes materiais como resíduos agrícolas, esponjas, argilas, nanofibras, etc (LI et al., 2018; MERCANTE et al., 2017a; MOMINA et al., 2019; NOVAIS et al., 2018).

As nanofibras poliméricas, materiais de elevada área superfície e que podem ser

funcionalizadas quimicamente, podem ser utilizadas na adsorção e remoção de poluentes em água. As nanofibras podem ser produzidas de diversas maneiras, incluindo a técnica de eletrofiação (MERCANTE et al., 2017b; YALCINKAYA, 2019) e a técnica de *Solution blow spinning* (MEDEIROS et al., 2009). Esta última é uma técnica relativamente nova e semelhante à eletrofiação que vem ganhando espaço devido ao seu menor custo operacional e maior produtividade. A produção de nanofibras de poliamida 6 é bastante utilizada devido a suas propriedades mecânicas e térmicas interessante (YOON et al., 2017) O óxido de grafeno (GO) e o óxido de grafeno reduzido (rGO) também são materiais com grande potencial de aplicação em diversas áreas. Suas combinações com nanofibras tem se demonstrado eficiência na adsorção de poluentes (MERCANTE et al., 2017a). As folhas de GO possuem maior estabilidade em solução que o GO reduzido devido a repulsão eletrostática entre os grupos aniônicos de oxigênio. Estudos demonstraram uma boa estabilidade do GO sob agitação por 28 dias (CHOWDHURY et al., 2013). Entretanto, não foram encontrados estudos de estabilidade e aplicações de GO armazenados por tempos maiores. Então, este trabalho procurou investigar a utilização de GO armazenados por 18 meses em nanofibras de PA6 produzidas por SBS na adsorção de azul de metileno

2. Materiais e Métodos

A poliamida 6 (PA6) e o azul de metileno (AM) foram adquiridos da *Sigma Aldrich*. O ácido fórmico foi adquirido da *Synth chemical* (São Paulo, Brasil). O diclorometano (CH_2Cl_2), flocos de grafite, ácido clorídrico (HCl), peróxido e hidrogênio (H_2O_2), permanganato de potássio (KMnO_4) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) foram obtidos da Dinamica, Brasil. Todos produtos foram usados sem nenhum pré tratamento.

Os grânulos de PA6 foram diluídos em ácido fórmico e diclorometano e agitados a 1000 rpm por 5 horas a temperatura ambiente para formar uma solução de concentração de 25% (w/v). Essa solução foi utilizada para produzir uma manta de nanofibras pelo método *Solution Blow Spinning* (SBS). O SBS é formado por uma bomba de ejeção controlada modelo NE-300, uma seringa carregada com a solução de polímero, uma agulha de 0,5 mm de diâmetro, um sistema de bicos concêntricos para ejeção do ar comprimido e um coletor cilíndricos rotativo. As condições de produção da manta são a agulha posicionada com uma protuberância de 2 mm da saída do ar, uma taxa de ejeção de $7 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$, 1,5 bar de pressão do ar.

A produção do óxido de grafeno (GO) foi realizada pelo método Hummers já relatado na literatura (CHEN et al., 2013). Uma solução de $3,9 \text{ mgml}^{-1}$ de GO foi estocada por 18 meses sob abrigo da luz e a temperatura ambiente. Essa solução foi diluída a 1 mgml^{-1} e sonificada com 10% de amplitude contínua em um sonificador de ponteira por 30 minutos em banho de gelo.

As mantas de PA6 foram submetidas a um tratamento de plasma a vácuo (*SPI Plasma Prep II system*) por 30 segundos. Imediatamente após a manta foi imersa na solução de GO onde permaneceu por 2 horas. Após esse tempo as mantas foram lavadas com H_2O miliq e secas em dessecador. Essas mantas foram chamadas de PA6GO.

Foram realizados testes de tração no equipamento Q-800. Os corpos de prova foram armazenados em dessecadores por pelo menos 2 dias antes da realização dos testes. Foi realizado uma taxa de rampa de força de $700 \mu\text{m}/\text{min}$ até 10000μ . As dimensões dos corpos de prova foram 6,14 mm de largura, 0,147 mm de espessura e comprimento de 12,89mm.

Os testes de adsorção foram feitos com a manta funcionalizada com GO de $1 \times 1 \text{ cm}$ de dimensão pesando cerca de 5,3 mg em soluções de AM 5ppm em um béquer de 50 ml sob agitação de 150 rpm a temperatura ambiente. Para isto, foram retirados 2ml para realização das medidas no espectrômetro UV-Vis e logo após está alíquota era devolvida no bequer. As medidas de concentração do AM foram realizadas no espectrômetro UV-Vis Lambda-25 (Perkin Elmer) em 664nm.

3. Resultados e Discussão

3.1 Morfologia das mantas e caracterizações

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para estudar a morfologia das mantas de PA6 e do GO incorporado a manta. Na figura 1 podemos observar a morfologia da manta de PA6 e a média da distribuição da largura das fibras foi de 189 ± 51 .

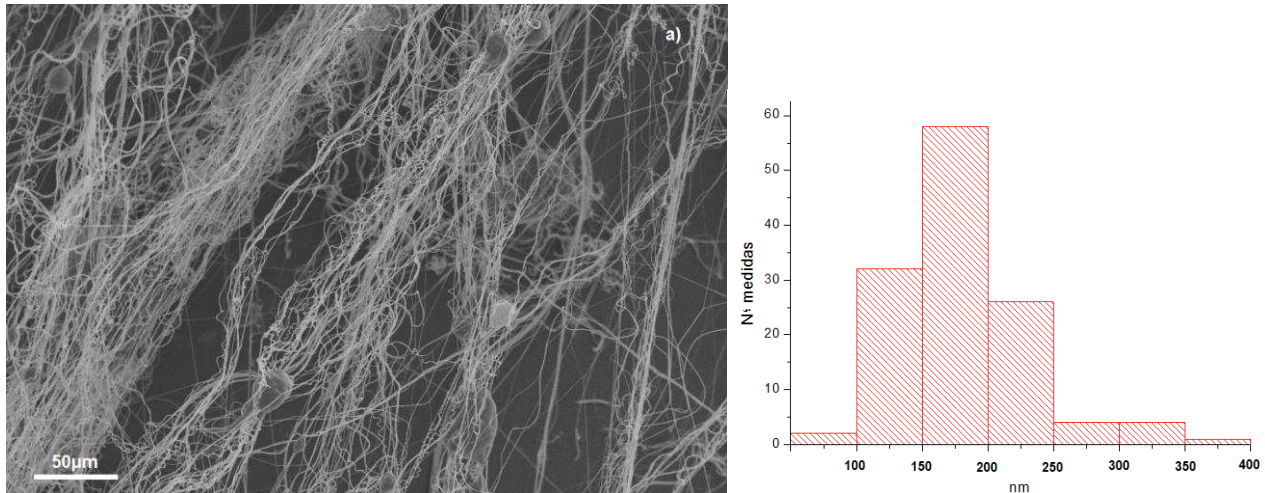


FIGURA 1. MEV de nanofibras dePA6 produzidas por SBS (a). Distribuição de tamanho das fibras (b)

Pode-se observar na figura 2 os resultados dos ensaios mecânicos das mantas PA6 e PA6GO. As mantas de nanofibras de PA6 são aplicadas em processos de filtração devido as suas boas propriedades mecânicas, sendo que os resultados observados aqui condizem com os encontrados na literatura (SETT; STEPHANSEN; YARIN, 2016). A funcionalização da manta PA6 com o GO promoveu maior resistência a tensão e menor elasticidade (SCAFFARO; MAIO, 2019).

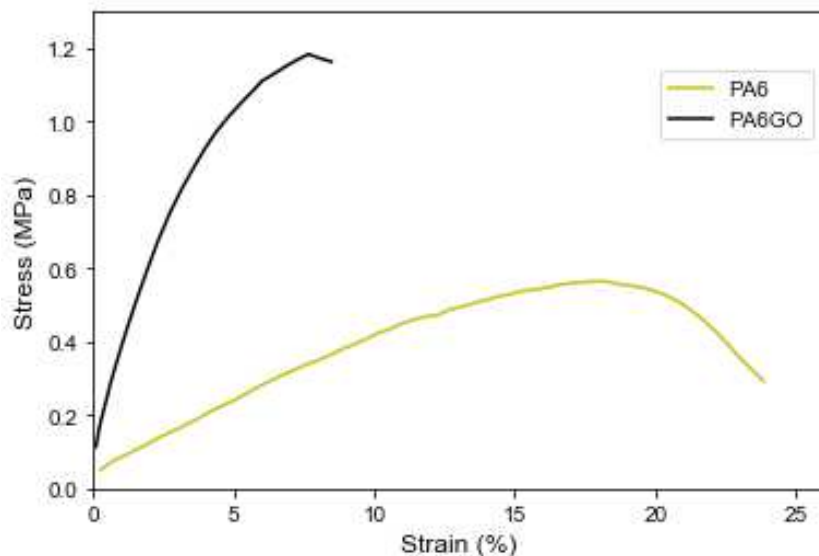


FIGURA 2. Teste de tração da manta de nanofibras de PA6.

A figura 3 mostra morfologia do GO incorporado na manta depois de esfoliado. Nota-se a presença de GO com diferentes níveis de esfoliação. Isso mostra uma certa estabilidade do GO mesmo após 18 meses de armazenamento. O tratamento do ultrassom de ponteira além de contribuir com a esfoliação das folhas de GO também quebrou as folhas de multicamadas em tamanhos menores.

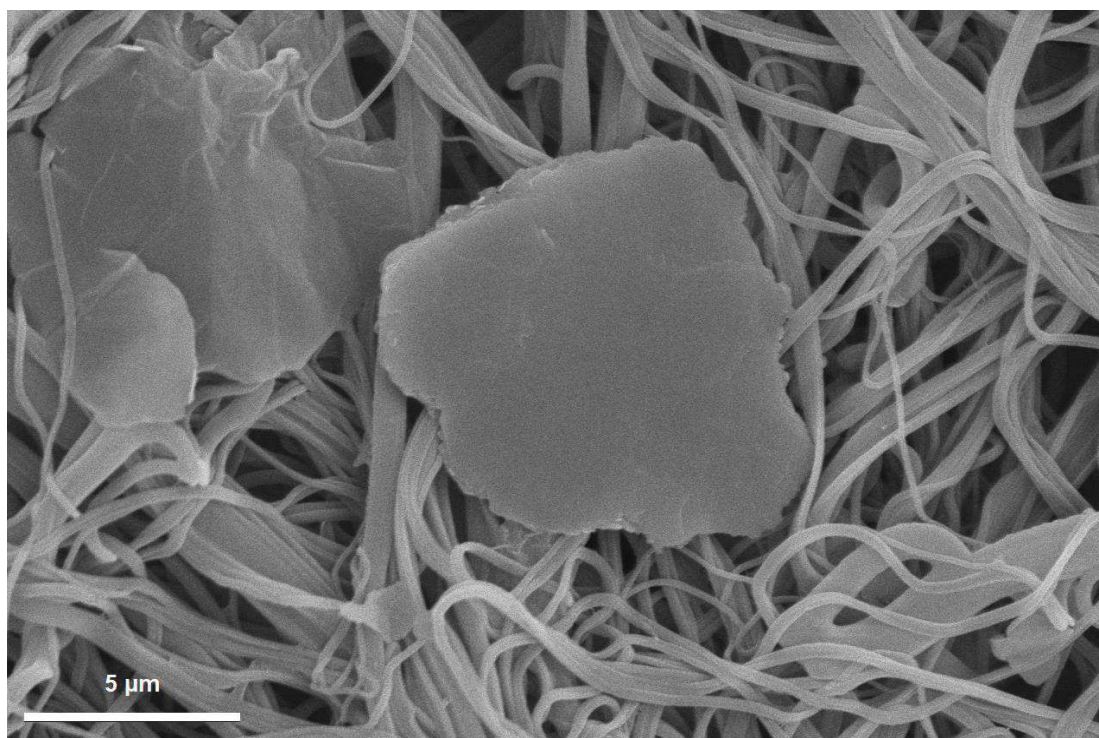


FIGURA 1. MEV da manta PA6GO.

3.2 Adsorção de Azul de Metileno.

Os testes de imersão foram realizados em temperatura ambiente. Enquanto a manta de PA6 adsorveu 6,77% do AM, a manta PA6GO possuiu capacidade de adsorção de 88,4% após 15 horas de imersão. Esses resultados demonstra a eficiência do GO na adsorção de poluentes mesmo depois de 18 meses estocado.

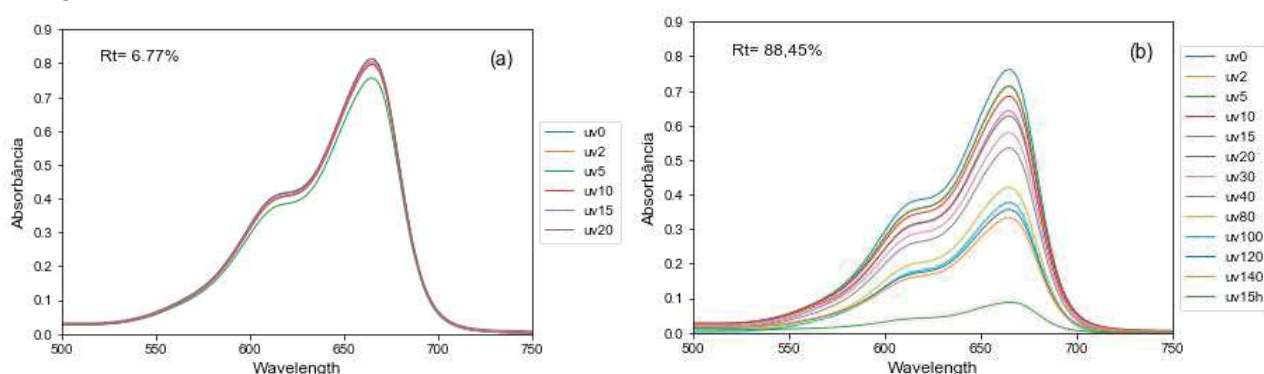


FIGURA 4. Adsorção de AM na manta PA6 (a) e PA6GO (b).

4. Conclusões

Os resultados preliminares obtidos demonstram que a utilização de nanofibras de PA6 produzidas por SBS modificadas com GO estocado por 18 meses na adsorção de AM possuem uma eficiência de 88,4% em 15 horas. Entretanto são necessários mais estudos para determinar o nível de empilhamento de GO durante longos períodos e quais as influências desse empilhamento na eficiência de adsorção de poluentes.

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências de financiamento CAPES – Código de Financiamento 001, FAPESP (2017/10582-8, 2017/21791-7), CNPQ 155512/2018-8, MCTI-SisNano e à Embrapa Agronano.

Referências

- ALDA, M. et al. Methylene blue treatment for residual symptoms of bipolar disorder: Randomised crossover study. **British Journal of Psychiatry**, v. 210, n. 1, p. 54–60, 2017.
- CHAN, B. S. et al. Vasoplegic Shock Treated with Methylene Blue Complicated by Severe Serotonin Syndrome. **Journal of Medical Toxicology**, v. 14, n. 1, p. 100–103, 2018.
- CHEN, J. et al. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. **Carbon**, v. 64, n. 1, p. 225–229, 2013.
- CHOWDHURY, I. et al. Colloidal properties and stability of graphene oxide nanomaterials in the aquatic environment. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 12, p. 6288–6296, 2013.
- KEN GILLMAN, P. Review: CNS toxicity involving methylene blue: The exemplar for understanding and predicting drug interactions that precipitate serotonin toxicity. **Journal of Psychopharmacology**, v. 25, n. 3, p. 429–436, 2011.
- LI, Z. et al. Methylene blue adsorption from aqueous solution by loofah sponge-based porous carbons. **Colloids and Surfaces A**, v. 538, p. 28–35, 2018.
- MEDEIROS, E. S. et al. Solution Blow Spinning: A New Method to Produce Micro- and Nanofibers from Polymer Solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, n. 4, p. 2322–2330, 2009.
- MERCANTE, L. A. et al. Solution blow spun PMMA nanofibers wrapped with reduced graphene oxide as an efficient dye adsorbent. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 17, p. 9087–9094, 2017a.
- MERCANTE, L. A. et al. **Electrospinning-based (bio)sensors for food and agricultural applications: A review** TrAC - Trends in Analytical Chemistry, 2017b.
- MOMINA et al. Optimization study for the desorption of methylene blue dye from clay based adsorbent coating. **Water (Switzerland)**, v. 11, n. 6, 2019.
- NOVAIS, R. M. et al. Biomass fly ash geopolymer monoliths for effective methylene blue removal from wastewaters. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 783–794, 2018.
- SARATALE, R. G. et al. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, p. 138–157, 2011.
- SCAFFARO, R.; MAIO, A. Integrated ternary bionanocomposites with superior mechanical performance via the synergistic role of graphene and plasma treated carbon nanotubes. **Composites Part B: Engineering**, v. 168, n. January, p. 550–559, 2019.
- SETT, S.; STEPHANSEN, K.; YARIN, A. L. Solution-blown nanofiber mats from fish sarcoplasmic protein. **Polymer**, v. 93, p. 78–87, 2016.
- SHAH, D. P.; DAVE, R. S.; RAO, M. S. Enzymatic degradation of textile dye Reactive Orange 13 by newly isolated bacterial strain *Alcaligenes faecalis* PMS-1. **Ayon**, v. 8, n. 5, p. 55, 2019.
- YALCINKAYA, F. A review on advanced nanofiber technology for membrane distillation. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, v. 14, p. 155892501882490, 15 jan. 2019.
- YOON, J. W. et al. Multi-jet electrospinning of polystyrene/polyamide 6 blend: thermal and mechanical properties. **Fashion and Textiles**, v. 4, n. 1, 2017.
- ZAKARIA, A.; HAMDI, N.; ABDEL-KADER, R. M. Methylene Blue Improves Brain Mitochondrial ABAD Functions and Decreases A β in a Neuroinflammatory Alzheimer's Disease Mouse Model. **Molecular Neurobiology**, v. 53, n. 2, p. 1220–1228, 2016.