

NANOFIBRAS CERÂMICAS DE ÓXIDO DE ZINCO PARA APLICAÇÕES EM SENSORES QUÍMICOS

Jéssica Claro Pereira^{1,2}; Rafaela da Silveira Andre²; Luiza Amim Mercante²; Daniel Souza Correa²

¹ Departamento de Engenharia de Materiais e Manufatura, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP. jeeh.cp@gmail.com.

² Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA) - Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP.

Classificação: Desenvolvimento de sensores e biosensores nanoestruturados.

Resumo

Dentre os diversos tipos de nanomateriais que vem sendo estudados atualmente, nanofibras cerâmicas tem se destacado por apresentarem excelentes propriedades como transdutores em sensores químicos. Neste contexto, neste trabalho foram obtidas e caracterizadas nanofibras cerâmicas de ZnO a partir de uma solução contendo 14% (m/v) de Poli(vinilpirrolidona) (PVP) e 50% (m/m) de nitrato de zinco ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) em dimetilformamida (DMF). Os parâmetros de eletrospiação foram otimizados de modo a produzir fibras uniformes. As fibras foram coletadas em papel alumínio e em seguida submetidas ao tratamento térmico (calcinação) em mufla a 500°C por 4 horas, para remoção da matriz polimérica e cristalização da fase inorgânica. A análise morfológica das nanofibras foi realizada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) e de transmissão (MET) e a análise de difração de raios X confirmou a obtenção das fases de interesse.

Palavras-chave: Eletrospiação; Nanofibras cerâmicas; Óxido de zinco; Sensores.

CERAMIC NANOFIBER BASED ON ZINC OXIDE FOR CHEMICAL SENSOR APPLICATIONS

Abstract

Nanomaterials, including ceramic nanofibers, have been extensively studied due to their outstanding properties for sensing applications. In this context, ceramic nanofibers based on ZnO were prepared using a dimethylformamide (DMF) solution containing 14 % (w/v) Poly(vinylpyrrolidone) (PVP) and 50% (w/w) zinc nitrate ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). The electrospinning parameters were optimized in order to produce uniform nanofibers. The nanofibers were collected on aluminum foil and then submitted a heat treatment (calcination) at 500 °C for 4 hours, in order to remove the polymeric matrix and crystalize the inorganic phase. The obtained nanofibers were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The long range order was characterized by X ray diffraction to confirm the zinc oxide formation.

Keywords: Electrospinning; Ceramic Nanofibers; Zinc oxide; Sensor.

1 INTRODUÇÃO

Durante os últimos anos tem se observado um crescente aumento nas pesquisas visando o desenvolvimento de materiais em escala nanométrica. Devido ao seu tamanho reduzido, estes materiais apresentam comportamentos e/ou propriedades diferentes daquelas que geralmente são observadas em escala macroscópica, o que os torna atraentes para aplicações em diversas áreas, como em eletrônica, energia e biomedicina (HANDFORD et al., 2014; NATIONAL CANCER INSTITUTE, 2017).

Dentre as técnicas empregadas para obtenção desses materiais nanoestruturados, a técnica de eletrospiação se destaca pela sua facilidade de processamento, possibilidade de funcionalização química, custo relativamente baixo, além da possibilidade de obtenção de uma grande variedade de materiais. Nanofibras inorgânicas também podem ser fabricadas por meio do processo de eletrospiação seguido de tratamento térmico. Soluções contendo diferentes polímeros e precursores inorgânicos

podem ser eletrofiadas, gerando nanofibras compósitas, e posteriormente calcinadas, a fim de remover o polímero, fase orgânica, e obter fibras cristalinas inorgânicas, em particular, de óxidos metálicos (DAI et al., 2011). Durante a calcinação, os componentes orgânicos se decompõem, enquanto que os precursores inorgânicos se oxidam e cristalizam, formando nanopartículas de óxidos metálicos, alinhadas ao longo da estrutura da nanofibra (BRATAKOU et al., 2016).

Atualmente há uma grande preocupação com o aumento de contaminações por emissões industriais e urbanas, devido a fatores tais como o uso indiscriminado de insumos agrícolas e as condições inadequadas de saneamento e higiene. Deste modo, é importante criar e aprimorar métodos analíticos e eletroanalíticos para o controle de qualidade de águas, solos e alimentos (JANATA, 2009; JOÃO DE MENDONÇA NAIME et al., 2014; DAIKUZONO et al., 2015; CAO et al., 2016; CORREA et al., 2016). Neste contexto, plataformas sensoriais a base de nanofibras cerâmicas tem-se mostrado como uma estratégia promissora para o desenvolvimento de sensores químicos de alta performance.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Para obtenção das nanofibras de ZnO, foram preparadas soluções contendo 14% (m/v) de Poli(vinilpirrolidona) e 50% (m/m) de Nitrato de Zinco em dimetilformamida (DMF). A solução foi submetida à agitação magnética a temperatura ambiente até completa homogeneização da mesma. Os parâmetros da eletrofição foram otimizados visando à obtenção de mantas espessas e homogêneas. As fibras compósitas resultantes foram coletadas na folha de papel alumínio, e levadas imediatamente do sistema de eletrofição para tratamento térmico em mufla a 500°C.

Para caracterização das nanofibras, foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG, JEOL-JSM 6701F). O diâmetro médio das fibras foi analisado pelo software analisador de imagens Image J (National Institutes of Health, USA). A imagem de MET das nanofibras de ZnO foi obtida utilizando-se o microscópio eletrônico FEI TECNAI G² F20 do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) - Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas no difratômetro XRD-6000 da Shimadzu, e radiação de Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). As medidas foram feitas com uma tensão de 30 kV e uma corrente de 30 mA.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nanofibras de PVP contendo nitrato de zinco foram analisadas pela técnica de MEV-FEG e observou-se nanofibras com morfologia homogênea e superfície lisa e contínua. A manta polimérica contendo os íons de Zn²⁺ foi submetida ao tratamento térmico em mufla para remoção da fase orgânica e cristalização do óxido de zinco (ZnO). As imagens de MEV-FEG da amostra calcinada comprovaram que a estrutura de nanofibras é mantida após a calcinação, e diâmetro médio das nanofibras foi estimado em 52±16 nm, como pode ser observado na Figura 1. A amostra calcinada também foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão onde pode-se observar que as nanofibras são constituídas por nanopartículas esféricas coalescentes de óxido de zinco.

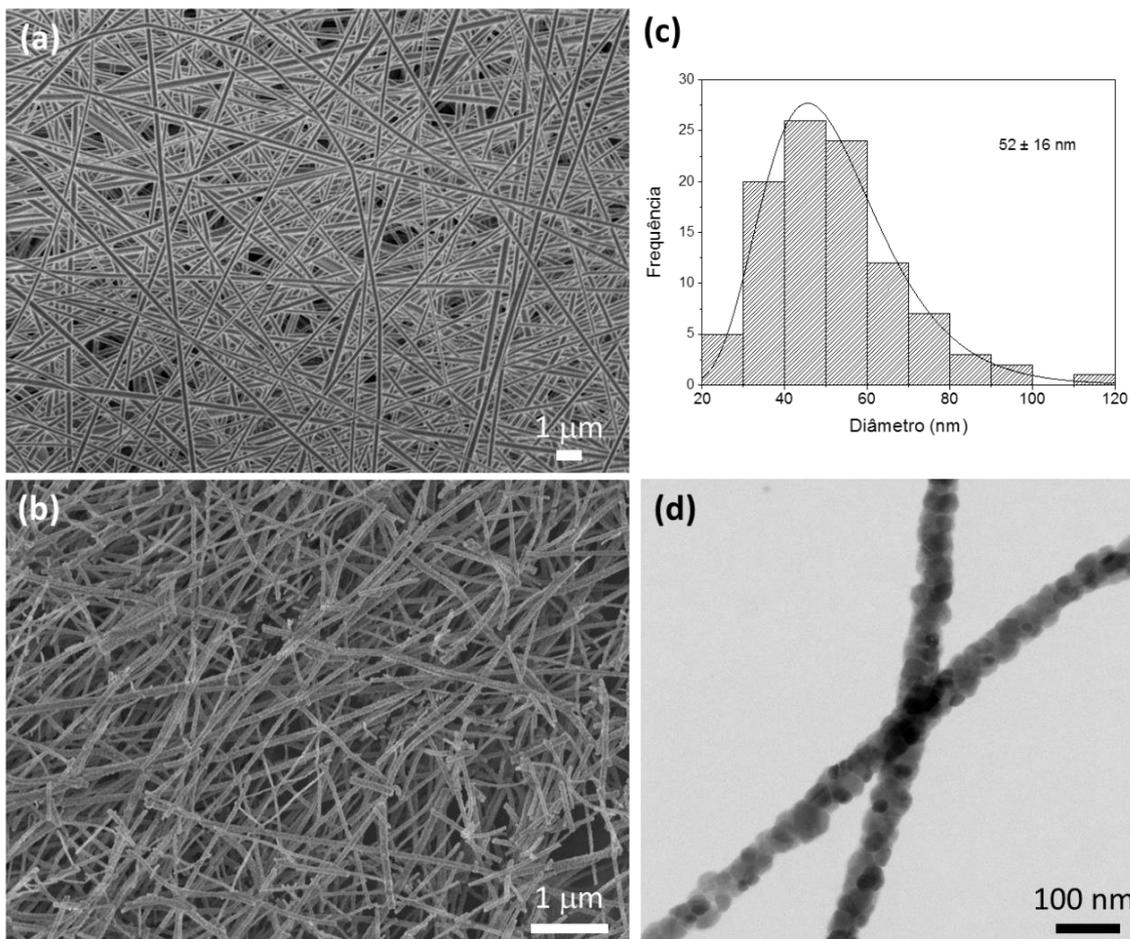


Figura 1. Imagens de MEV das nanofibras (a) antes e (b) após o tratamento térmico. (c) Histograma de distribuição do diâmetro das nanofibras de ZnO. (d) Imagem de MET das nanofibras de ZnO.

A Figura 2 apresenta o difratograma de raios X das nanofibras de ZnO. O tratamento térmico resultou na formação da fase hexagonal com estrutura do tipo wurtzita (grupo espacial P63mc) de acordo com a ficha cristalográfica PDF 36-1451. Todos os planos cristalinos foram atribuídos a fase wurtzita não havendo formação de fase secundária.

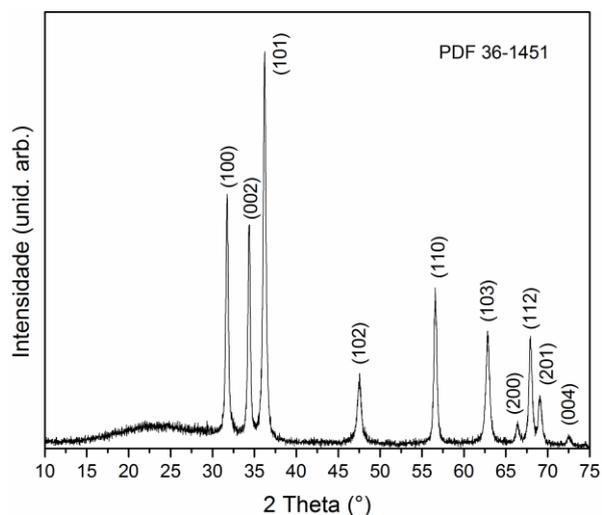


Figura 2. Difratograma de raios X das nanofibras de ZnO.

4 CONCLUSÃO

As nanofibras de ZnO foram obtidas com sucesso pela técnica de eletrospinning, após otimização das concentrações dos precursores, que interferiram diretamente na morfologia e qualidade das fibras. Após a calcinação das fibras compósitas, observou-se a permanência da estrutura de fibras nas amostras, bem como as fases referentes aos óxidos esperados na estrutura final. Como etapas futuras, pretende-se caracterizar as propriedades óticas e elétricas das nanofibras cerâmicas, com a finalidade de avaliar a performance destes materiais como sensores químicos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPESP, CAPES, do CNPq (107914/2017-4 e 4022987/2013-4), SISNANO/MCTI, FINEP e a rede de pesquisa Embrapa AgroNano.

REFERÊNCIAS

BRATAKOU, S. et al. Electrochemical Biosensor for Naphthalene Acetic Acid in Fruits and Vegetables Based on Lipid Films with Incorporated Auxin-binding Protein Receptor Using Graphene Electrodes. **Electroanalysis**, v. 28, n. 9, p. 2171–2177, 2016.

CAO, X. et al. Electrochemical determination of sulfide in fruits using alizarin-reduced graphene oxide nanosheets modified electrode. **Food Chemistry**, v. 194, p. 1224–1229, 2016.

CORREA, D. S. et al. Chemical Sensors based on hybrid nanomaterials for food analysis. In: **Nanobiosensors**. [s.l.: s.n.]p. 205–244.

DAI, Y. et al. Ceramic nanofibers fabricated by electrospinning and their applications in catalysis, environmental science, and energy technology. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 22, n. 3, p. 326–338, 2011.

DAIKUZONO, C. M. et al. Microfluidic electronic tongue. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 207, n. PB, p. 1129–1135, 2015.

HANDFORD, C. E. et al. Implications of nanotechnology for the agri-food industry: Opportunities, benefits and risks. **Trends in Food Science and Technology**, v. 40, n. 2, p. 226–241, 2014.

JANATA, J. **Principles of Chemical Sensor**. 2. ed. [s.l.] Springer Science, 2009.

MATTOSO, L. H. C. et al. **Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura**. [s.l.: s.n.]

NATIONAL CANCER INSTITUTE. **Understanding Nanotechnology: the size of things**. Disponível em: <<http://nano.cancer.gov/learn/understanding/>>. Acesso em: 1 set. 2017.