http://journal.unoeste.br/index.php/ce/index
DOI: 10.5747/ce.2022.v14.e391
ISSN on-line 2178-8332

Colloquium Exactarum

Submetido: 17/08/2022 Revisado: 12/09/2022 Aceito: 26/09/2022

NANOFIBRAS DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) COM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO PARA APLICAÇÃO EM SENSOR DE GÁS

POLY(VINYL ALCOHOL) NANOFIBERS WITH REDUCED GRAPHENE OXIDE FOR APPLICATION IN GAS SENSOR

Beatriz Marques Carvalho, Vitor Hugo Uzeloto Fernandes Mingroni, André Antunes da Silva, Pedro Leonardo da Silva, Clarissa de Almeida Olivati, Lucas Michelão Martins, Luiz Carlos da Silva Filho, Deuber Lincon da Silva Agostini

Universidade Estadual Paulista – UNESP, SP.
E-mail: beatriz.carvalho@unesp.br

RESUMO – Com o avanço da nanotecnologia os nanomateriais como as nanofibras têm ganhado atenção, pois possuem aplicações nas áreas tecnológicas, ambientais e da saúde. Nesse contexto, a eletrofiação se destaca por ser considerada uma técnica simples e versátil que permite a produção de nanofibras. Aditivos a base de carbono têm sido utilizados para compor a matriz polimérica responsável pela obtenção de nanofibras, como é o caso do grafeno, que dentre as suas aplicações vêm sendo utilizado em sensores de gás, pois possui a capacidade de detectar algumas moléculas, entre elas a amônia. Dessa forma, é interessante realizar estudos do polímero poli (álcool vinílico) (PVA), juntamente com o aditivo óxido de grafeno reduzido (rGO), visando a aplicação em sensor de gás amônia. Assim, foram produzidas nanofibras eletrofiadas de PVA com rGO em diferentes concentrações. Com o intuito de analisar a influência do rGO nas nanofibras de PVA, elas foram caracterizadas por microscopia óptica (MO) e foram testadas na presença de gás amônia, gerando gráficos de corrente (*i*) por tempo (*t*). Assim sendo, obteve-se nanofibras eletrofiadas com quantidade considerável e bons formatos, visto nas imagens de MO. Pelos gráficos de *i* vs *t* observou-se que as nanofibras que continham 4% de rGO apresentaram maior sensibilidade na presença de gás amônia, provando que o rGO pode ser utilizado como aditivo em nanofibras poliméricas com aplicação em sensor de gás amônia.
Palavras-chave: nanofibras poliméricas, eletrofiação, nanotecnologia.

ABSTRACT – With the advancement of nanotechnology, nanomaterials such as nanofibers have gained attention, as they have applications in technological, environmental and health areas. In this context, electrospinning stands out for being considered a simple and versatile technique that allows the production of nanofibers. Carbon-based additives have been used to compose the polymeric matrix responsible for obtaining nanofibers, such as graphene, which among its applications has been used in gas sensors, as it can detect some molecules, including the ammonia. Thus, it is interesting to carry out studies of the polymer poly(vinyl alcohol) (PVA), together with the additive reduced graphene oxide (rGO), aiming at the application in ammonia gas sensor. Thus, electrospun PVA nanofibers with rGO were produced at different concentrations. To analyze the influence of rGO on PVA nanofibers, they were

characterized by optical microscopy (OM) and tested in the presence of ammonia gas, generating graphs of current (i) by time (t). Therefore, electrospun nanofibers with considerable quantity and good formats were obtained, as seen in the OM images. By the graphs of i vs t, it was observed that the nanofibers that contained 4% of rGO showed greater sensitivity in the presence of ammonia gas, proving that rGO can be used as an additive in polymeric nanofibers with application in ammonia gas sensor.
Keywords: polymeric nanofibers, electrospinning, nanotechnology.

1. INTRODUÇÃO

Os materiais à base de carbono tem sido alvo de muitos estudos, devido as suas propriedades, estrutura e abundância. Dependendo das condições de formação, podem se apresentar em diversas formas alotrópicas como o diamante, fulerenos, nanotubos de carbono, grafite e grafeno (NARKSITIPAN; THONGTEM, 2014).

O grafeno foi descoberto em 2004 pelos cientistas Andre Geim e Konstantin Novoselov, da Universidade de Manchester, e consiste em uma monocamada plana de átomos de carbono ligados entre si, com hibridização em sp^2, formando uma rede bidimensional (2D), lembrando a estrutura de um favo de mel (GEIM; NOVOSELOV 2010).

O grafeno possui diversas aplicações em diferentes áreas, entre elas, na produção de dispositivos de detecção de gás, onde a absorção da molécula de gás induz uma alteração na condutância elétrica do grafeno, logo muitos sensores baseados nesse material vêm sendo desenvolvidos para detecção de uma variedade de moléculas, como H_2O, NO_2, CO e NH_3 (WEN; RAO; DONG, 2014).

Daí surge o interesse pelo óxido de grafeno reduzido (rGO), que é obtido pela etapa de redução do óxido de grafeno. O rGO apresenta semelhanças com o grafeno puro e é altamente adequado para aplicações que requerem uma grande quantidade deste nanomaterial (CHUA; PUMERA, 2014).

Nanocompósitos baseados em grafeno representam um dos desenvolvimentos tecnológicos mais promissores, pois melhoram consideravelmente a condutividade elétrica, estabilidade térmica e mecânica, quando comparados ao polímero puro (POTTS, 2011).

Além dos derivados do carbono, os materiais de detecção baseados em polímeros ganharam destaque, devido ao seu baixo custo de desenvolvimento, fácil preparação e por ter propriedades de funcionalização relativamente simples (ADHIKARI; MAJUMDAR, 2004).

O PVA (poli álcool vinílico) é um polímero sintético, semicristalino, solúvel em água que apresenta boas características interfaciais, mecânicas, elevada resistência a passagem de oxigênio e é biodegradável (ARANHA, 2001).

A eletrofiação uma técnica versátil e simples, que permite o desenvolvimento de membranas poliméricas constituídas de nanofibras aleatoriamente distribuídas, formando uma rede tridimensional. As vantagens oferecidas pelas nanofibras eletrofiadas são: elevada área de superfície, até 3 ordens de grandezas, maior quando comparadas com microfibras estrutura porosa e a condutividade elétrica sendo uma estratégia para aumentar a sensibilidade e resposta do material (ARAÚJO *et al*, 2013).

Essa técnica envolve um processo eletro-hidrodinâmico, durante o qual uma gota de líquido é eletrificada para gerar um jato, seguido de estiramento e alongamento para gerar fibras (XUE *et al*, 2019). Para que este processo ocorra é necessário haver uma solução polimérica, que é uma mistura de um polímero e um solvente, colocada em uma seringa equipada com uma agulha, que deve ser conectada a uma fonte de alta tensão, que varia de 0 a 30 kV, assim como o coletor que é responsável por coletar as nanofibras.

Apesar de ser considerada uma técnica simples, alguns parâmetros devem ser controlados para eletrofiação, como os parâmetros de solução (concentração, solvente, condutividade elétrica e tensão superficial) que está relacionado ao preparo da solução polimérica, parâmetros de processo (tensão elétrica aplicada, distância entre a agulha e o

coletor, fluxo de vazão e coletor), que se relaciona ao momento de produção das nanofibras e as condições ambientais (temperatura e umidade).

Devido a sua estrutura altamente porosa e ao seu grande volume de superfície, as nanofibras eletrofiadas têm sido amplamente utilizadas como área de detecção com alta sensibilidade e resposta rápida. Dessa forma, elas podem ser aplicadas para detectar mudanças em concentração para espécies químicas, incluindo moléculas pequenas, biomoléculas e até mesmo gases (XUE *et al.*, 2019).

Visando a aplicação em sensores, a técnica de eletrofiação se destaca, pois nanofibras eletrofiadas apresentam magnitude de superfície maiores do que filmes planos. Desenvolvendo assim sensores de gases altamente sensíveis e de resposta rápida, que podem facilmente ser integrados em uma matriz de múltiplos componentes (DING *et al*, 2009).

Assim, um sensor pode ser definido como um dispositivo que recebe e responde a um sinal ou estímulo. A capacidade de detectar baixas concentrações de uma espécie química especifica como moléculas gasosas, é de grande interesse para os processos que envolvem indústrias, aplicações médicas e o monitoramento e controle ambiental. Podendo ser utilizados, por exemplo, na prevenção e/ou indicações de possíveis incêndios, vazamento de produtos químicos, sistemas de monitoramento e detecção da concentração de uma espécie química que apresente alta toxicidade (SOUZA, 2011).

Como é o caso do gás amônia que é considerado tóxico, incolor, com odor pungente, podendo ser encontrado em fertilizantes, na área de refrigeração, comercial e industrial, em confecções metalúrgicas, entre outros (OGA; CAMARGO;

BATISTUZZO, 2008).

Dessa forma, o objetivo deste trabalho é analisar a influência do rGO em diferentes concentrações nas nanofibras de PVA, obtidas pela técnica de eletrofiação. Assim, as nanofibras de rGO/PVA foram analisadas por microscopia óptica (MO) e foram testadas na presença de gás amônia.

2. METODOLOGIA

2.1. Materiais

Utilizou-se o polímero Poli(álcool vinilico) (PVA) com massa molecular média (Mw) 130,000, 99% hidrolisado marca Sigma Aldrich. Como aditivo, utilizou-se o óxido de grafeno reduzido (rGO), sintetizado pelo grupo do Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho da Universidade Estadual Paulista (Unesp), campus de Bauru – SP. Como solvente a água ultra pura.

2.2. Métodos

2.2.1. Preparação das soluções de rGO/PVA

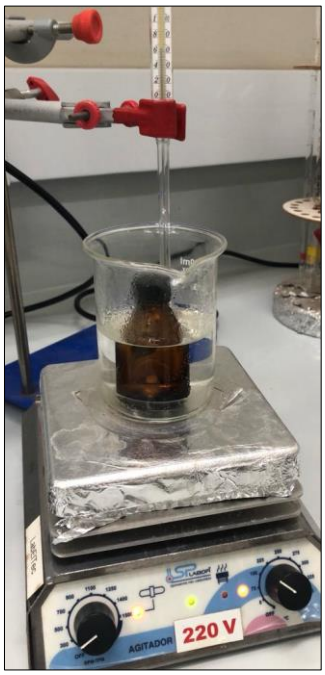
As soluções de rGO/PVA foram preparadas variando as concentrações de rGO e utilizando como solvente a água ultra pura.

Foram preparadas 3 soluções, sendo uma de PVA puro e duas variando apenas a concentração do rGO.

Primeiramente, preparou-se as soluções de PVA em triplicata, todas com a mesma concentração, sendo 0,5 g de PVA e 6 g de água ultra pura.

Para as soluções de PVA contendo rGO, adicionou-se o rGO juntamente com o PVA, nas concentrações de 4% e 8%, sendo 0,021 g de rGO e 0,250 g de água ultra pura e 0,043 g de rGO e 0,522 g de água ultra pura, respectivamente. Todas as soluções ficaram sob agitação magnética por 2 horas à 80 ºC.

Figura 1. Solução polimérica sob agitação magnética.



Fonte: Carvalho, 2022.

2.2.2. Preparação das nanofibras

Após preparação das soluções poliméricas, pôde-se desenvolver nanofibras eletrofiadas.

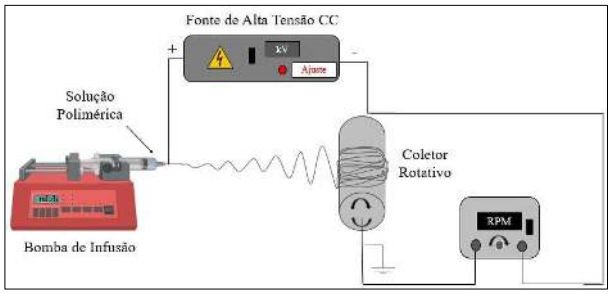
Dessa forma, as soluções de PVA puro e rGO/PVA a 4% e 8% foram colocadas em uma

seringa de 5 mL equipada com uma agulha metálica de 1,60x40 mm (16G), inseriu-se a seringa em uma bomba de infusão, em seguida, conectou-se a agulha com uma fonte de alta tensão, com uma saída de carga positiva e o coletor rotativo metálico sendo aterrado na saída negativa, com isso, gerou-se um campo elétrico entre a ponta da agulha e o coletor, devido a diferença de potencial aplicado que foi mantido em 15 kV. Assim, as soluções foram ejetadas da agulha em direção ao coletor rotativo.

Além disso, outros parâmetros de processo como: o fluxo de vazão da solução polimérica foi mantido em 0,5 mL/h, a distância entre a agulha e o coletor em 15 cm e a rotação do coletor em 400 rpm.

Como parâmetros ambientais, a umidade manteve-se 35% e a temperatura 23 ºC.

Figura 2. Sistema para eletrofiação.



Fonte: Adaptado de Gois, 2020.

2.2.3. Caracterização das amostras

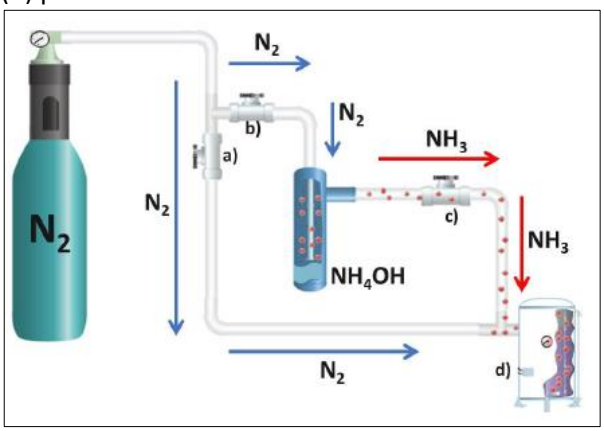
Para que as nanofibras eletrofiadas pudessem ser caracterizadas por meio de microscopia óptica e testadas na presença do gás amônia, equipou-se o coletor rotativo com um eletrodo interdigitado de ouro (IDE) e uma lâmina de vidro.

Para a caracterização do sensor de gás, utilizou-se uma fonte *Keithley* 238 SMU e um porta amostras em que foram inseridos os IDE's.

As amostras foram submetidas a um fluxo de nitrogênio pelo tempo de 2 min, que serviu como linha de base (*baseline*), sendo que o sensor não registrou resposta alguma. Após esse tempo, liberou-se o vapor de hidróxido de amônio que foi levado pelo fluxo de nitrogênio até o porta amostra, esse processo ocorreu pelo tempo de 1 min. Dado este tempo, liberou-se novamente o fluxo de nitrogênio por 2 min, encerrando o vapor de hidróxido de amônio. Estas exposições ocorreram por 5 ciclos intercalados com a presença do nitrogênio e do hidróxido de amônio, além disso, aplicou-se uma tensão de 5 V nas amostras e os gráficos de I *vs* t foram obtidos.

O esquema abaixo mostra como essas exposições ocorreram, ao fechar as válvulas (b) e (c) tem-se apenas fluxo de nitrogênio e para que haja fluxo de hidróxido de amônio fecha-se a válvula (a) e abre-se (b) e (c).

Figura 3: Esquema que representa a exposição ao gás amônia: (a), (b) e (c) são válvulas de controle; (d) porta amostra.



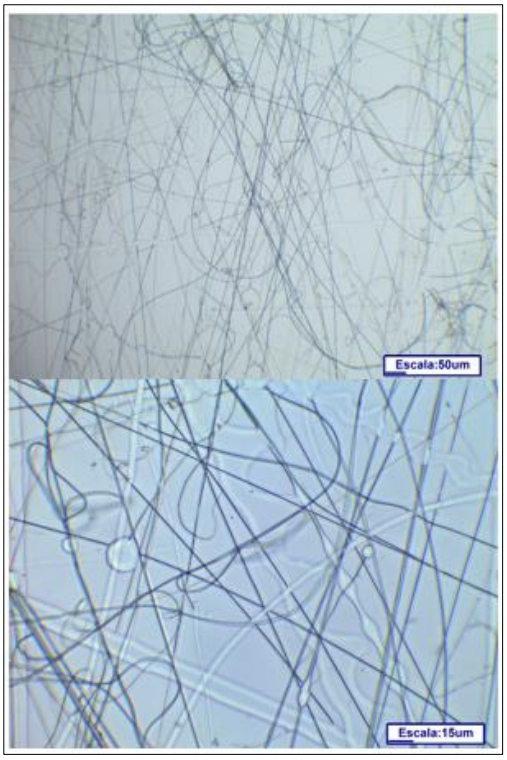
Fonte: Silva, 2020.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, as nanofibras eletrofiadas foram analisadas por microscopia óptica, como mostram as Figuras 4, 5 e 6. Observa-se pelas imagens de MO que houve uma produção significativa de fibras, mas a quantidade diminui conforme aumenta-se a concentração de rGO.

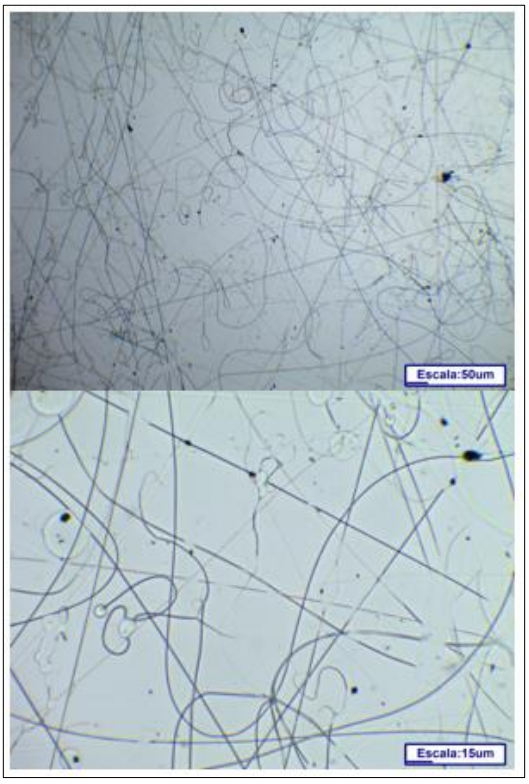
Além disso, observa-se aglomerados de fibras e gotas da solução, que pode estar relacionado a distância entre a agulha e coletor, um dos parâmetros de processo, pois se a distância não for considerável ocorre a solubilização das fibras, fazendo com que elas se agrupem umas nas outras, isso porque o solvente pode não evaporar totalmente ao longo do trajeto da agulha para o coletor, além do mais, se houver um alto fluxo de vazão e uma curta distância pode ocorrer a deposição de gotas da solução (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018).

Figura 4. MO das nanofibras de PVA puro.



Fonte: Carvalho, 2022.

Figura 5. MO das nanofibras de rGO/PVA a 4%.



Fonte: Carvalho, 2022.

Figura 6. MO das nanofibras de rGO/PVA a 8%.

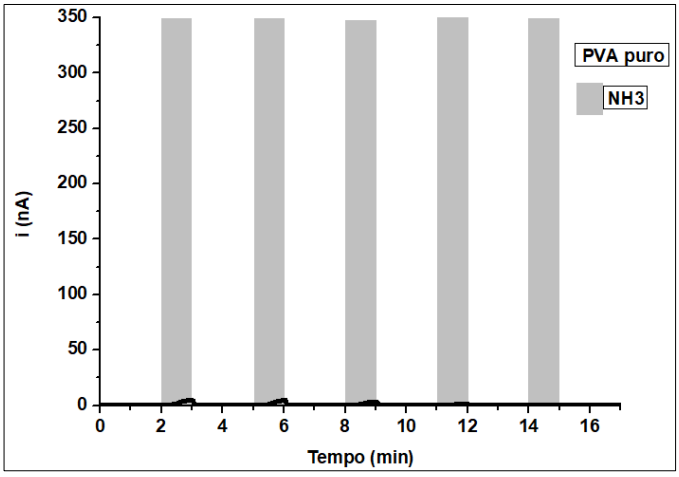


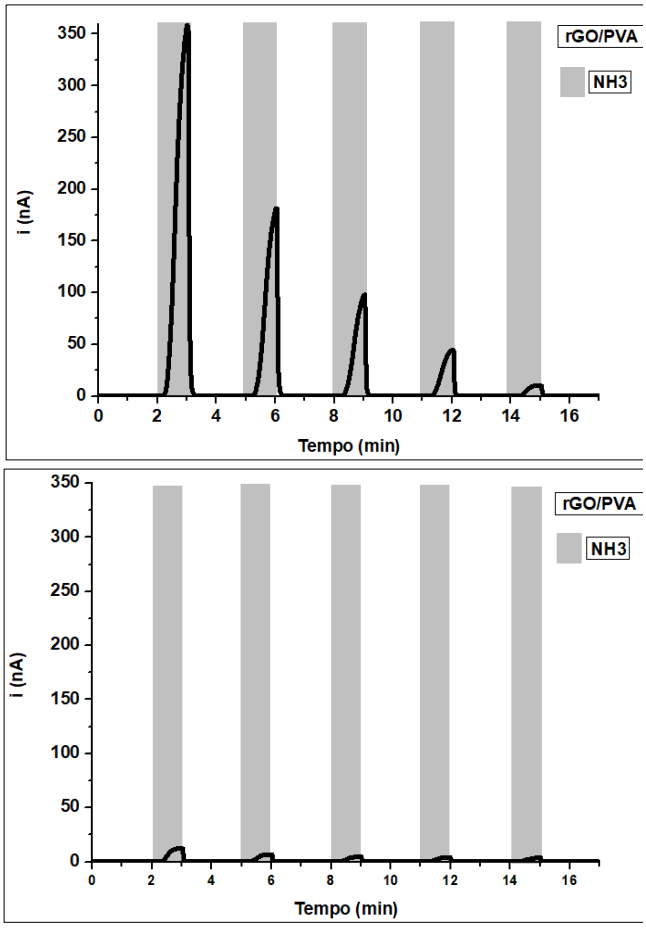
Fonte: Carvalho, 2022.

Observa-se a presença de alguns pontos mais escuros nas imagens a 4% e 8%, mostrando a presença de *clusters* de rGO, não evidenciados nas imagens para o PVA puro.

Além das imagens de MO, as nanofibras foram testadas na presença do gás amônia e os gráficos de i *vs* t foram obtidos, apresentados na Figura 7.

Figura 7. Gráficos de I*vs*t para as nanofibras de PVA puro e com 4% e 8% de rGO.





Fonte: Carvalho, 2022.

A amônia é uma molécula doadora de elétrons, a detecção do gás ocorre porque o grafeno adsorve em sua superfície esses elétrons.

Após a remoção da amônia com nitrogênio, a resistência da camada do sensor é total ou parcialmente recuperada.

Nota-se que, os valores de corrente só aumentam na presença de NH_3 e recuperam seu valor inicial na presença de N_2.

Observa-se a partir dos gráficos que a amostra que contém 4% de rGO é mais sensível à presença de gás amônia, é evidente que a variação da corrente elétrica exibiu valores maiores em todos os ciclos de exposição, mostrando ser essa a concentração mais eficiente na detecção do gás amônia.

A amostra contendo 8% de rGO apresentou baixa detecção do sinal elétrico, pois a excessiva quantidade de rGO na matriz de PVA pode atrapalhar a detecção do gás amônia, devido a tendência que o rGO tem de formar agregados devido a forças de van der Waals e criar *clusters* impedindo o processo de condutividade (BASTIUREA *et al*., 2015) reduzindo a sensibilidade na detecção do gás.

Comparando os três gráficos observa-se que uma concentração maior de rGO não possibilitou uma melhor resposta na presença do gás amônia, criando assim um limiar de percolação para a adição de rGO na matriz polimérica de PVA em torno de 4% em massa.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pode-se concluir que é possível obter nanofibras de PVA com rGO em diferentes concentrações em uma quantidade considerável e com bons formatos, como visto nas imagens de MO. Notou-se que as nanofibras que contém 4% de rGO apresentaram uma maior sensibilidade na presença do gás amônia, em comparação com as nanofibras de PVA puro e com uma concentração máxima de 8% de rGO. Portanto, o rGO pode ser utilizado como um aditivo eficiente para ser empregado em nanofibras poliméricas com aplicação em sensor de gás amônia.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, ao INEO e a FAPESP. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

REFERÊNCIAS

ADHIKARI, B.; MAJUMDAR, S.. Polymers in sensor applications. **Progress in polymer science**, v. 29, n. 7, p. 699-766, 2004. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.03.002

ARANHA, I. B. Poli(Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia,** v. 11, n. 4 , p. 174-181, 2001. https://doi.org/10.1590/S0104-14282001000400007

ARAÚJO, T. M.; SINHA-RAY, S.; PEGORETTI, A.; YARIN, A. L. Electrospinning of a blend of a liquid crystalline polymer with poly(ethylene oxide): Vectran nanofiber mats and their mechanical properties. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 01, n.02, p. 351, 2013. https://doi.org/10.1039/C2TC00048B

BASTIUREA, M. *et al.* Thermal and mechanical properties of polyester composites with graphene oxide and graphite. **Digest Journal of**

Nanomaterials & Biostructures (DJNB), v. 10, n. 2, 2015.

BEN AZIZA, Z.; ZHANG, Q.; BAILLARGEAT, D.. Graphene/mica based ammonia gas sensors. **Applied Physics Letters,** v. 105, n. 25, p. 254102, 2014. https://doi.org/10.1063/1.4905039

CHUA, C. K.; PUMERA, M.. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 1, p. 291-312, 2014. https://doi.org/10.1039/C3CS60303B

DING, B. *et al*. Gas sensors based on electrospun nanofibers. **Sensors**, v. 9, n. 3, p. 1609-1624, 2009. https://doi.org/10.3390/s90301609

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. In: Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals. 2010. p. 11-19. https://doi.org/10.1142/9789814287005_0002

GOIS, B. H. S. **Desenvolvimento e caracterização de nanofibras condutoras de poli(álcool vinílico) com poli(3,4-etilenodioxitiofeno):** poli(estireno sulfonado) (PVA/PEDO:PSS) e polipirrol (PVA/PPy), obtidas por eletrofiação para aplicação em sensores. 2020. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2020.

HAIDER, A. ; HAIDER, S.; KANG, I-K. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 11, n. 8, p. 1165-1188, 2018. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.11.015

NARKSITIPAN, S.; THONGTEM, S. Synthesis and Characterization of Transparent Graphene Oxide Nanosheets. **Ferroelectrics Letters Section**, v. 41, n. 4, p. 94–99, 2014. https://doi.org/10.1080/07315171.2014.950112

OGA, S.; CAMARGO, M. M. A.; BATISTUZZO, J. A. O. **Fundamentos de toxicologia**. São Paulo: Atheneu, 2008.

POTTS, J. R. *et al.* Graphene-based polymer nanocomposites**. Polymer**, v. 52, n. 1, p. 5-25, 2011. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.11.042

SILVA, A. A.. Desenvolvimento de nanofibras de PVDF/PPy obtidas por eletrofiação para aplicação em sensores de gases. 2020.

SOUZA, A. M. **Simulações de sensores de gás nanoscópicos baseados em nanotubos de carbono: estrutura eletrônica e transporte de elétrons.** 2011. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

WEN, L.; RAO, F.; DONG, L. Graphene Sensors: Interlayered. *In* **Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 3, p. 1685–1694, 2014.

XUE, J. *et al*. Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. **Chemical reviews**, v. 119, n. 8, p. 5298-5415, 2019. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00593