

FIBRAS ELETROFIADAS FUNCIONALIZADAS COM HÍBRIDO NANOCELULOSE/NANOPARTÍCULAS DE PRATA PARA APLICAÇÃO EM SENSORES E BIOSENSORES

Kelcilene B. R. Teodoro^{1,2*}, Flávio M. Shimizu¹, Daniel S. Corrêa^{1,2}

¹Laboratório Nacional de Nanotecnologia ao Agronegócio, Embrapa Instrumentação, São Carlos-SP

²Programa de Pós Graduação em Química - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP

*kbr.teodoro@gmail.com

Classificação: Desenvolvimento de sensores e biosensores nanoestruturados

Resumo

O uso de materiais nanoestruturados com elevada área superficial aplicados à funcionalização de eletrodos possibilita o desenvolvimento de dispositivos capazes de alcançar menores limites de detecção. Neste trabalho, eletrodos de FTO (*fluorine doped tin oxide*) foram recobertos com fibras poliméricas eletrofiadas e com híbrido de nanocelulose/nanopartículas de prata. A análise morfológica dos filmes resultantes foi realizada aplicando-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A habilidade de transferência de carga deste material foi analisada por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), cujos valores de impedância foram próximos ao do eletrodo não-funcionalizado, o que se deve à homogênea distribuição das nanoestruturas sobre o filme.

Palavras-chave: Fibras eletrofiadas; Nanocelulose; Nanopartículas de prata; Funcionalização de eletrodos; Sensores.

ELECTROSPUN FIBERS FUNCTIONALIZED WITH NANOCELLULOSE/SILVER NANOPARTICLES HYBRID FOR USE IN SENSORS AND BIOSENSORS

Abstract

The use of nanostructured materials with high surface area applied to electrode functionalization allows the development of devices able to reach lower detection limits. In this work, FTO electrodes (fluorine doped tin oxide) were covered with electrospun fibers and nanocellulose/silver nanoparticles hybrid. The morphological analyses of the resultant films was performed by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The capacity of charge transference was analyzed using the technique of electrochemical impedance spectroscopy (EIS), which values of electrochemical impedance were similar to bare electrode owing to the homogeneous distribution of nanostructures onto the film.

Keywords: Electrospun fibers; Nanocellulose; Silver nanoparticles; Electrodes functionalization; Sensors.

1 INTRODUÇÃO

Eletrofiação é um método de processamento aplicado a polímeros que permite a obtenção de fibras poliméricas de diferentes morfologias, dimensões e funcionalidades, a partir do controle das condições experimentais. As fibras poliméricas resultantes desta técnica vêm sendo aplicadas na funcionalização de sensores devido à sua habilidade em formar mantas porosas e com elevada área superficial. Esta característica morfológica pode resultar em aumento da sensibilidade de plataformas sensoriais (Costa et al. 2012).

Visando a aplicação destas fibras em sensores elétricos ou eletroquímicos, e considerando-se que os polímeros convencionalmente utilizados comportam-se como isolantes elétricos, torna-se conveniente a associação destas à materiais condutores como polieletrólitos, nanotubos de carbono, grafeno e nanopartículas metálicas (Oliveira et al. 2012; Mercante et al. 2015). Nanocelulose tem sido

utilizadas como *template* para deposição de nanopartículas metálicas, visando garantir a dispersão das mesmas, explorando assim a elevada razão de aspecto proveniente de sua morfologia acicular e dimensões nanométricas. A interação electrostática das AgNPs com as hidroxilas da celulose possibilita a constituição de um híbrido de pequenas dimensões, elevado grau de hidratação e intumescimento, biocompatibilidade *in vivo* e *in vitro*, propriedades condutoras, ópticas e também antimicrobianas (Dong et al. 2013; Shi et al. 2013). Sendo assim, neste trabalho, nanopartículas de prata (AgNPs) presentes em um material híbrido a base de nanocelulose/AgNPs foram aplicadas com o objetivo de fornecer condutividade ao filme. As AgNPs encontram-se dispersas ao longo de estruturas nanocelulósicas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Obtenção de nanocelulose (Nc)

A extração de nanocelulose (Nc) ocorreu via tratamento químico-mecânico com hidrólise ácida de fibras de algodão comercial. A metodologia e condições reacionais aplicadas foram baseadas nos estudos de (Teixeira et al. 2010). A hidrólise de 5 g de fibra de algodão ocorreu empregando-se 100 mL de solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 60% (v/v)), à temperatura constante de 45°C durante 75 minutos, sob agitação constante e vigorosa (aproximadamente 3500 rpm). A suspensão aquosa resultante foi submetida à centrifugação (10.000 rpm durante 10 minutos) e diálise em água corrente até atingir-se pH neutro. Em seguida, a suspensão foi ultrassonificada (BRANSON 450) durante 5 minutos, congelada e liofilizada.

2.2. Síntese do híbrido NcAg

Em um sistema de refluxo, foram adicionados 200 mL de solução aquosa de AgNO_3 ($1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹), preparada com água deionizada. Ao iniciar o refluxo, foram adicionados 2 mL de solução aquosa de borohidreto de sódio ($9,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹) e 20 mL da suspensão aquosa de nanocelulose (5,0 g.mL⁻¹). O sistema reacional permaneceu em refluxo e em constante agitação durante 40 minutos.

2.3. Obtenção das mantas de fibras eletrofiadas

O procedimento de produção das fibras poliméricas deu-se a partir de uma solução polimérica contendo 10% (m/v) de poliamida 6 (PA6). O processo de eletrofição desta solução polimérica foi realizado em um aparato experimental típico de eletrofição, constituído de uma seringa de vidro, bomba, fonte de alta tensão, capilar e o coletor aterrado. Os parâmetros experimentais aplicados foram: taxa de injeção de solução de 10 µL/min, campo elétrico de 20 mV, distância de trabalho entre a ponta do capilar e o coletor de 5,0 cm.

Para produção da amostra (PA6:NcAg), promoveu-se a modificação superficial das fibras eletrofiadas por meio da imersão em suspensões aquosas contendo o híbrido NcAg. Para produção deste nanocompósito, as fibras de PA6 foram depositadas sobre eletrodos de FTO, durante 30 minutos, e imerso na solução de Nc/AgNP durante 60 minutos.

2.4. Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)

As morfologias das mantas foram caracterizadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG). A análise foi realizada em um microscópio JEOL-JSM 6701F FEG-SEM. Amostras das mantas foram acopladas ao porta-amostras do equipamento com auxílio de fita de carbono, e recobertas com uma fina camada de carbono.

2.5. Determinação da presença das nanopartículas de prata por espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As mantas foram caracterizados por EDS com o intuito de verificar a presença e dispersão das AgNps. As análises foram realizadas com um microanalisador de raios-X da ThermoScientific (modelo 6742A) acoplado ao microscópio SEM da Jeol.

2.6. Caracterização eletroquímica dos eletrodos modificados com as mantas eletrofiadas

As medidas foram realizadas em célula eletroquímica convencional, constituída de três eletrodos (eletrodos de referência Ag/AgCl (RE), contra-eletrodo de platina (CE), e eletrodo de trabalho (WE) modificado com material em análise) e conectadas a um potenciostato AutoLab PGSTAT 204 (Metrohm). Foi utilizada uma solução de 5 mM de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em 0.1 M de tampão fosfato. Aplicou-se uma voltagem de 10 mV, em faixa de frequência de 0,1 Hz a 10 kHz, em OCP (open circuit potencial).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise morfológica dos filmes

A morfologia do híbrido NcAg, bem como dos filmes produzidos com fibras de PA6 e o híbrido Nc/AgNps foram analisadas segundo técnicas de MEV-FEG e EDS. Na figura 1 encontram-se imagens obtidas por meio destas técnicas. Na figura 1a observa-se o híbrido NcAg, no qual as nanopartículas de prata encontram-se distribuídas ao longo das estruturas aciculares de Nc. A morfologia da manta de PA6 puro é mostrada na figura 1b, por meio da qual verifica-se a não homogeneidade da manta em relação à dimensão dos diâmetros das fibras.

Observou-se, para a manta de PA6:NcAg, que as fibras de PA6 encontram-se recobertas por pelo híbrido NcAg. Isto se deve à característica da celulose em aglomerar-se e formar filmes (Habibi et al. 2009). É possível localizar as AgNp presentes na superfície deste filme (Figura 1c), e o mapeamento obtido por EDS (Figura 1d) para este elemento mostra que estas encontram-se dispersas de forma homogênea sobre toda a superfície da manta, mantendo a dispersão verificada no próprio híbrido NcAg (Figura 1a) e a ausência de aglomerados.

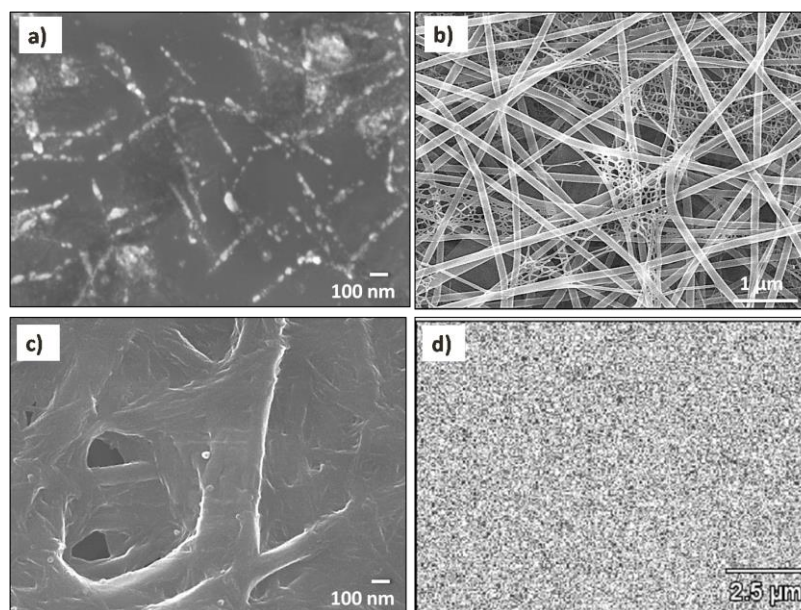


Figura 1. Micrografias do híbrido Nc:Ag (a), das mantas de PA6 puro (b) e da manta de PA6:NcAg (c), aplicando-se aumentos de 50.000x, 20.000x e 80.000x, respectivamente. Em (d) encontra-se o mapeamento para prata obtido por EDS das regiões representativas da manta de PA6:NcAg.

As mantas PA6 e PA6:NcAg foram caracterizadas eletroquimicamente por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Por meio das figuras apresentadas a seguir (diagrama de Nyquist), é possível visualizar os espectros de impedância resultantes das análises. Os maiores valores de impedância foram relacionados à manta de PA6, uma vez que esta é constituída apenas de material isolante. Verifica-se que a presença do híbrido NcAg sobre a manta de PA6 resultou na diminuição da impedância eletroquímica da manta de fibras eletrofiadas, auxiliando na transferência de carga. Isto se deve à homogênea distribuição das AgNps presentes no híbrido NcAg e ausência de aglomerados, o que possibilita explorar-se a elevada área superficial oferecida pelas nanopartículas metálicas.

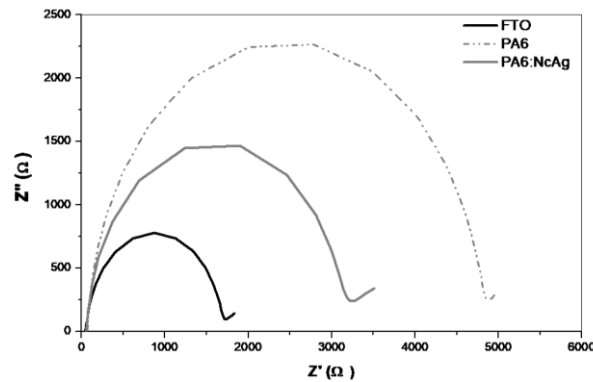


Figura 2. Espectros de impedância eletroquímica (digrama de Nyquist) das mantas de PA6 e PA6:NcAg.

4 CONCLUSÃO

Foram obtidas mantas resultantes da combinação de fibras eletrofiadas de poliamida 6, nanocristais de celulose e nanopartículas de prata, por meio da técnica de eletrofição. Verificou-se, para estas mantas, homogênea dispersão das nanopartículas de prata em função do recobrimento das fibras pelo híbrido NcAg. A incorporação do híbrido resultou em menores valores de impedância, indicando que este material auxilia na transferência de carga entre as fibras poliméricas, sugerindo que este material pode auxiliar na composição de sensores e biosensores eletroquímicos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, FAPESP (2014/21184-5), Capes e EMBRAPA pelo apoio financeiro e infraestrutura fornecida para realização desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

COSTA, R. G. F. et al. Eletrofição de Polímeros em Solução. Parte II: Aplicações e Perspectivas. *Polímeros*, v.22, n. 2, p.178–185, 2012.

DONG, H. et al. Hydrogel, aerogel and film of cellulose nanofibrils functionalized with silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, v. 95, n.2, p. 760–767, 2013.

MERCANTE, L. A. et al. Electrospun Polyamide 6 / Poly(allylamine hydrochloride) Nanofibers Functionalized with Carbon Nanotubes for Electrochemical Detection of Dopamine. *ACS Applied Materials Interfaces*, v. 7, n. 8, p. 4784-4790, 2015.

OLIVEIRA, J. E. et al. Modification of electrospun nylon nanofibers using layer-by-layer films for application in flow injection electronic tongue: Detection of paraoxon pesticide in corn crop. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 171-172: 249, 2012.

SHI, Z.; PHILLIPS, G. O.; YANG, G. Nanocellulose electroconductive composites. *Nanoscale* v.5, n.8, p. 3194–3201, 2013.