

Optimización por la metodología de superficie de respuesta de la fabricación de un material nanoestructurado compuesto de nanohilos de nylon con grafeno

Use of surface response methodology to optimize the manufacture of a nanostructured material composed of nylon nanowires with graphene

Sebastián Coba D.¹, Alis Pataquiva-M.¹

¹Departamento de Ingeniería, Universidad Jorge Tadeo Lozano
Bogotá, Colombia

RESUMEN

En el presente trabajo se llevaron a cabo dos diseños experimentales para la determinación de las condiciones óptimas de la fabricación de nanohilos de nylon y síntesis de grafeno, para lo cual se obtuvo: 0.68 M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 11.45 V; 27 kV, 2.3 mL/h y 11.40 cm de distancia de la aguja al colector (cm); respectivamente. De esta manera, se produjeron electrohilos de nylon y grafeno, ambos de tamaño nanométrico. A partir de estos materiales se preparó un compuesto nanohilos/grafeno, a las condiciones óptimas de fabricación. Los materiales obtenidos (nanohilos de nylon, grafeno y compuesto) fueron caracterizados morfológica (SEM) y químicamente (FTIR, UV), comprobando su escala nanométrica, grupos funcionales y sus propiedades bloqueadoras de rayos UV. Es así, como este trabajo abre una nueva perspectiva al uso de nylon reciclado para la obtención de hilos electrohilados de diámetro nanométrico que pueden ser funcionalizados, en este caso con grafeno, y exhibir propiedades deseables en industrias tales como la textil, entre otras.

Palabras clave: superficie de respuesta, electrohilado, nanohilos de nylon, grafeno

ABSTRACT

In the present work, two experimental designs were carried out to find the optimal conditions to manufacture nylon nanowires and to synthesize graphene. The results obtained were: 0.68 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and 11.45 V; and 27 kV, 2.3 mL / h and 11.40 cm as the distance from the needle to the collector, respectively. This way, nylon nanowires and graphene were produced, both of nanometric size. Using these materials, a nanowire/graphene composite was prepared using optimum manufacturing conditions. The materials obtained (nylon nanowires, graphene and composite) were characterized morphologically (SEM) and chemically (FTIR, UV), verifying their nanometric scale, functional groups and their UV blocking properties. This work opens new perspectives for the use of recycled nylon to obtain electrospun nano-fibers that can be functionalized, in this case with graphene, and exhibit interesting properties for industrial applications, such as the fabrication of textile, among others.

Keywords: surface response, electrospinning, graphene, nylon nanofibers

1. INTRODUCCIÓN

La técnica del electrohilado ha sido desarrollada para la producción de fibras de tamaño nanométrico [1]. El proceso de producción de estas fibras utiliza descargas de alto voltaje entre la superficie del polímero saliente de la aguja de inyección y el colector de la muestra, con el fin de crear el cono de Taylor para que el polímero se solidifique y adquiera la

característica de nanofibra mientras es atraído por la superficie recolectora [2]–[5]. La formación de nanofibras se ve afectada por diferentes parámetros como las propiedades reológicas de la solución, el potencial eléctrico y la presión hidrostática en la aguja de inyección, la distancia aguja colector, las condiciones de la cámara, entre otros [6], [7].

La amplia proporción que existe entre el área superficial y el volumen del material nanohilado y su

* Correspondencia:

E-mail: jorges.cobad@utadeo.edu.co, alisy.pataquivam@utadeo.edu.co

alta porosidad hace de este un material atractivo para muchos tipos de aplicaciones en ingeniería de tejidos, filtración, biomédica, electrónica, textiles entre otros [8]–[11].

Se ha demostrado que la adición de grafeno a una matriz polimérica potencializa las propiedades como la capacidad hidrófoba, antibacterial y conductora del material. Este tipo de propiedades hace que el material sea muy atractivo desde el punto de vista de la aplicación final [12].

Entre uno de los polímeros más destacados para la producción de nanohilos se encuentra el nylon ya que sus propiedades de dureza, resiliencia y fácil procesabilidad facilitan el uso de este material en diferentes campos de aplicación [2]. China es el país con mayor producción de nylon en el mundo produciendo 84400 toneladas para el 2012, siendo más de la mitad de la producción mundial [13]. Los productos hechos a partir de nylon son muy variados, no así las investigaciones que se ocupan de su reciclaje [14]–[17]. Sin embargo, son muy pocas las investigaciones que incluyan nylon reciclado para la formación de hilos a escala nanométrica para la producción de nuevos materiales empleando la ruta de electrospinning.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Electrohilado de nylon empleando la técnica de electrospinning

a) Preparación de la solución polimérica

Nylon comercial, número 6 fue disuelto en ácido fórmico (85 % v/v) a una concentración de 10% w/w, la solución fue almacenada a temperatura ambiente y los experimentos se realizaron a temperatura ambiente de igual forma.

b) Proceso de electrohilado

La solución polimérica se tomó en una jeringa de 20 mL la cual estaba unida a una aguja de 2.0 mm de diámetro. Se conectó el electrodo positivo de la fuente de poder a la aguja mientras que el electrodo negativo fue conectado a una lámina de papel aluminio como se muestra en Fig 1. Diferentes condiciones de voltaje, distancia aguja colector y caudal fueron empleadas para la producción de los nanohilos con el fin de realizar el proceso de optimización por la metodología de superficie de respuesta, cuyo valor a obtener es el diámetro promedio de las fibras. La tabla I muestra el diseño experimental planteado para tal efecto. El proceso fue llevado a cabo en el equipo NANOFIB 100 de QUBITeXp®.

Tabla I. Valores del diseño experimental central compuesto para la fabricación de nanohilos

Factor	Factor Codificado		
	-1	0	1
Voltaje (kV)	27	28	29
Caudal (mL/h)	1	2	3
Distancia Aguja-Colector (cm)	9	11	13

2.2 Síntesis de grafeno por exfoliación electroquímica

El grafeno fue sintetizado a partir del método exfoliación electroquímica de minas de grafito en una solución electrolítica de sulfato de amonio, esta metodología consiste en sumergir los electrodos (minas de grafito número 2B de 2 mm de diámetro marca Faber Castell®) en una celda de electrólisis. La distancia entre electrodos fue de 4 cm. Las condiciones de concentración de la sal $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y voltaje fueron fijadas por un diseño experimental como se muestra en la tabla II, el cual tiene como respuestas el porcentaje de rendimiento de producto obtenido y el espesor promedio de las capas de grafeno. Una vez terminada la exfoliación, los productos obtenidos fueron llevados a centrifugación a 4000 rpm durante 45 min con el fin de separar el precipitado de la solución, posteriormente, este se secó en una mufla a 200°C durante 1 hora y el polvo obtenido se maceró en un mortero de ágata con el fin de reducir el tamaño de la partícula. Finalmente, las muestras obtenidas se caracterizaron en morfología con el microscopio electrónico de barrido (SEM) para analizar la respuesta del diseño experimental con el software ImageJ [18].

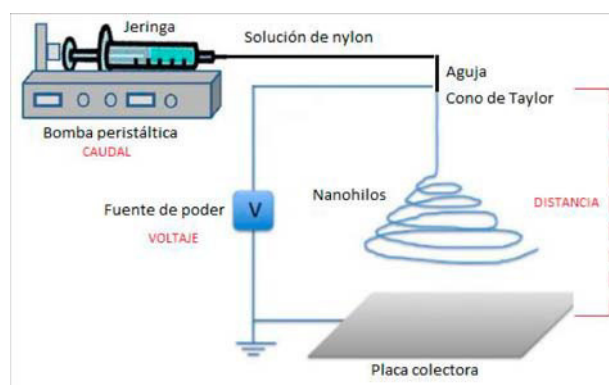


Figura 1. Montaje simplificado de la técnica de electrospinning empleado en la producción de nanohilos de nylon. Caudal, voltaje y distancia de la aguja al colector fueron las tres variables estudiadas en el diseño experimental, mientras a respuesta fue el diámetro promedio de los nanohilos formados.

Tabla II. Valores del diseño experimental central compuesto para la fabricación de grafeno

Factor	Factor Codificado		
	-1	0	1
Concentración de la sal (M)	0.1	0.55	1
Voltaje (V)	10	11	12

2.3 Producción del composito nanohilos/grafeno

A la solución de Nylon preparada se le añadió grafeno en una proporción de 1% w/v, obtenido con los valores óptimos, se homogenizó la mezcla y se tomó en una jeringa de 20 mL la cual fue colocada en el equipo de electrohilado y se ajustaron los parámetros de producción a los valores óptimos obtenidos a través de la superficie de respuesta.

2.4 Caracterización de los materiales obtenidos

a) Caracterización física: SEM

Las características morfológicas del grafeno y de los nanohilos de nylon fueron estudiadas usando un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-6490LV), el espesor de las capas de grafeno y el diámetro de los nanohilos fueron medidos por medio del software ImageJ 1.47V (NIH, USA).

b) Caracterización química: FTIR

El análisis por espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier fue obtenido usando el espectrómetro infrarrojo (Agilent Cary 630 FTIR).

c) Prueba de bloqueo de UV

La habilidad del material compuesto de grafeno/nanohilos de bloquear los rayos UV fue evaluada usando un espectrofómeto UVvisible (Thermo Scientific, Evolution 300) en el rango de 200 a 800 nm. Las nanofibras de 2cm x 2cm fueron usadas directamente para la prueba. El espectro obtenido en absorbancia vs longitud de onda fue usado para comparar la capacidad de bloqueo de UV del material.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Optimización de la producción de nanohilos

La metodología de superficie de respuesta y el diseño central compuesto fueron usados para establecer el efecto de las variables voltaje, caudal y distancia aguja colector en la fabricación de nanohilos de nylon. En la tabla III se presentan los resultados obtenidos para cada experimento realizado.

Tabla III. Diseño central compuesto para la producción de nanofibras de nylon

Experimento No.	Voltaje (kV)	Caudal (mL/h)	Distancia (cm)	Diámetro promedio (nm)
	z_1	z_2	z_3	y
1	27	1	9	93
2	29	1	9	87
3	27	3	9	85
4	29	3	9	80
5	27	1	13	66
6	29	1	13	91
7	27	3	13	73
8	29	3	13	92
9	27	2	11	76
10	29	2	11	80
11	28	1	11	110
12	28	3	11	105
13	28	2	9	124
14	28	2	13	138
15	28	2	11	113
16	28	2	11	100
17	28	2	11	80
18	28	2	11	103
19	28	2	11	95

La eq. 1 representa el modelo de segundo orden que correlaciona el diámetro promedio de las nanofibras con las condiciones de operación del equipo, en donde el voltaje es z_1 , el caudal z_2 , la distancia z_3 y la respuesta, el diámetro promedio es y .

$$y = -24896.68 + 1861.61 z_1 + 17.80 z_2 - 205.01 z_3 - 33.82 z_1^2 - 4.32 z_2^2 + 4.79 z_3^2 - 0.62 z_1 z_2 + 3.43 z_1 z_3 + 1.43 z_2 z_3 \quad (1)$$

La confiabilidad del modelo debe ser confirmada a través del análisis de varianza (ANOVA). La tabla IV muestra el ANOVA para el modelo anteriormente mencionado. De acuerdo con el valor P igual a 0.04, el modelo es estadísticamente significativo según el criterio de que Valor P < 0.05. El valor de falta de ajuste del modelo es 0.52 y el coeficiente de determinación (R^2) 0.96 prueban que el modelo se ajusta adecuadamente a los datos experimentales, lo que quiere decir que el modelo puede ser usado si se requiere saber el diámetro promedio de los nanohilos a unas condiciones dadas dentro del rango evaluado.

La optimización del modelo brinda condiciones favorables para obtener, en este caso, un valor mínimo del diámetro promedio de los nanohilos, dichas condiciones se pueden evidenciar en la tabla V, así mismo este valor óptimo se puede corroborar en la superficie de respuesta de la Fig 2.

Tabla IV. Análisis anova para el modelo de producción de nanohilos de nylon

Aspecto	Suma de cuadrados	DF	Media cuadrática	Valor F	Valor P
Modelo	4655.11	9	517.23	3.54	0.04
z1	136.90	1	136.90	0.94	0.36
z2	14.40	1	14.40	0.10	0.76
z3	8.10	1	8.10	0.06	0.82
z12	3127.12	1	3127.12	21.38	0.00
z22	51.23	1	51.23	0.35	0.57
z32	1004.14	1	1004.14	6.86	0.03
z1 z2	3.13	1	3.13	0.02	0.89
z1 z3	378.13	1	378.13	2.58	0.14
z2 z3	66.13	1	66.13	0.45	0.52
Residual	1316.58	9	146.29		
Falta de ajuste	729.78	5	145.96	0.99	0.52
Error puro	586.80	4	146.70		
Total	5971.68	18			

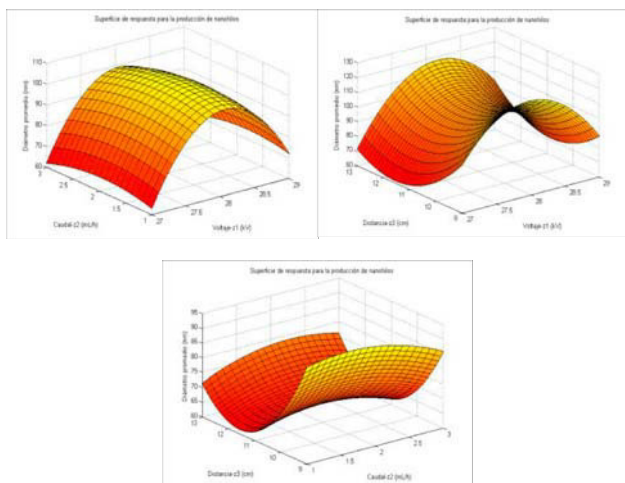


Fig 2. Representación de la Superficie de respuesta para la producción de nanohilos demostrando los efectos entre las interacciones de (a) voltaje y caudal a distancia constante igual a 11 cm, (b) voltaje y distancia a caudal constante de 1 mL/h y (c) distancia y caudal a voltaje constante de 27 kV.

Tabla V. Valores óptimos obtenidos al minimizar la función de superficie de respuesta de diámetro promedio de nanohilos

Voltaje (KV)	27.00
Caudal (mL/h)	2.30
Distancia (cm)	11.40
Diámetro promedio (nm)	65.83

3.2 Optimización de la producción de grafeno

a) Análisis de la respuesta: Porcentaje de rendimiento

La metodología de superficie de respuesta y el diseño central compuesto fueron usados también para probar el efecto de las variables voltaje y concentración de la solución electrolítica en la exfoliación de grafito para la producción de grafeno. En la tabla VI se muestran los resultados obtenidos para cada experimento llevado a cabo.

Tabla VI. Diseño central compuesto para la exfoliación electroquímica de minas de grafito con respuesta porcentaje de rendimiento

Experimento No.	Voltaje (V)	Concentración (NH ₄) ₂ SO ₄ [M]	Rendimiento (%)
	x ₁	x ₂	
1	8	0.1	1.07
2	12	0.1	55.44
3	8	1	7.03
4	12	1	58.42
5	8	0.55	34.72
6	12	0.55	63.73
7	10	0.1	60.11
8	10	1	63.78
9	10	0.55	62.18
10	10	0.55	65.80
11	10	0.55	60.10
12	10	0.55	56.19
13	10	0.55	48.55

La eq. 2 representa un modelo polinomial de segundo orden que correlaciona el porcentaje de rendimiento (R) con las variables independientes voltaje (x₁) y concentración de (NH₄)₂SO₄ (x₂).

$$R (\%) = - 566.89 + 111.31 x_1 + 52.74 x_2 - 4.98 x_1^2 - 36.23 x_2^2 - 0.82 x_1 x_2 \dots (2)$$

El análisis ANOVA para el modelo se muestra en la tabla VII, de acuerdo con el valor P igual a 0.0047 (<0.05) el modelo es estadísticamente significativo. El valor de falta de ajuste del modelo es 0.1051 y el coeficiente de determinación (R²) 0.98 prueban que el modelo se ajusta adecuadamente a los datos experimentales, lo que quiere decir que el modelo puede ser usado si se requiere saber el porcentaje de rendimiento a unas condiciones dadas dentro del rango evaluado.

Ya que el modelo representa adecuadamente los datos experimentales, se procede a evaluar el máximo valor del porcentaje de rendimiento teniendo así tener un valor óptimo en este aspecto. La Fig 3 muestra la superficie de respuesta obtenida con dicho modelo

mientras que la tabla VIII muestra los valores resultado de maximizar la función.

Tabla VII. Análisis anova para el modelo de rendimiento en la producción de grafeno

Aspecto	Suma de cuadrados DF		Media Cuadra.	Valor F	Valor P
Modelo	4882.21	5	976.44	9.75	0.0047
x_1	3027.63	1	3027.63	30.24	0.0009
x_2	26.49	1	26.49	0.26	0.6228
x_1^2	1106.47	1	1106.47	11.05	0.0127
x_2^2	147.07	1	147.07	1.47	0.2648
$x_1 x_2$	2.22	1	2.22	0.022	0.8859
Residual	700.88	7	100.13		
Falta de ajuste	527.22	3	175.74	4.05	0.1051
Error puro	173.66	4	43.42		
Total	5583.09	12			

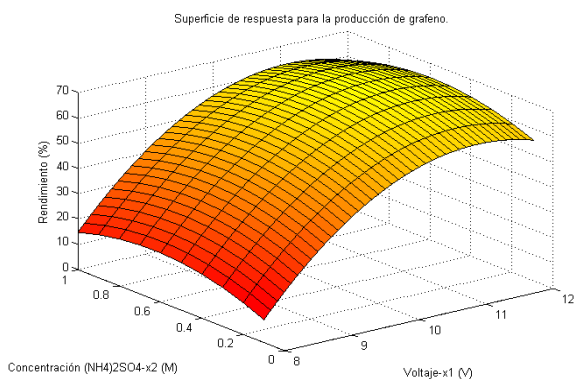


Figura 3. Superficie de respuesta para la producción de grafeno como respuesta porcentaje de rendimiento

Tabla VIII. Valores óptimos obtenidos al maximizar la función de superficie de respuesta de grafeno por % de rendimiento

Voltaje (V)	11.45
Concentración (M)	0.68
Rendimiento (%)	67.21

b) Análisis de la respuesta: Morfología

El mismo diseño experimental presentado en B.1 se aplicó con el fin de estudiar la respuesta en morfología. Por medio del software ImageJ [18] se determinó el espesor promedio de capas de grafeno exfoliado a través de dicho proceso para cada uno de los ensayos propuestos. La tabla XI muestra los resultados obtenidos.

Tabla IX. Diseño central compuesto para la exfoliación electroquímica de minas de grafito con respuesta diámetro promedio de capas

Experimento No.	Voltaje (V)	Concentración (NH ₄) ₂ SO ₄ [M]	Diámetro promedio de las capas (nm) m1 m2 D
1	8	0.1	51.92
2	12	0.1	69.28
3	8	1	45.00
4	12	1	78.60
5	8	0.55	57.00
6	12	0.55	64.00
7	10	0.1	69.28
8	10	1	59.00
9	10	0.55	45.00
10	10	0.55	51.00
11	10	0.55	54.00
12	10	0.55	58.57
13	10	0.55	55.50

La eq. 3 representa un modelo lineal que correlaciona el voltaje (m_1), la concentración de (NH₄)₂SO₄ (m_2) con la respuesta que es el diámetro promedio de las capas (D).

$$D = 11.62 + 4.83 m_1 - 2.91 m_2 \quad \dots (3)$$

El análisis ANOVA para el modelo se presenta en la tabla X, este análisis permite identificar que el modelo es significativo debido a que el valor P es igual a 0.034, cumpliendo el criterio de que $P < 0.05$.

El valor de falta de ajuste del modelo es 0.1051 y el coeficiente de determinación (R^2) 0.90 prueban que el modelo se ajusta adecuadamente a los datos experimentales.

La tabla XI muestra los resultados obtenidos al minimizar la función de superficie de respuesta y la Fig. 4 es la representación de la Eq3.

Tabla X. Análisis anova para el modelo de diámetro promedio de capa en la producción de grafeno

Aspecto	Suma de cuadrados DF		Media Cuadra.	Valor F	Valor P
Modelo	570.24	2.00	285.12	4.82	0.03
m_1	559.89	1.00	559.89	9.46	0.01
m_2	10.35	1.00	10.35	0.17	0.68
Residual	591.81	10.00	59.18		
Falta de ajuste	485.71	6.00	80.95	3.05	0.15
Error puro	106.10	4.00	26.53		
Total	1162.05	12.00			

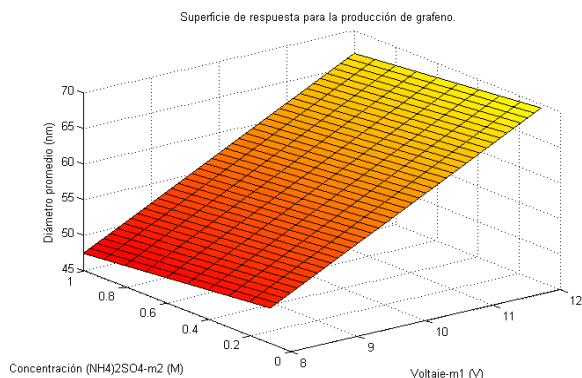


Figura 3. Superficie de respuesta para la producción de grafeno como respuesta diámetro promedio de capa

A diferencia del modelo de rendimiento, este modelo se caracteriza en tener la variable voltaje como el mínimo, esto quiere decir que al momento de sintetizar grafeno, es necesario definir lo que se quiere obtener, si se necesita cantidad (sin sacrificar la calidad del grafeno obtenido) se usan las condiciones de la función de rendimiento, mientras que si se requiere el diámetro de capa sea menor (pero con poco rendimiento) se utilizaría la función propuesta en este inciso.

Resultado de minimizar la función, la tabla XI muestra las condiciones óptimas para este modelo.

Tabla XI. Valores óptimos obtenidos al minimizar la función de superficie de respuesta de grafeno por morfología

Voltaje (V)	8.00
Concentración (M)	1.00
Diámetro promedio (nm)	47.34

3.3 Caracterización del material óptimo de nanohilos /grafeno

a) Caracterización física: SEM

a.1) Micrografías del material óptimo de nanohilos

La Fig. 5 muestra las características morfológicas de la muestra evidenciando la presencia de nanohilos de nylon junto con su distribución de diámetro. El diámetro promedio de las fibras fue de 69 ± 15 nm, mientras lo que predice el modelo para estas condiciones es de 65.83 ± 12 nm, evidenciando claramente la consistencia del modelo propuesto.

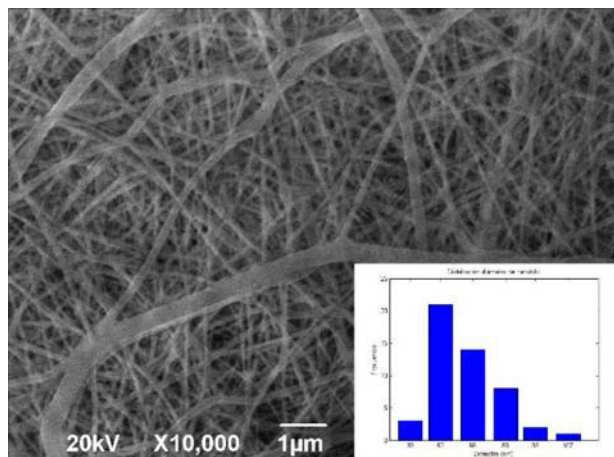


Figura 5. Micrografía del material óptimo de nanohilos de nylon. Inserto: distribución de diámetro en la muestra

a.2) Micrografía del material óptimo de grafeno

La Fig. 6 muestra el producto del proceso de exfoliación de minas de grafito bajo condiciones óptimas expuestas en la tabla VIII, se puede apreciar la presencia de hojas de grafeno de forma irregular y espesores no uniformes con forme a los resultados obtenidos en la literatura para este tipo de síntesis [19].

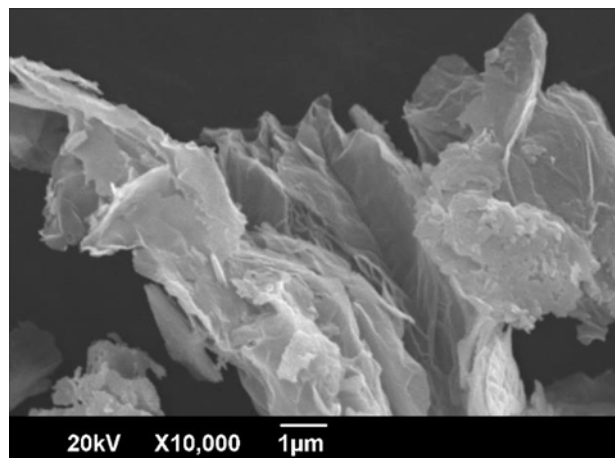


Figura 6. Micrografía del material óptimo de grafeno

b) Caracterización química: FTIR

b.1) Espectro Nanohilos Nylon óptimo

En la tabla XII se muestra una comparación entre los valores de longitud de onda reportados en la literatura [20] y los obtenidos para los nanohilos de nylon, comprobando así que durante el proceso de electrohilado no hubo transformación química debido al ácido fórmico usado como solvente.

aumenta 70% $\left(\frac{\text{Abs nanohilos}}{\text{Abs nanohilos con grafeno}} * 100\right)$ en promedio, debido a que hay transferencia electrónica de la banda de valencia a la banda de conducción, por lo tanto se abre camino al uso de este material con fines textiles en el aprovechamiento de esta propiedad.

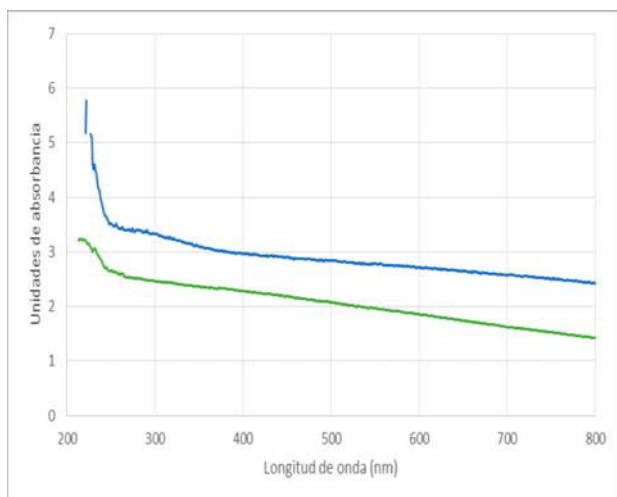


Figura 10. Espectro UV-visible de nylon y grafeno/nanohilos. La curva verde representa el material compuesto de nanohilos de nylon y la curva azul representa al material compuesto de nanohilos de nylon con grafeno al 1%

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se determinaron las condiciones óptimas para la producción de hilos electrohilados de diámetro nanométrico y síntesis de grafeno, para lo cual se obtuvo como respuesta de las condiciones óptimas: diámetro de nanohilos de 65.83 nm, espesor de capas de grafeno de 47.34 nm y porcentaje de rendimiento de 67.21% en la fabricación de grafeno. Las variables estudiadas fueron concentración de la sal $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ y voltaje y caudal, voltaje y distancia de la aguja al colector para la producción de nanohilos y grafeno, respectivamente. A partir de estos materiales se preparó un compuesto nanohilos/grafeno, a las condiciones óptimas de fabricación. Los materiales obtenidos (nanohilos de nylon, grafeno y compuesto) fueron caracterizados morfológica (SEM) y químicamente (FTIR, UV), comprobando su escala nanométrica, grupos funcionales y sus propiedades bloqueadoras de rayos UV de hasta un 70% de absorbancia mayor del compuesto respecto a los nanohilos puros.

La presente investigación abre un camino hacia el reciclaje de nylon para la producción de hilos de escala nanométrica mediante la técnica de electrospinning, y la funcionalización de estos con grafeno obtenido por exfoliación química. Todo esto con miras a la producción de nuevas fibras sostenibles que pudieran impactar en la Industria, especialmente la textil.

RECONOCIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Jorge Tadeo Lozano por la financiación de este proyecto.

GLOSARIO DE TERMINOS

FTIR. Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier

SEM. Microscopía

REFERENCIAS

- [1] M. H. El-Newehy, S. S. Al-Deyab, E.-R. Kenawy, and A. Abdel-Megeed, "Nanospider Technology for the Production of Nylon-6 Nanofibers for Biomedical Applications," *J. Nanomater.*, vol. 2011, pp. 1–8, 2011.
- [2] S. Zhang, W. S. Shim, and J. Kim, "Design of ultra-fine nonwovens via electrospinning of Nylon 6: Spinning parameters and filtration efficiency," *Mater. Des.*, vol. 30, no. 9, pp. 3659–3666, Oct. 2009.
- [3] A. Pedicini and R. J. Farris, "Thermally induced color change in electrospun fiber mats," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 42, no. 5, pp. 752–757, Mar. 2004.
- [4] J. Deitzel, "Electrospinning of polymer nanofibers with specific surface chemistry," *Polymer (Guildf.)*, vol. 43, no. 3, pp. 1025–1029, Feb. 2002.
- [5] R. Nirmala, R. Navamathavan, M. H. El-Newehy, and H. Y. Kim, "Preparation and electrical characterization of polyamide-6/chitosan composite nanofibers via electrospinning," *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 3, pp. 493–496, Feb. 2011.
- [6] H. Fong, I. Chun, and D. . Reneker, "Beaded nanofibers formed during electrospinning," *Polymer (Guildf.)*, vol. 40, no. 16, pp. 4585–4592, Jul. 1999.
- [7] B. Yalcinkaya, F. Yener, O. Jirsak, and F. Cengiz-Callioglu, "On the Nature of Electric Current in the Electrospinning Process," *J. Nanomater.*, vol. 2013, pp. 1–10, Nov. 2013.
- [8] Y. J. Ryu, H. Y. Kim, K. H. Lee, H. C. Park, and D. R. Lee, "Transport properties of electrospun nylon 6 nonwoven mats," *Eur. Polym. J.*, vol. 39, no. 9, pp. 1883–1889, Sep. 2003.
- [9] G. T. Kim, Y. C. Ahn, and J. K. Lee, "Characteristics of Nylon 6 nanofiber for removing ultra fine particles," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 25, no. 2, pp. 368–372, 2008.
- [10] A. Greiner and J. Wendorff, "Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 46, no. 30, pp. 5670–5703, Jul. 2007.
- [11] D. Li and Y. Xia, "Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel?," *Adv. Mater.*, vol. 16, no. 14, pp. 1151–1170, Jul. 2004.
- [12] X. Ji, Y. Xu, W. Zhang, L. Cui, and J. Liu, "Review of functionalization, structure and properties of graphene/polymer composite fibers," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 87, pp. 29–45, 2016.
- [13] Research and markets, "Nylon Chain Report 2013 - Research and Markets." [Online]. Available: https://www.researchandmarkets.com/reports/2733127/nylon_chain_report_2013. [Accessed: 19-Jun-2017].
- [14] S. Spadea, I. Farina, A. Carrafiello, and F. Fraternali, "Recycled nylon fibers as cement mortar reinforcement," *Constr. Build. Mater.*, vol. 80, pp. 200–209, Apr. 2015.
- [15] F. Lv, D. Yao, Y. Wang, C. Wang, P. Zhu, and Y. Hong, "Recycling of waste nylon 6/spandex blended fabrics by melt processing," *Compos. Part B Eng.*, vol. 77, pp. 232–237, Aug. 2015.
- [16] N. Feng, X. Wang, and D. Wu, "Surface modification of recycled carbon fiber?and its reinforcement effect on nylon 6 composites: Mechanical properties, morphology and crystallization behaviors," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 13, no. 9, pp. 2038–2050, Nov. 2013.
- [17] M. W. Duch and A. M. Allgeier, "Deactivation of nitrile hydrogenation catalysts: New mechanistic insight from a nylon recycle process," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 318, pp. 190–198, Feb. 2007.

- [18] W. S. Rasband, "ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA." [Online]. Available: <https://imagej.nih.gov/ij/>.
- [19] K. Parvez et al., "Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 16, pp. 6083–6091, 2014.
- [20] J. Charles, G. R. Ramkumaar, S. Azhagiri, and S. Gunasekaran, "FTIR and thermal studies on nylon-66 and 30% glass fibre reinforced nylon-66," *J. Chem.*, vol. 6, no. 1, pp. 23–33, 2009.
- [21] R. I. Jibrael and M. K. A. Mohammed, "Production of graphene powder by electrochemical exfoliation of graphite electrodes immersed in aqueous solution," *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 127, no. 16, pp. 6384–6389, Aug. 2016.
- [22] N. I. Zaaba, K. L. Foo, U. Hashim, S. J. Tan, W.-W. Liu, and C. H. Voon, "Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence," *Procedia Eng.*, vol. 184, pp. 469–477, 2017.
- [23] M. Aldosari, A. Othman, and E. Alsharaeh, "Synthesis and Characterization of the in Situ Bulk Polymerization of PMMA Containing Graphene Sheets Using Microwave Irradiation," *Molecules*, vol. 18, no. 3, pp. 3152–3167, Mar. 2013.
- [24] S. Bykkam, V. K. Rao, S. C. Chakra, and T. Thunugunta, "SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GRAPHENE OXIDE AND ITS ANTIMICROBIAL ACTIVITY AGAINST *Klebsella* AND *Staphylococcus*," *Int. J. Adv. Biotechnol. Res.*, vol. 4, no. 1, pp. 2278–599, 2013.
- [25] H. R. Pant et al., "Electrospun nylon-6 spider-net like nanofiber mat containing TiO₂ nanoparticles: A multifunctional nanocomposite textile material," *J. Hazard. Mater.*, vol. 185, no. 1, pp. 124–130, Jan. 2011.