

Fijación de nanoplaquetas de grafeno en una matriz de fibras poliméricas y su posterior uso como material de soporte de biopelícula anaerobia

Alexa Mariana Salgado-Arreguín ¹, Carlos Velasco- Santos ², Norma Alejandra Vallejo-Cantú ¹, Juan Manuel Méndez-Contreras ¹, Alejandro Alvarado-Lassman ^{1*}

¹ División de Estudios de Posgrado e Investigación, Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Orizaba, Oriente 9 No. 852, col. Emiliano Zapata, C.P. 94320, Orizaba, Veracruz, México

² División de Estudios de Posgrado e Investigación Tecnológico Nacional de México Campus Querétaro Av. Tecnológico s/n Esq. Gral. Mariano Escobedo, Col. Centro Histórico, C.P. 76000, Santiago de Querétaro, Querétaro, México

* Autor de correspondencia: alejandro.al@orizaba.tecnm.mx

Energías Renovables (Nuevos Materiales). Ponencia Presencial.

Recibido: 16 de junio de 2023

Aceptado: 5 de septiembre de 2023

Publicado: 23 de noviembre de 2023

Resumen: En el presente trabajo, se utilizaron fibras de nailon como material de soporte para adherir nanoplaquetas de grafeno (NP) utilizando tres concentraciones diferentes: 30, 50 y 100 mg/mL, respectivamente. Mediante los espectros de FTIR, se compararon las diferentes concentraciones de las fibras: Fibra 30 (F30), Fibra 50 (F50) y Fibra 100 (F100), lo cual se realizó para investigar posibles apariciones de nuevas bandas debido a los grupos funcionales que están presentes por la adición de los nanoplaquetas de grafeno. Se observó, que, en la F30, pequeñas bandas desaparecen a 2913, 1553 y 1467 cm^{-1} , que corresponden a aminas primarias (NH_2) y secundarias ($-\text{NH}-$) que son características del nailon, debido al aumento de la concentración aplicada. En el espectro de la F50, las bandas asociadas al grupo $-\text{NH}-$ aparecen en longitudes de onda a 3027 cm^{-1} atribuidas a las vibraciones de estiramiento de los sustituyentes NH_2 . Por último, en la F100 no hay aparición de nuevos grupos oxigenados (C-O), debido que no hay influencia por la reacción de los grupos carbono (C-C) por la adición de las nanoplaquetas de grafeno, respectivamente. Por otra parte, a través de las micrografías SEM, se observó la distribución de las NP por medio de sonicación, debido a las ventajas que presenta, tales como la simplicidad, económica y fácil de escalar. El objetivo de este trabajo consistió en adherir y dispersar nanoplaquetas de grafeno en una matriz de fibras de nailon por medio de sonicación, utilizando como disolvente agua destilada. Asimismo, por medio de técnicas de FTIR y SEM se obtuvieron resultados para identificar la presencia de grupos funcionales y definir con mayor precisión las dimensiones y morfología de las fibras, debido a la interacción de las nanoplaquetas de grafeno.

Palabras clave: Nanoplaquetas de grafeno; Biopelícula bacteriana; fibras inertes

Graphene nanoplatelet fixation in a polymeric fiber matrix and its further use as an anaerobic biofilm support material

Abstract: In the present work, nylon fibers were used as a support material to adhere graphene nanoplatelets (NPs) using three different concentrations: 30, 50, and 100 mg/mL, respectively. Using the FTIR spectra, the different concentrations of the nanoplatelets in the fibers were compared: Fiber 30 (F30), Fiber 50 (F50) and Fiber 100 (F100), which was carried out to investigate possible appearances of new bands due to the functional groups that appear by the addition of graphene nanoplatelets. It was observed that, in the F30, small bands disappear at 2913, 1553 and 1467 cm^{-1} , which correspond to primary (NH_2) and secondary ($-\text{NH}-$) amines that are characteristic of nylon, due to the increase in the applied concentration. In the F50 spectrum, the bands associated with the $-\text{NH}-$ group appear at wavelengths at 3027 cm^{-1} attributed to the stretching vibrations of the NH_2 substituents. Finally, in the F100 there is no appearance of new oxygenated groups (C-O), since there is no influence by the reaction of the carbon groups (C-C) by the addition of the graphene nanoplatelets, respectively. On the other hand, through the SEM micrographs, the distribution of the NPs deposited by means of sonication was observed, showing the advantages of this method, such as simplicity, economic and easy to scale. The objective of this work was to adhere and disperse graphene nanoplatelets in a matrix of nylon fibers by means of sonication, using distilled water as solvent. Likewise, through FTIR and SEM techniques, results were obtained to identify the presence of functional groups and define with greater precision the dimensions and morphology of the fibers, due to the interaction of the graphene nanoplatelets.

Keywords: Graphene Nanoplatelets; Bacterial biofilm; Inert fibers

Introducción

Las nanoplaquetas de grafeno consisten en pequeños copos de unas pocas a varias capas de grafeno apilado que presenta parcialmente las propiedades de láminas de grafeno con menores costos de producción (Pérez-Ramírez *et al.*,

2022; Sani *et al.*, 2018). Este material es considerado 2D con un espesor entre 3 y 100 nm, aunque algunos materiales con mayor espesor como 250 nm están disponibles comercialmente. En trabajos previos, se ha reportado las propiedades y características en estos materiales, que los convierten en una interesante alternativa por su utilización en diferentes aplicaciones como refuerzo de matrices poliméricas (Prolongo *et al.*, 2014; Abbasi *et al.*, 2018), energía y revestimiento (Sest *et al.*, 2018) con resultados sobresalientes. Sin embargo, se ha reportado que los materiales a base de grafeno muestran propiedades antimicrobianas o aumento de la adherencia bacteriana (Amieva *et al.*, 2015). Ésta última, es una opción sustentable para la producción de biopelícula bacteriana, la cual consiste en comunidades de microorganismos inmovilizados que crecen impregnados en una matriz de expolisacáridos adheridos a una superficie inerte o a un tejido vivo y que ofrece beneficios importantes en biorreactores; como por ejemplo, una mayor superficie de contacto entre el sustrato y la biomasa, así como la fácil separación del agua tratada de la biomasa y un diseño compacto (Rinaudi y González, 2009; Rosas-Mendoza *et al.*, 2018). Por otra parte, la adición de nanomateriales grafénicos para mejorar el proceso de digestión anaerobia, se ha incrementado exponencialmente y los beneficios de esta adición pueden observarse desde diferentes aspectos: aumento de la producción de biogás, enriquecimiento de metano en biogás, eliminación de problemas de formación de espuma, funcionamiento más estable y ausencia de problemas de inhibición (Barrena *et al.*, 2022). Sin embargo, diferentes estudios de investigación han reportado que la mezcla de compuestos de grafeno-polímero y nanomateriales de refuerzo a base de fibra de vidrio, son una tendencia emergente para un soporte fijo y retención de biomasa en digestores anaeróbicos, para el aumento de producción de metano (Liu *et al.*, 2020; Kumar *et al.*, 2021). Por lo tanto, el objetivo de este trabajo consistió en adherir y dispersar nanoplaquetas de grafeno en una matriz de fibras de nailon por medio de sonicación, utilizando como disolvente agua destilada. Asimismo, por medio de técnicas de FTIR y SEM se obtuvieron resultados para identificar la presencia de grupos funcionales y definir con mayor precisión las dimensiones y morfología de las fibras, debido por la interacción de las nanoplaquetas de grafeno.

Materiales y Métodos

Obtención de las nanoplaquetas de grafeno a partir del grafito convencional

El proceso se desarrolló en dos etapas.

Etapa 1: Se empleó polvo de grafito convencional (GC) (Química Meyer). Se introdujeron 200 g de GC y 4000 mL de agua destilada en un equipo de explosión de vapor. Las condiciones para la explosión de vapor fueron 170 °C y 130 PSI, y el proceso se llevó a cabo durante 45 min. Posteriormente, la cámara se despresurizó y el sólido explotado con vapor se secó a 70 °C luego de una etapa de decantación para eliminar el exceso de agua. El polvo seco corresponde a grafito explotado con vapor, (GEV) y es almacenado.

Etapa 2: El precursor grafitico explotado, obtenido en la etapa 1, se exfolió empleando 500 mg de GEV mezclados con 50 mL de agua destilada. Posteriormente, se exfolió utilizando una punta ultrasónica (CP Ultrasonic Processor CP750) con potencia de 750 W, frecuencia de 20 kHz y amplitud del 50% durante 80 min. La dispersión se secó a 70 °C para obtener grafito exfoliado y explotado con vapor (NGC-EE). En la Figura 1, se ilustra los pasos representativos para la obtención de las nanoplaquetas de grafeno (NP) por medio de las dos etapas anteriormente mencionadas (Ramos-Galicia *et al.*, 2021).



Figura 1. Proceso de obtención de nanoplaquetas de grafeno; (a) Exfoliado de grafito explotado; (b) Secado y pulverizado de nanoplaquetas de grafeno.

Preparación e impregnación de nanomateriales en la matriz de fibras de nailon

Se utilizaron fibras comerciales de nailon (marca 3M) de 5x5 cm y se secaron con la finalidad de eliminar la humedad presente en ellas, a 65 °C por 24 h como se observa en la Figura 2 (a) y (b). Posteriormente, se prepararon las siguientes concentraciones de 30, 50 y 100 mg/mL de nanoplaquetas de grafeno y se sonicaron con 100 mL en agua destilada por 30 min. A continuación, se sumergieron las fibras en viales de 35 mL y utilizando un baño ultrasónico (VEVOR JPS-A, 40 KHz) se sonicaron durante 1 h a 40°C para una mejor dispersión del nanomaterial en la fibra. Finalmente se secaron a 65 °C por 24 h como se muestra en la Figura 3.

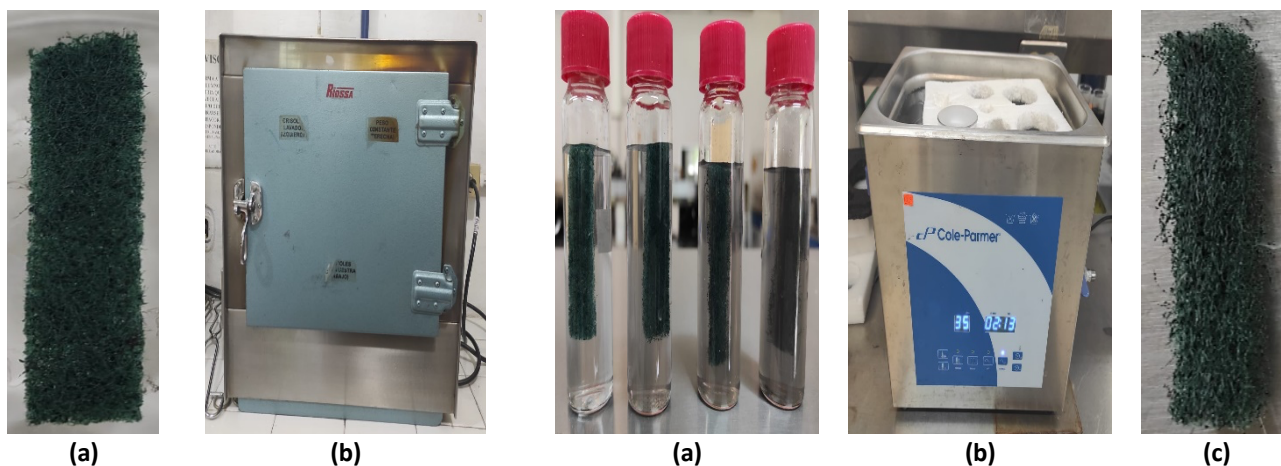


Figura 2. Preparación fibras (a) secado y (b) peso constante de las fibras

Figura 3. Impregnado de nanoplaquetas en las fibras: (a) preparación de las concentraciones; (b) sonicación y (c) secado de las fibras.)

Caracterización inicial de las fibras impregnadas con nanoplaquetas de grafeno

En la Tabla 1, se muestran los métodos microscópicos y espectroscópicos a emplear, con el fin de establecer una correlación entre la estructura de las nanoplaquetas; determinando cómo estos factores influyen en el desempeño en las fibras.

Tabla 1. Caracterización de las nanoplaquetas de grafeno

Parámetro	Método/Equipo
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier/Espectrómetro FT-IR Bruker Vector 33 (cm ⁻¹)
SEM	Microscopia electrónica de barrido/ Nova Nano SEM 200 FEI

Resultados y Discusión

La espectroscopia infrarroja se realizó para investigar posibles apariciones de nuevas bandas debido a grupos oxigenados después del proceso de explosión de vapor y exfoliación en las nanoplaquetas de grafeno. En la Figura 4, el GC muestra la presencia de dos bandas alrededor de 902 cm⁻¹ y 965 cm⁻¹ que se atribuyen a la vibración de estiramiento de los grupos epoxi y a la vibración de estiramiento de los grupos oxigenados (C-O) respectivamente. Después de que GC esté expuesto al proceso de explosión de vapor (GE) durante 45 minutos, la banda a 991 cm⁻¹ se vuelve más intensa pero no hay aparición de otros grupos oxigenados. Esto indica que en la generación de grupos oxigenados no hay influencia de presión, tiempo de explosión y temperatura durante el paso de vapor de explosión, considerando al GC como material de partida (Pérez-Ramírez *et al.*, 2022). Con respecto a la muestra NP no se detectan nuevos grupos oxigenados, por tanto, en el tiempo de exfoliación aplicado no se promueve ninguna funcionalización de las nanoplaquetas. Es importante resaltar la importancia del uso de agua pura en este trabajo, ya que no se requiere un

paso de purificación adicional para eliminar los estabilizadores, como se menciona en los trabajos reportados (Xu *et al.*, 2018).

En los espectros FTIR de la fibra blanco (FB) se puede observar que las bandas a 3028 cm^{-1} , y las que surgen a 1450 cm^{-1} se pueden atribuir al estiramiento, deformación y movimiento de vibraciones de los enlaces N-H. Las bandas de 2920 y 2844 cm^{-1} están asociadas a las vibraciones de estiramiento del grupo CH_2 . A su vez, las vibraciones de estiramiento C=O se pueden observar alrededor de 1711 cm^{-1} . El estiramiento, la deformación asimétrica y el movimiento de los grupos amida NH se observan a 1552 , 1492 y 1451 cm^{-1} , respectivamente. Las bandas en 1090 , 874 y 725 cm^{-1} están asociadas con las vibraciones de estiramiento y flexión de los enlaces C-C, respectivamente.

En los espectros de las muestras FB y F30 de la Figura 5, así como las muestras de F50 y F100, se pueden observar las bandas características de estos materiales. La comparación de las diferentes concentraciones con el material base (Fibra blanco) nos permite observar la desaparición de bandas en 2913 , 1553 y 1467 cm^{-1} en la F30, correspondientes a aminas primarias (NH_2) y secundarias ($-\text{NH}-$).

Asimismo, la desaparición de otras bandas en los espectros de las diferentes concentraciones, debido al aumento de la concentración aplicada. En el espectro de la F50 las bandas asociadas al grupo $-\text{NH}$ aparecen en longitudes de onda de 3027 cm^{-1} y las atribuidas a las vibraciones de estiramiento de los sustituyentes NH_2 se sitúan en torno a 1550 y 1450 cm^{-1} . La ausencia de las bandas antes mencionadas podría ser provocada por la interacción entre el material base (nailon), o incluso por la reacción de los grupos carbono (C-C) respectivamente, de las nanoplaquetas de grafeno.

Por último, en la F100 no hay aparición de otros grupos oxigenados (C-O). De acuerdo con la bibliografía la adición de nanomateriales de carbono cambió las intensidades de los picos en comparación con el polímero puro, lo que indica una cristalinidad mejorada, como se ve en el acercamiento de los picos cristalinos (Navarro *et al.*, 2013; García-Pérez *et al.*, 2017). Asimismo, que en la generación de grupos oxigenados no hay influencia de presión, tiempo de explosión y temperatura durante el paso de vapor de explosión, considerando al GC como material de partida.

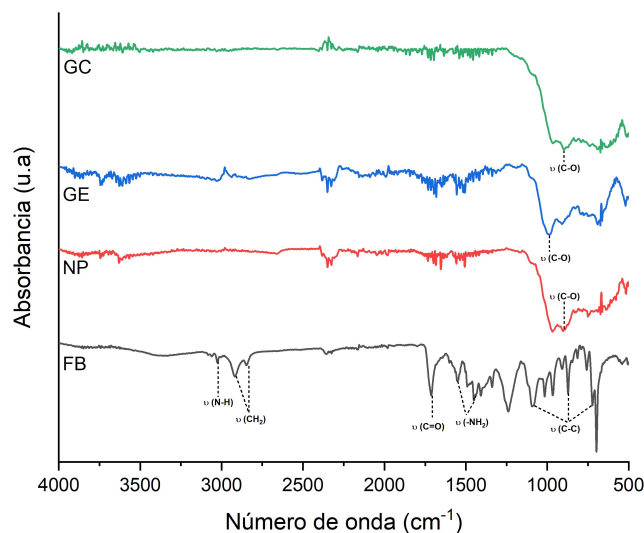


Figura 4. Espectro infrarrojo de las muestras (a) CG: grafito convencional, GE: grafito explotado, NP: nanoplaquetas y FB: fibra blanco.

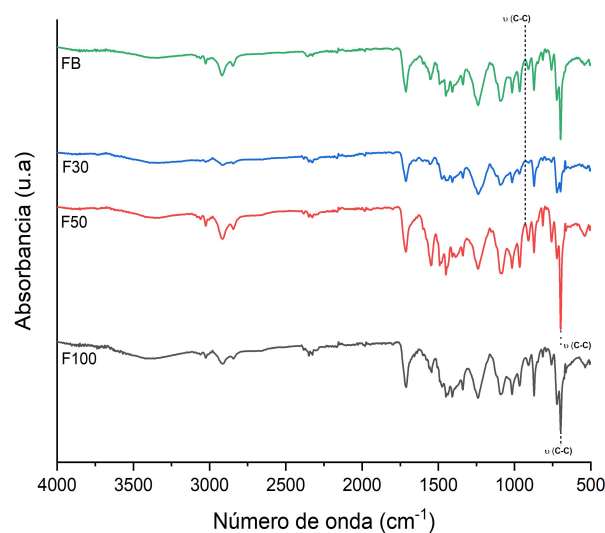


Figura 5. Espectro infrarrojo de las diferentes concentraciones en las fibras: (a) FB: fibra blanco, FB30: fibra 30, FB50: fibra 50 y FB100: fibra 100.

Se utilizó el análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) para evaluar los cambios en la morfología e investigar la microestructura de la superficie en las fibras. El análisis SEM se realizó con las siguientes concentraciones 30,50 y 100 mg/ml, con la finalidad de observar con cual concentración hubo una mayor impregnación y dispersión de las nanoplaquetas de grafeno en las fibras.

La FB sin NP previo posee una superficie lisa Figura 6 (a), donde se observa modificada después de las dispersiones. Al aumentar la concentración de las nanoplaquetas de grafeno, resultó en una modificación morfológica de la superficie

de las muestras de las fibras. Las superficies muestran alteración y mayor concentración del nanomaterial y estaban claramente fragmentadas en apariencia. De acuerdo con la concentración del nanomaterial se evidencian la presencia de las nanoplaquetas en la superficie debido a la dispersión de estos, reflejándose en la ruptura de la superficie y mostrando fisuras.

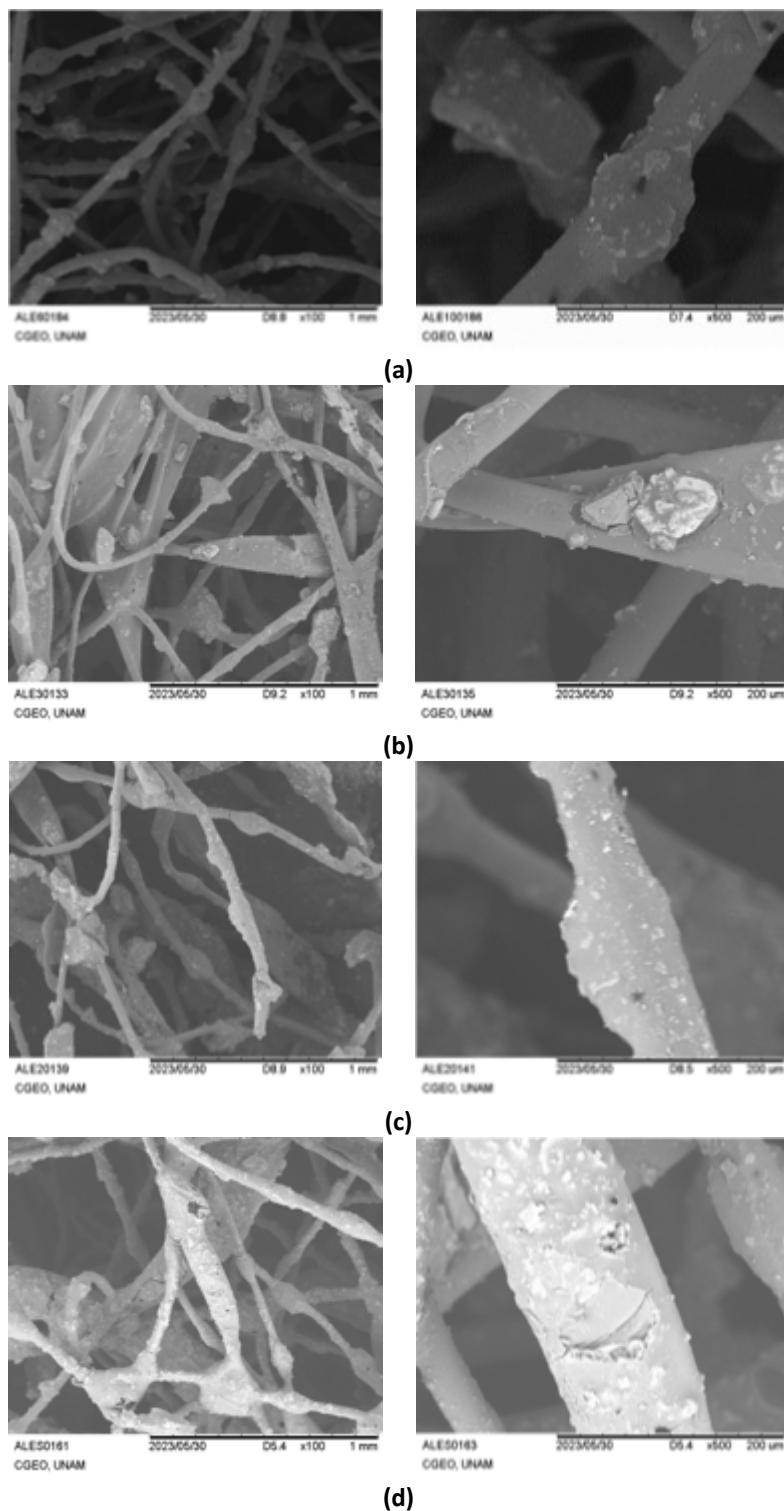


Figura 6. Imágenes SEM de las fibras obtenidas con las diferentes concentraciones: (a) Fibra blanco (FB); (b) Fibra con concentración de 30 mg/ml (F30); (c) Fibra con concentración de 50 mg/ml (F50); (d) Fibra con concentración de 100 mg/ml (F100).

Conclusiones

Las fibras de nailon funcionan como una matriz efectiva para la adsorción por medio de sonicación de nanoplaquetas de grafeno debido a la gran área superficial y tamaño de poro pequeño. Se demostró que, a partir de la concentración de la F30, hay una mejor dispersión de las nanoplaquetas después de 1 h en el baño de ultrasonido. Mientras, en las dispersiones de las F50 y F100 presentaron el aumento en la concentración del material grafénico, esto afecta directamente la cantidad de material depositado sobre las fibras, pero también influye positivamente en su tamaño y distribución. Los análisis efectuados mediante FTIR y SEM permitieron corroborar la presencia de nanoplaquetas de grafeno sobre la superficie de la matriz de fibras de nailon. El método empleado por medio de sonicación para la dispersión de nanomateriales en la matriz de fibras de nailon hace posible su uso potencial en la elaboración de un soporte para la generación de biopelícula bacteriana, como ya se ha reportado en estudios previos y que será tema de una próxima publicación.

Bibliografía

- Abbasi, H., Antunes, M., y Velasco, J. I. (2018). Effects of carbon nanotubes/graphene nanoplatelets hybrid systems on the structure and properties of polyetherimide-based foams. *Polymers*, 10(4), 348. <https://doi.org/10.3390/polym10040348>.
- Amieva, E. J. C., Fuentes-Ramirez, R., Martinez-Hernandez, A. L., Millan-Chiu, B., Lopez-Marin, L. M., Castaño, V. M., & Velasco-Santos, C. (2015). Graphene oxide and reduced graphene oxide modification with polypeptide chains from chicken feather keratin. *Journal of Alloys and Compounds*, 643, S137-S143. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.062>.
- Baniamerian, H., Isfahani, P. G., Tsapekos, P., Alvarado-Morales, M., Shahrokhi, M., Vossoughi, M., & Angelidaki, I. (2019). Application of nano-structured materials in anaerobic digestion: Current status and perspectives. *Chemosphere*, 229, 188-199. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.193>.
- Barrena, R., Moral-Vico, J., Font, X., & Sánchez, A. (2022). Enhancement of anaerobic digestion with nanomaterials: A mini review. *Energies*, 15(14), 5087. <https://doi.org/10.3390/en15145087>.
- García-Pérez, C., Menchaca-Campos, C., García-Sánchez, M. A., Pereyra-Laguna, E., Rodríguez-Pérez, O., & Uruchurtu-Chavarín, J. (2017). Nylon/porphyrin/graphene oxide fiber ternary composite, synthesis and characterization. *Open Journal of Composite Materials*, 7(3), 146-165. <https://doi.org/10.4236/ojcm.2017.73009>.
- Kumar, S. S. A., Bashir, S., Ramesh, K., & Ramesh, S. (2021). New perspectives on Graphene/Graphene oxide based polymer nanocomposites for corrosion applications: The relevance of the Graphene/Polymer barrier coatings. *Progress in Organic Coatings*, 154, 106215. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106215>.
- Liu, J., Liu, T., Chen, S., Yu, H., Zhang, Y., & Quan, X. (2020). Enhancing anaerobic digestion in anaerobic integrated floating fixed-film activated sludge (An-IFAS) system using novel electron mediator suspended biofilm carriers. *Water Research*, 175, 115697. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115697>.
- Navarro-Pardo, F., Martínez-Barrera, G., Martínez-Hernández, A. L., Castaño, V. M., Rivera-Armenta, J. L., Medellín-Rodríguez, F., & Velasco-Santos, C. (2013). Effects on the thermo-mechanical and crystallinity properties of nylon 6, 6 electrospun fibres reinforced with one dimensional (1D) and two dimensional (2D) carbon. *Materials*, 6(8), 3494-3513. <https://doi.org/10.3390/ma6083494>.
- Pérez-Ramírez, E. E., Ramos-Galicia, L., de la Luz-Asunción, M., Saucedo-Rivalcoba, V., Martínez-Hernández, A. L., Rubio-Rosas, E., & Velasco-Santos, C. (2022). A Green and Easy Large Scale Method for Obtaining Graphene Nanoplatelets by Steam Explosion and Ultrasonic Exfoliation. *ChemistrySelect*, 7(33), e202202425. <https://doi.org/10.1002/slct.202202425>.
- Prolongo, S. G., Jimenez-Suarez, A., Moriche, R., & Urena, A. (2014). Graphene nanoplatelets thickness and lateral size influence on the morphology and behavior of epoxy composites. *European Polymer Journal*, 53, 292-301. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.01.019>.
- Ramos-Galicia, L., Reyes-Vazquez, C. D., Martínez-Hernández, A. L., Rodríguez-González, J. A., Rubio-González, C., Almendarez-Camarillo, A., & Velasco-Santos, C. (2021). Performance of Graphene Derivatives Produced by Chemical and Physical Methods as Reinforcements in Glass Fiber Composite Laminates. *Applied Composite Materials*, 28, 923-949. <https://doi.org/10.1007/s10443-021-09895-x>.
- Rinaudi, L. V., y González, J. E. (2009). The low-molecular-weight fraction of exopolysaccharide II from *Sinorhizobium meliloti* is a crucial determinant of biofilm formation. *Journal of bacteriology*, 191(23), 7216-7224. <https://doi.org/10.1128/jb.01063-09>.
- Rosas-Mendoza, E. S., Méndez-Contreras, J. M., Martínez-Sibaja, A., Vallejo-Cantú, N. A., & Alvarado-Lassman, A. (2018). Anaerobic digestion of citrus industry effluents using an Anaerobic Hybrid Reactor. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 20, 1387-1397. <https://doi.org/10.1007/s10098-017-1483-1>.
- Sani, E., Vallejo, J. P., Cabaleiro, D., & Lugo, L. (2018). Functionalized graphene nanoplatelet-nanofluids for solar thermal collectors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 185, 205-209. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.05.038>.
- Xu, Y., Cao, H., Xue, Y., Li, B., & Cai, W. (2018). Liquid-phase exfoliation of graphene: an overview on exfoliation media, techniques, and challenges. *Nanomaterials*, 8(11), 942. <https://doi.org/10.3390/nano8110942>.