

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES HÍBRIDOS COMPOSTOS POR DIÓXIDO DE TITÂNIO E POLÍMERO CONDUTOR COM POTENCIAL APLICAÇÃO NA ANÁLISE DE VOLÁTEIS

Patrick P. Conti^{1,2,*}, Rafaela S. Andre², Luiza A. Mercante² e Daniel S. Correa^{1,2}

¹ PPGQ, Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905, São Carlos, SP, Brasil.

² Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, 13560-970, São Carlos, SP, Brasil.

* Autor correspondente, e-mail: ppatrickconti@gmail.com

Resumo: Sensores químicos podem ser uma eficiente estratégia para o monitoramento de voláteis provenientes de produtos do agronegócio, como por exemplo, voláteis relacionados ao amadurecimento de frutos, à deterioração de carnes e controle do crescimento de plantas. Materiais cerâmicos e poliméricos têm sido amplamente investigados para o desenvolvimento de sensores, visto suas interessantes propriedades elétricas e ópticas. Entretanto, com intuito de otimizar e aprimorar o desempenho desses dispositivos, materiais híbridos vêm sendo estudados devido ao efeito sinérgico entre as fases constituintes. Dessa forma, o presente trabalho propõe o desenvolvimento de sensores baseados em nanocompósitos de TiO₂ (0D e 1D) e polímero condutor (PEDOT:PSS). As nanopartículas de TiO₂ foram obtidas através da rota de síntese sol-gel e apresentaram morfologia esférica, na fase cristalina anatase sem impurezas. As nanofibras de TiO₂ foram obtidas empregando-se a técnica de eletrospiação, as quais apresentaram homogeneidade na distribuição de tamanho das fibras. Preparou-se nanocompósitos com diferentes concentrações do polímero e depositou-se filmes dos mesmos em microeletrodos interdigitados, para a utilização em um sistema tipo nariz eletrônico. Medidas elétricas demonstram que os sensores apresentam potencialidade para a utilização no monitoramento de voláteis de interesse do agronegócio.

Palavras-chave: Sensores químicos, nariz eletrônico e óxido de titânio.

VOLATILE ANALYSIS USING HYBRID SENSORS COMPOSED BY TITANIUM DIOXIDE AND CONDUCTING POLYMER

Abstract: Chemical sensors can be an efficient strategy for monitoring volatiles arising from agribusiness products, such as volatiles arising from fruit ripening, meat deterioration and plant growth control. Ceramic and polymeric materials have been widely investigated for the development of sensors, given their interesting electrical and optical properties. However, in order to optimize and improve the performance of these devices, hybrid materials have been studied due to the synergistic effect between the constituent phases. Thus, the present work proposes the development of sensors based on TiO₂ (0D and 1D) nanocomposites and conducting polymer (PEDOT:PSS). The TiO₂ nanoparticles were obtained through the sol-gel synthesis route and presented spherical morphology in the anatase crystalline phase without impurities. TiO₂ nanofibers were obtained by using the electrospinning technique, which presented homogeneity in the fiber size distribution. Nanocomposites with different polymer concentrations were prepared and films were deposited onto interdigitated microelectrodes for use in an electronic nose system. Electrical measurements show that the sensors have great potential for monitoring volatiles related to the agriculture sector.

Keywords: Chemical sensors, electronic nose, and titanium oxide.

1. Introdução

Inovações tecnológicas têm modificado a forma de produzir alimento ao longo dos séculos. Toda a cadeia do agronegócio tem sido profundamente impactada com aspectos da ciência e tecnologia, como a produção de culturas modificadas geneticamente, a modernização do processamento e manejo de insumos agrícolas e utilização da internet das coisas para controlar e acompanhar diferentes variáveis nos processos de produção (GEORGAKOPOULOS; JAYARAMAN, 2016; WAGNER WEICK, 2001). Monitorar a emissão de gases durante a cadeia produtiva pode ser uma possibilidade para diminuir desperdícios e perdas, como por exemplo, de frutos e carnes. Por isso, faz-se necessário o desenvolvimento de dispositivos que possam realizar tal tarefa de forma mais eficiente, com menor custo agregado e que possibilitem a realização de análises *in situ*.

Para detecção de gases os sensores químicos nanoestruturados com mecanismo de transdução elétrico têm sido vastamente utilizados (BHARDWAJ et al., 2019; RHEAUME; PISANO, 2011; SINGH; MEYYAPPAN; NALWA, 2017), visto o seu baixo custo de produção, curto tempo de análise, estabilidade térmica e seletividade (HUANG et al., 2016; NEMADE; BARDE; WAGHULEY, 2015). Sensores baseados em plataformas híbridas que empregam materiais cerâmicos e polímeros condutores têm apresentado resultados promissores no monitoramento de compostos voláteis (ANDRE et al., 2015; PANG et al., 2016; SONKER; SABHAJEET; YADAV, 2016). Um exemplo de plataforma híbrida para detecção de amônia, gás comumente encontrado em granjas aviárias e que pode afetar o volume de produção de carne mesmo em baixas concentrações, foi reportado no trabalho de Andre e colaboradores (ANDRE et al., 2018). Os autores observaram uma melhora do desempenho do material híbrido devido ao efeito sinérgico da combinação dos materiais, possibilitando a detecção seletiva da amônia em temperatura ambiente e com baixo limite de detecção. Ter controle sobre o nível de NH_3 em um espaço como aviário, pode evitar animais subdesenvolvidos e até mesmo perda por intoxicação. Dessa forma, monitorar analitos gasosos envolvidos na produção agrícola pode ser uma forma de reduzir perdas.

Nesse cenário, o presente trabalho visa o desenvolvimento e avaliação do desempenho de sensores baseados em nanoestruturas híbridas composta por óxido semicondutor, com dimensionalidade 0D e 1D, e polímero condutor para aplicação futura no monitoramento de gases agregados nas etapas de produção do agronegócio.

2. Materiais e Métodos

2.1 Síntese de nanopartículas de TiO_2 (0D)

O método sol-gel foi empregado para a sínteses das nanopartículas. Primeiro preparou-se uma solução com 0,7 ml de butóxido de titânio (IV) e 23 mL de álcool isopropílico. Após isso, preparou-se uma segunda solução com 0,025g de PEG 4000, 2 mL de álcool isopropílico e 0,5 mL de água. Misturou-se as duas soluções sob constante agitação. A solução resultante foi posta em um reator selado, e esse foi aquecido à 180 °C e mantido por 12h. Após o tempo reacional, o material foi purificado com etanol com intuito de remover subprodutos.

2.2 Produção de nanofibras de TiO_2 (1D)

Utilizou-se o processo de eletrofiação para a produção de nanofibras. Para isso, preparou-se duas soluções. A primeira solução consistia de 1,5 mL de butóxido de titânio (IV), em uma solução de etanol e ácido acético. Para a segunda utilizou-se 0,2 g de polivinilpirrolidona (PVP) em etanol. As duas soluções foram misturadas e mantidas sob agitação, cujo parâmetro de eletrofiação foi otimizado com tensão de 7 kV de tensão e 10 cm de distância até o coletor. Para a remoção posterior da fase polimérica e para promover a cristalização do óxido de titânio realizou-se tratamento térmico do material em 500 °C.

2.3 Produção e medidas elétricas dos sensores híbridos

Para a produção dos sensores o processo foi dividido em duas etapas. Primeiro pesou-se 1 mg de cada material inorgânico, dispersou-os em 200 μ L de álcool isopropílico e levou-os para banho ultrassônico por 30 min para nanopartículas e 3 min para nanofibras. A próxima etapa foi acrescentar diferentes concentrações de poli(3,4-etileno dioxitiofeno)-poliestireno sulfonado (PEDOT-PSS) (6% e 8% m/v) e realizou-se agitação das suspensões manualmente.

Após as soluções estarem prontas, empregou-se alíquotas de cada uma delas para depositar por drop-casting em eletrodos interdigitados de ouro (EIO), após isso os eletrodos foram deixados secar por 24h no dessecador. Os eletrodos empregados foram produzidos por fotolitografia convencional em substratos de vidros com 50 pares de dígitos com 10 μ m de largura e 10 μ m de espaçamento entre eles. Os mesmos foram produzidos no Laboratório de Microfabricação de LNNano do CNPEM (LMF/LNNano-CNPEM). Passadas as 24h os eletrodos foram alocados em uma câmara de medida, formando um sistema do tipo nariz eletrônico em que cada unidade sensorial foi interrogada individualmente. As análises foram realizadas empregando-se um analisador de impedância Solartron, modelo 1260, usando-se tensão AC de 50 mV, na faixa de frequência de 1 – 10⁶ Hz, em umidade controlada.

3. Resultados e Discussão

3.1 Obtenção de nanopartículas de TiO₂

Após o material ser lavado e seco por 24h em dessecador, as nanopartículas foram caracterizadas por difração de raios X e o padrão obtido demonstra que o óxido foi obtido na fase cristalina anatase (JCPDS 21-1272), conforme Figura 1 (a). Como os planos de difração são estreitos e bem definidos pode-se supor alta cristalinidade das nanopartículas. Nenhum pico de outras fases ou impurezas foram encontrados, indicando alta pureza do material. Na Figura 1 (b), encontra-se a microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) e percebe-se que partículas esféricas e em escala nanométrica foram obtidas. Dessa maneira, o material estava apto para ser empregado no desenvolvimento das plataformas sensoriais.

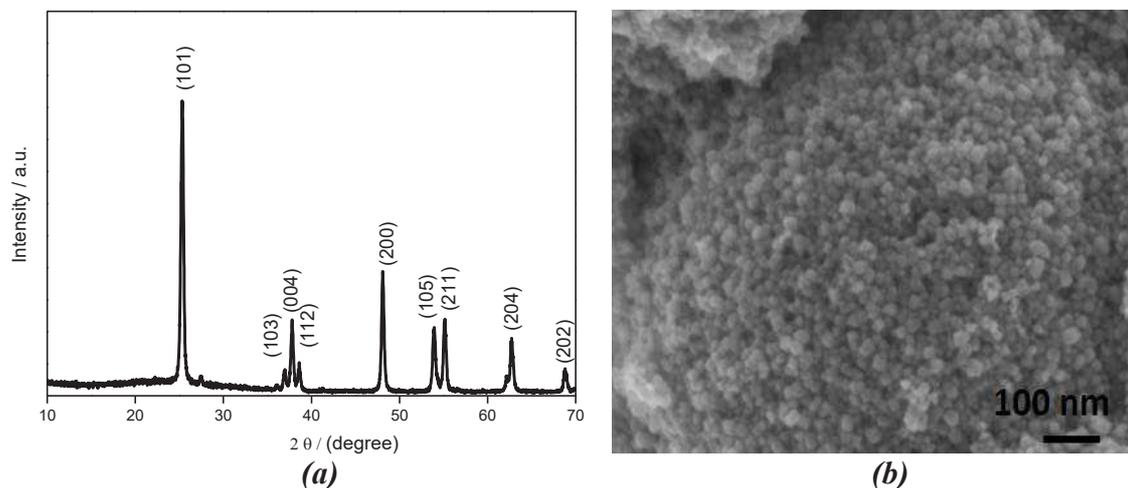


Figura 1. Caracterização das nanopartículas de TiO₂ (a) DRX e (b) MEV-FEG.

3.2 Obtenção de nanofibras de TiO₂

Finalizado o tratamento térmico, realizou-se a difração de raios X no material e constatou-se que os picos de difração correspondiam à fase cristalina anatase (JCPDS 21-1272) do óxido. Nenhum pico referente a impureza ou fases indesejadas foram observados. Empregando-se a MEV-FEG e observou-se nanofibras homogêneas, orientadas aleatoriamente, com diâmetro em torno de 50 nm e alguns micrometros de comprimento.

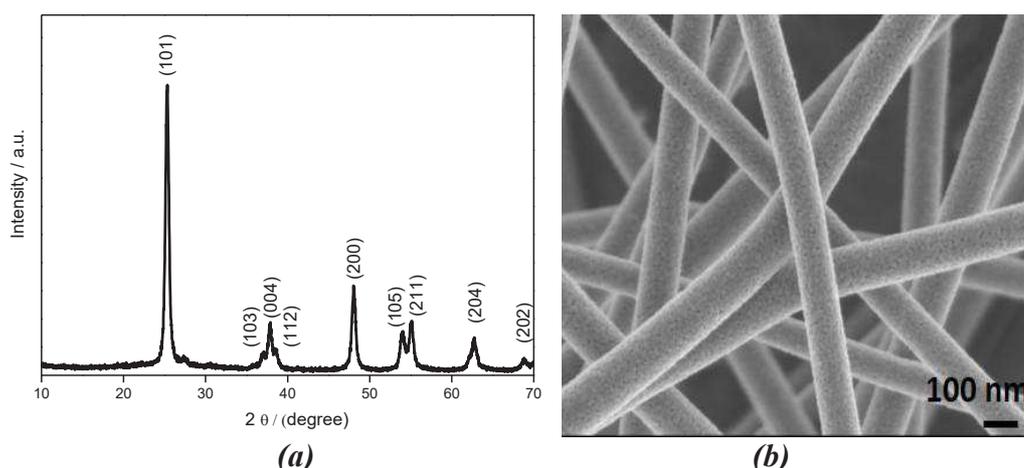


Figura 2. Caracterização das nanofibras de TiO_2 (a) DRX e (b) MEV-FEG.

3.3 Produção e caracterização dos sensores

Após os filmes secarem, empregou-se a técnica de MEV-FEG para investigar como o nanocompósito de nanofibras e PEDOT-PSS foi formado, conforme Figura 3 (a). Percebe-se que a fase cerâmica encontra-se dispersa na fase polimérica. Essa característica é importante para a formação de filmes finos sobre os eletrodos, visto que permitirá a coexistência de material cerâmico exposto e material polimérico condutor para facilitar a mobilidade de cargas, facilitando assim o processo de sensoriamento dos analitos voláteis. Empregou-se a espectroscopia de impedância para analisar como essas plataformas respondiam a estímulos elétricos. Na Figura 3 (b) e (c) percebe-se que os nanocompósitos obtidos apresentam valores de resistência menores do que os materiais inorgânicos puros, indicando a boa viabilidade na utilização deles no monitoramento de gases. Medidas empregando diferentes voláteis estão em andamento, e deverão estar finalizadas nos próximos meses.

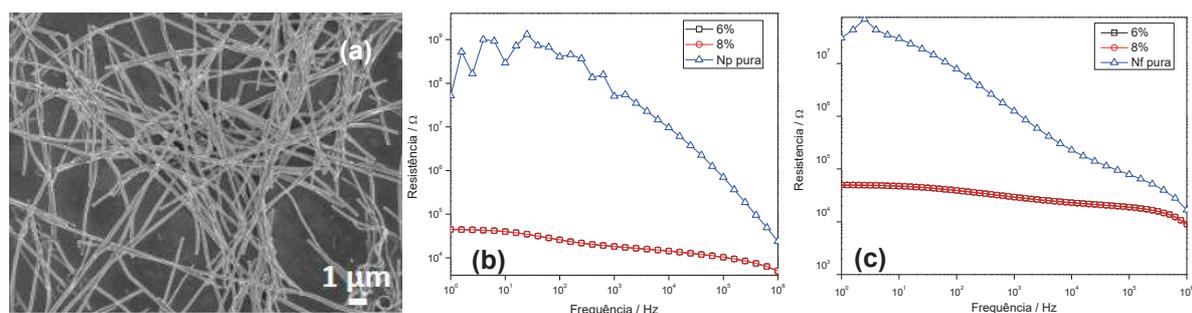


Figura 3. Caracterização dos filmes de nanocompósitos formados (a) MEV-FEG, (b) Medida elétrica para o nanocompósito de nanopartículas e (c) Medida elétrica para o nanocompósito de nanofibra.

4. Conclusões

Com a rota de síntese utilizada foi possível obter nanopartículas com morfologia, tamanho e fase cristalina controlada. O processo de eletrofição permitiu a obtenção de fibras homogêneas, em escala nanométrica e na fase anatase. Dessa forma, os materiais cerâmicos puderam ser empregados na obtenção de plataformas híbridas com polímero condutor. Os dois conjuntos idealizados baseados em nanofibras de TiO_2 e nanopartículas de TiO_2 modificados com PEDOT:PSS apresentaram desempenhos satisfatórios, evidenciando o grande potencial deste material como camada ativa de sensores empregados no monitoramento de voláteis.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, a FAPESP (2018/08012-1), MCTI-SisNAo e Rede Agronano-Embrapa.

Referências

- ANDRE, R. S. et al. Improving the electrochemical properties of polyamide 6/polyaniline electrospun nanofibers by surface modification with ZnO nanoparticles. **RSC Adv.**, v. 5, n. 90, p. 73875–73881, 2015.
- ANDRE, R. S. et al. Sensitive and Selective NH₃ Monitoring at Room Temperature Using ZnO Ceramic Nanofibers Decorated with Poly(styrene sulfonate). **Sensors**, v. 18, n. 4, 2018.
- BASU, S.; AGRAWAL, A. K.; JASSAL, M. Concept of minimum electrospinning voltage in electrospinning of polyacrylonitrile N,N-dimethylformamide system. **Journal of Applied Polymer Science**, 2011.
- BHARDWAJ, A. et al. Influence of sintering temperature on the physical, electrochemical and sensing properties of α -Fe₂O₃-SnO₂ nanocomposite sensing electrode for a mixed-potential type NO_x sensor. **Ceramics International**, v. 45, n. 2, p. 2309–2318, 1 fev. 2019.
- GEORGAKOPOULOS, D.; JAYARAMAN, P. P. Internet of things: from internet scale sensing to smart services. **Computing**, 2016.
- HUANG, L. et al. **Electrical gas sensors based on structured organic ultra-thin films and nanocrystals on solid state substrates** *Nanoscale Horizons*, 2016.
- NEMADE, K. R.; BARDE, R. V.; WAGHULEY, S. A. Liquefied petroleum gas sensing by Al-doped TiO₂ nanoparticles synthesized by chemical and solid-state diffusion routes. **Journal of Taibah University for Science**, v. 10, n. 3, p. 345–351, 2015.
- PANG, Z. et al. A room temperature ammonia gas sensor based on cellulose/TiO₂/PANI composite nanofibers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 494, p. 248–255, 2016.
- RHEAUME, J. M.; PISANO, A. P. **A review of recent progress in sensing of gas concentration by impedance change** *Ionics*, 2011.
- SINGH, E.; MEYYAPPAN, M.; NALWA, H. S. **Flexible Graphene-Based Wearable Gas and Chemical Sensors** *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017.
- SONKER, R. K.; SABHAJEET, S. R.; YADAV, B. C. TiO₂-PANI nanocomposite thin film prepared by spin coating technique working as room temperature CO₂ gas sensing. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 11, p. 11726–11732, 2016.
- WAGNER WEICK, C. Agribusiness technology in 2010: Directions and challenges. **Technology in Society**, 2001.