

**UNIVERSIDADE ESTADUAL “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS BOTUCATU**

**Preparação de nanofio via deposição eletroquímica
utilizando modelo de membrana porosa**

Lucas Custódio Recco

Monografia apresentada ao Instituto de
Biociências, Universidade Estadual “Júlio de
Mesquita Filho” – UNESP, Campus de
Botucatu, para obtenção do título de Bacharel
em Física Médica

Botucatu - 2013

**UNIVERSIDADE ESTADUAL “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS BOTUCATU**

**Preparação de nanofio via deposição eletroquímica
utilizando modelo de membrana porosa**

Lucas Custódio Recco

Orientador: Prof. Dr. Valber de Albuquerque Pedrosa
Departamento de Química e Bioquímica

Botucatu – 2013

**UNIVERSIDADE ESTADUAL “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS BOTUCATU**

TERMO DE APROVAÇÃO

Lucas Custódio Recco

**Preparação de nanofio via deposição eletroquímica
utilizando modelo de membrana porosa**

Relatório final aprovado como requisito para obtenção de créditos na disciplina Estágio Curricular do curso de graduação em Física Médica do Instituto de Biociências da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – UNESP, pelos seguintes examinadores:

Orientador: Prof. Dr. Valber de Albuquerque Pedrosa Departamento de Química e Bioquímica

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro Departamento de Química e Bioquímica

Dedicatória

Dedico esse trabalho a minha família, que me forneceram o apoio necessário para a conclusão do curso. Muito grato a Deus e aos meus pais Max e Ercília, amo vocês.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus que sempre me deu forças para seguir com meus sonhos

Ao Professor Dr.Valber Pedrosa pela oportunidade de início de aprendizagem, que espero que siga em frente e que tenha sucesso no futuro

Aos meus pais e irmãos pela força que me deram

Aos amigos da rep. Sokanela: Bagaço,Panda ,Mocréia ,Pelanka, Minu, Borra, Titica, Bixoneta ,Caminhão, Gordo, Cagão, Ibere, Xiba, Funga e Baraki.

Aos amigos de laboratório pela ajuda de grande importância para que o trabalho se concluísse.

“O conhecimento torna a alma jovem e diminui a amargura da velhice. Colhe, pois, a sabedoria. Armazena suavidade para o amanhã”

(Leonardo da Vinci)

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉCNICA AQUISIÇÃO E TRATAMENTO
DA INFORMAÇÃO DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - CAMPUS DE
BOTUCATU - UNESP BIBLIOTECÁRIA RESPONSÁVEL: *ROSEMEIRE APARECIDA VICENTE*

Custódio, Lucas Recco

Preparação de nanofio via deposição eletroquímica utilizando modelo de membrana porosa- Botucatu, 2013.

Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Física Médica) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências de Botucatu
Orientador: Valber de Albuquerque Pedrosa
Capes 90300009

1. Nanotecnologia

Palavras chaves: Nanofios, técnica de eletrodeposição, nanoestruturas

Resumo

A partir da última década do século XX, o crescimento acelerado da nanotecnologia resultou na descoberta de uma série de formas de nanopartículas e nanoagregados. Podemos citar como exemplo: nanotubos, nanofios, nanofitas, nanoclusters e nanocôncas que têm uma vasta gama de aplicações, em particular, como catalisadores, material magnético, nanodispositivos, sensores químicos, degradação de produtos químicos tóxicos, ou mesmo como possíveis portadores de isótopos para aplicações médicas.

A primeira etapa consistirá na produção e caracterização de nanofios multisegmentados utilizando diferentes tipos de metais (níquel, prata, ouro) e polímeros (pirrol), os quais serão preparados pelo processo de deposição eletroquímica. Será realizada a caracterização dos mesmos por imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por microscopia de transmissão eletrônica (TEM).

Abstract

From the last decade of the twentieth century, the rapid growth of nanotechnology has resulted in the discovery of a number of forms of nanoparticles and nanoclusters. We can cite as an example: nanotubes, nanowires, nanobelts, and nanoconesnanoclusters which have a wide range of applications, particularly as catalysts magnetic material nanodevices, chemical sensors, degradation of toxic chemicals, or even as possible carriers for the isotope medical applications..

The first step is the production and characterization of nanowires multithreaded using different types of metals (nickel, silver, gold) and polymers (pyrrole), which are prepared by electrochemical deposition process. Will be held by the characterization of the same images of scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM).

Sumário

Resumo.....	8
Introdução.....	11
Materiais e Métodos.....	14
Resultados e Discussões.....	17
Conclusão.....	22
Referências.....	23

1.Introdução

Com o aumento da pesquisa nanotecnológica ao longo das duas últimas décadas, o interesse em nanoestruturas unidimensionais, por exemplo, nanofios, aumentou.

Os nanomateriais apresentam algumas propriedades que são excelentes para aplicações em áreas, como: óptica, elétrica e mecânica [1,2].Recentemente tem se demonstrado que esses materiais possuem uma alta sensibilidade a mudanças físicas e químicas ocorridas na sua interface e na sua vizinhança, e respondem seletivamente a essas mudanças para se adaptar ao meio.

Dentro desse contexto, podemos selecionar os nanofios como uma nova geração de materiais que apresentam propriedades únicas para o designer de nanomateriais, e podem ser utilizados numa infinidade de aplicações na ciência e tecnologia.

Dentre os trabalhos mais recentes encontrados na literatura sobre a produção de nanofios podemos destacar as técnicas de: deposição térmica [3], via síntese orgânica [12] e eletroquímica [13]. Das técnicas citadas, a deposição via eletroquímica oferece algumas vantagens quando comparada às outras, já que não requer instrumentação de alto custo, nem o uso de elevadas temperaturas e pressões. Outras vantagens incluem pouco tempo de manufatura e a possibilidade de construção de nanofios com multi-segmentos de metais e polímeros apenas variando a solução de deposição e o potencial aplicado. Essa técnica permite trabalhar com uma grande variedade de compostos de interesse (inorgânicos, orgânicos, metais ou semicondutores) e formas (partículas, fios, tubos, hastes, cubos) na fabricação de tais nanomateriais. Atualmente uma das formas mais utilizadas para a produção de nanofios por deposição eletroquímica emprega membranas para o crescimento dos segmentos a serem montados.

Um grupo dentro do Laboratório de Ciência dos Materiais Inorgânicos da Universidade de Twente[6] sintetizaram vários nanofios de metais e de óxido de metal, ou seja, ouro, níquel, óxido de zinco, prata, prata oxysalt e óxido de ferro utilizando o modelo de membrana porosa. Nanofios de ouro são adequados para tiol-química, o que permite a funcionalização com diferentes tipos de moléculas. As propriedades magnéticas de níquel pode ser utilizado para manipular estes nanofios por um campo magnético, o que permite facilitar o posicionamento destes nanofios em locais desejados. O óxido de zinco é um material piezoelétrico e um semicondutor do tipo n. Nanofios de prata têm propriedades antibacterianas e nanofios de óxido de ferro tem propriedades paramagnéticas. Após a dissolução da membrana, o estudo mostrou bons resultados no que desrespeito a síntese e caracterização dos fios, comprovando todas as propriedades do material produzido através de imagens de microscopia eletrônica de varredura e métodos como voltametria cíclica, cronoamperometria, difração de raio-x (XRD) respectivamente.

Contudo o método de produção de nanofios utilizando membranas com tamanho definidos foi popularizado por Martin e colaboradores na década de noventa [7,8]. O processo consistia da deposição de íons metálicos, presente no eletrólito, por aplicação de potenciais negativos que reduzia os metais e formava os nanofios. Martin foi um dos pioneiros no desenvolvimento de metodologias para a deposição de material polimérico como: polianilina [9], polipirrol [10], politiofeno [11] em formas de nanofios ou de barras. Pedrosa e colaboradores reportaram um artigo sobre a fabricação de nanofios formados por dois segmentos, sendo um metal (ouro) e o outro polímero (polipirrol) [12]. Utilizou-se uma membrana com diâmetro de 200 nm e o tamanho dos nanofios depositados foi de 10 μm , o qual foi controlado pela quantidade de carga depositada (lei de Faraday). Na deposição polimérica quando um potencial positivo é aplicado em uma

solução orgânica contendo um monômero, ou mistura deles, ocorrendo à polimerização nas paredes da membrana. O estudo ainda mostrou que o material desenvolvido se comprimia e esticava quando aplicado um potencial externo, possibilitando uma gama de aplicação.

Outra pesquisa realizada pela Universidade do estado da Pensilvania[13] garante a perspectiva das propriedades físicas e químicas de nanofios de ouro com polímeros na funcionalização dos mesmos quando são modificados com material biológico no intuito de atingir tecidos específicos (biossensores). Os autores garantem que o polímero polipirrol é uma material interessante para a incorporação em sensores, devido à sua alta estabilidade ambiental, condutividade eletrônica, capacidade de trocar íons e a biocompatibilidade.

O grupo do prof. Joseph Wang, Universidade da Califórnia-EUA, tem se mantido à frente do desenvolvimento de nanofios com diferentes aplicabilidades. Nos últimos anos eles têm publicado diversos artigos sobre a fabricação de nanofios por deposição de multissegmentos de metais e polímeros utilizando as mais diversas combinações [14-15]. Os seus resultados publicados até agora apresentaram uma ótima reprodutibilidade de fabricação e excelente condutividade eletrônica, o que mostra que este material é altamente viável para aplicações em biossensores.

Logo, os esforços desse trabalho de conclusão de curso foram concentrados para a produção de caracterização de nanofios que possuem diversas aplicações em diversos campos de atuação. Os nanofios aqui foram produzidos por técnica eletroquímica e foram caracterizados pela técnica de espectroscopia de raio-x por dispersão em energia (EDX).

2.1 – Materiais e Métodos

2.1.1 – Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados nos experimentos são de pureza analítica (PA).

2.1.2. – Instrumentação

Para as medidas eletroquímicas foi utilizado CHI621A potentiostat (CH Instruments, Austin). Um fio de platina foi utilizado como contra-eletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl serviu como eletrodo de referência. As imagens de microscopia de varredura eletrônica foram obtidas em um XL30 SEM instrument (FEI Co., Hillsboro, OR). O eletrodo interdigitado foi comprado na modelo XI com 50 eletrodos paralelos de platina. As imagens e vídeos em microscópio eletrônico foram efetuadas no Inverted Optical Microscope (Nikon ECLIPSE TE2000-S, USA), como a combinação da câmera digital da Coolsnap CF, Roper Scientific.

2.1.3 – Células Eletrolíticas

Para a realização dos experimentos eletroquímicos utilizou-se uma célula de vidro Pyrex[®] de compartimento único, com capacidade de 20 mL, equipada com uma tampa em Teflon[®] contendo orifícios, para desoxigenação da solução com nitrogênio, e para posicionamento dos eletrodos, sendo um de referência (Ag/AgCl), um de trabalho e um contra eletrodo.

2.2 – Metodologia

2.2.1 – Preparação de Nanowires (composição metal e polímero)

Foi utilizada uma membrana da marca Whatman com 200 nm de diâmetro. A primeira etapa consiste em cobrir uma das superfícies da membrana para criar um

contato elétrico, utilizou a técnica de “sputter” para essa finalidade. Após esta etapa a membrana foi lavada sob vácuo e então se colocou em uma cela de teflon com vedação para ser utilizada na síntese dos nanowires. Utilizando soluções próprias para cada metal e potencial apropriado é depositado metal dentro da membrana utilizando um potenciostato e a técnica de cronoamperometria para fixação do potencial, podendo-se controlar o seu tamanho do nanowires pela passagem controlada de carga. Normalmente usa-se uma primeira camada de sacrifício (cobre ou platina), que será posteriormente dissolvida com seu respectivo reagente oxidante. Todas as soluções de metais utilizadas eram comercialmente preparadas. Já as soluções poliméricas eram preparadas após destilação dos monômeros dos respectivos polímeros desejados. No caso deposição de polímeros o procedimento é o mesmo apenas utilizando solução apropriada do monômero requerido para a polimerização. Nos estudos abaixo foram utilizados dois tipos de polímeros: pirrol e anilina. Após o fim do depósito a membrana era imersa numa solução de cloreto de cobre (no caso de se usar cobre como superfície de sacrifício) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de 30% de HCl. Lavava-se a membrana com água destilada após esta etapa e colocava-se a mesma em um béquer com solução de hidróxido de sódio por 30 min para completa dissolver as paredes da membrana. Os nanowires era então coletados usando-se uma centrífuga e ajustando-se o pH para 7 [16].

2.2.2 Preparação de Ouro Nanorod

Primeiro eram preparados soluções de AgNO_3 4 mmol L^{-1} , NaBH_4 10 mmol L^{-1} , ácido ascórbico 10 mmol L^{-1} , CTAB 78 mmol L^{-1} e HAuCl_4 0.5 mmol L^{-1} . Primeiro adicionava-se 5 ml de CTAB 200 mmol L^{-1} e 5 ml de cloreto de ouro 0.5 mmol L^{-1} . Após notar-se a mudança de cor da solução para marrom adicionava-se 600 μl NaBH_4 . Para preparar os nanorod adicionava 12 μl dessa solução em temperatura controlada

entre 27-30° C e esperava-se 4 horas para a mudança de cor da solução, após isso colocava-se a solução em eppendorf de 1,5 ml e leva-se a agitação por 20 min a 4000 rpm. Removia-se o sobrenadante e adicionava-se 500 µl de água e levava a agitação por mais 20 min e ao final retirava-se o sobrenadante e recolhia os nanorod.

2.2.3 Tratamento de Carvão Nanotubos

Pesava-se 1 g de carbono nanotubo e adicionava-se 100 mL de ácido nítrico concentrado. Colocava-se essa solução em um ultrassom a temperatura de 60° C por 90 min deixando a solução descansar por mais 24 horas sobre o controle da temperatura de 60° C. Adicionava-se 3500 ml de água destilada e deixava-se a solução por mais 24 horas. Decantava-se a solução e o que sobrava era levado para a centrifuga por 30 min e velocidade de 3000 rpm. Repetia esse procedimento até atingir o pH entre 7,0-7,4. Após essa etapa deixava a solução restante por mais 24 horas em uma estufa a 60° C para completa secagem da solução.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Fabricação de Nanowires

A primeira etapa do projeto foi aprender a crescer nanowires em diferentes tamanhos e com diferentes metais. O tamanho dos nanowires era controlados pela a quantidade de carga utilizada para depositar os metais ou polímeros. Na **figura 1** vemos um nanowires composto por 4 segmento (ouro-níquel-ouro-polianilina). Podemos notar que o segmento de ouro é a primeira e terceira parte do nanowires quando olhando de baixo pra cima, já o níquel é o segundo segmento e a parte polimérica sendo a última de cor escura. Os potencias utilizados para os respectivos segmentos foram -0.9, -0,8, -0.9 e 1,0 V. Pode-se notar que para os metais os potenciais utilizados são negativos já para o polímero é positivo.

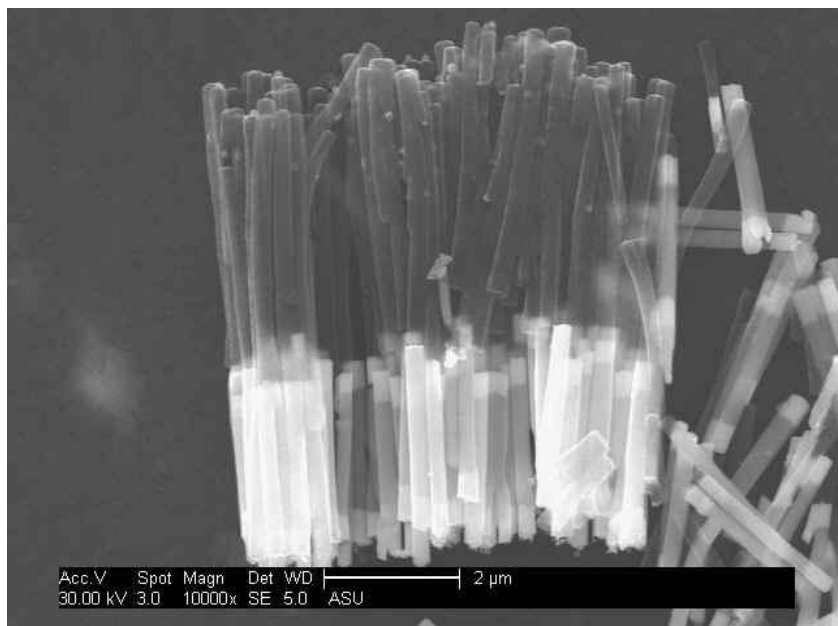


Figura 1: Nanowires composto por ouro-niquel-ouro-polianilina

Na **figura 2** podemos ver a preparação de um conjunto de nanowires com mesmo tamanho do segmento de polímero e controle do segmentos de ouro. Utilizando diferentes quantidades de carga 1,0, 4,0 e 6,0 C, podemos notar que o tamanho do segmento de ouro varia (parte branca do nanowires), comprovando assim que o controle pela carga depositada pode estipular o tamanho dos nanowires. Os tamanhos obtidos foram de 1,0, 3,5 e 5 μm respectivamente (olhando de cima para baixo na figura), já o tamanho do segmento polimérico foi de 10,5 μm para todos os nanowires, pois foi fixado a quantidade de carga em 6,0 C.

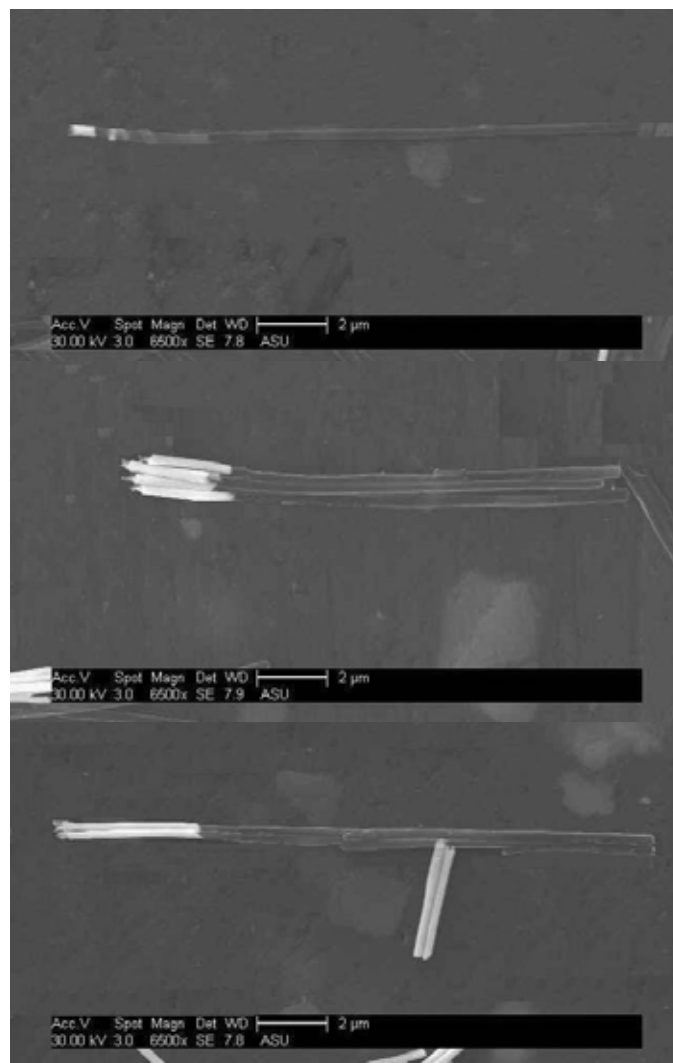


Figura 2: Nanowires com segmento de ouro-polianilina com diferentes tamanhos.

3.3 Nanowires com diferentes formatos

A partir dessas novas descobertas novas idéias foram surgindo e novos desafios foram sendo propostos. Na **figura 5a** podemos ver um nanowires na forma de cone. Nessa metodologia utilizou a fixação de misturas de metais, no caso abaixo ouro e prata. Utilizando diferentes porcentagem de mistura; 20-80%, 30-70%, 40-60% e 50-50%. A grande diferença para o desenvolvimento desse nanowires era que após o término de sua preparação deixava-se o nanowires em solução de ácido nítrico concentrado que atacava a prata levando a sua dissolução. Na **figura 5b** podemos ver a microscopia de varredura eletrônica com aumento de 35000 vezes e notamos que a parte atacada pelo ácido nítrico forma pequena porosidade no nanowires. No futuro irá se testar se esse aumento da porosidade pode aumentar a área de contato dos nanowires assim aumentando a transferência eletrônica.

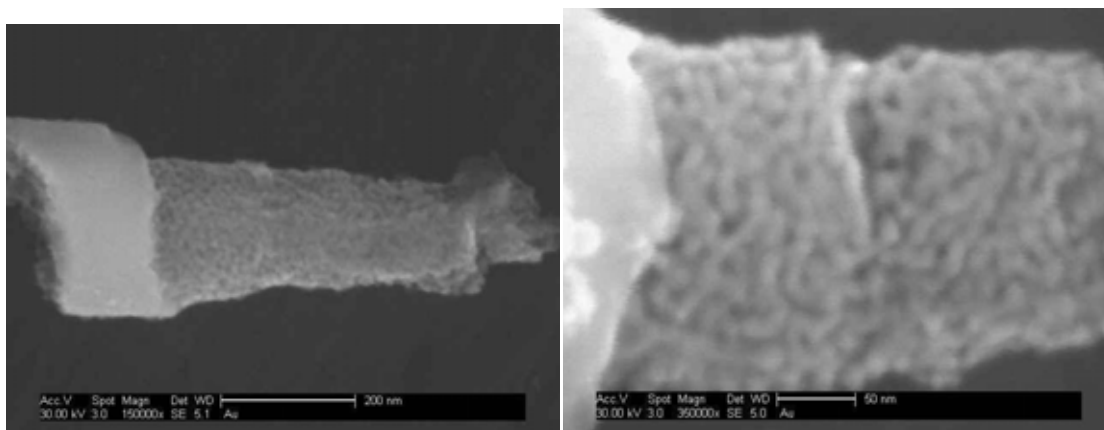


Figura 5: A) Nanowires compostos de ouro após dissolução da prata e B) visão mais aproximada do segmento de ouro.

Outra idéia desenvolvida foi a produção de nanowires com multifunções. Neste caso, sugeriu-se o desenvolvimento de nanowires com nanopartículas de ouro, também chamados de “nanorod”. Na **figura 6a** podemos notar o nanowires com segmento de ouro e outro segmento composto de polipirrol com nanopartículas de ouro dentro do polipirrol. Essa nova metodologia poderá ser utilizada na nano medicina para fixação melhor fixação de enzimas, receptores, agentes ligantes entre outras funcionalidades nos nanowires. Na **figura 6b** podemos notar que a formação de nanopartículas de ouro dentro do polipirrol não se mostrou totalmente uniforme, tendo inclusive diferentes tamanhos. Porém o indicativo da possibilidade de desenvolvimento da junção de nanowires e nanopartículas nos levou a outros testes como a tentativa de forma segmentos com tripla funcionalidade como: polipirrol, ouro e nano partículas de ferro, que junta-se as já atrativas propriedades a função magnética, podendo levar a pensar que num futuro próximo liberadores de drogas poderão ser conduzidos pelo corpo humano utilizando a força magnética de tais partículas até células necessitadas de algum tratamento.

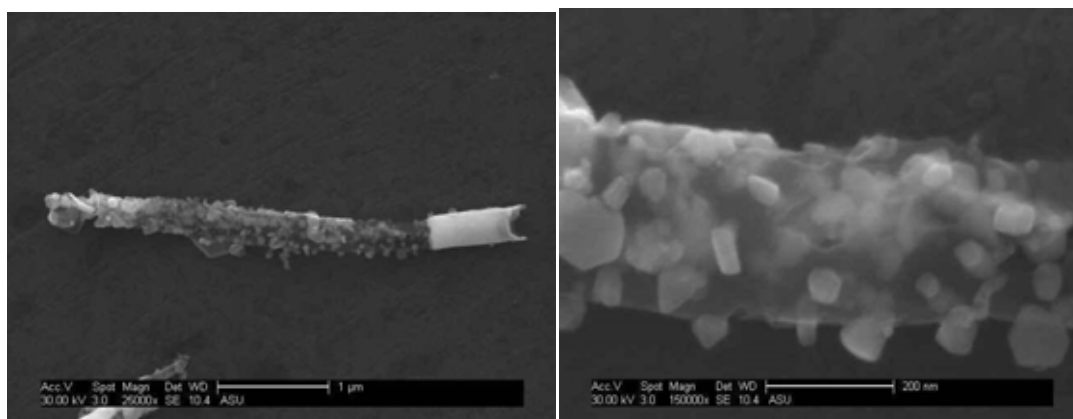


Figura 6: A) Nanowires formado de ouro e polipirrol com nanopartículas de ouro dentro do segmento polimérico e B) visão mais aproximada das nanopartículas.

4. Conclusão

Em conclusão, nós descrevemos a síntese de nanofios com diferentes compostos por um modelo de electropolimerizaçãodirigido. Prevemos que estes nanofiosconduzirá a uma vasta gama de aplicações tecnológicas, que vão desde a detecção química para electrónica molecular. Muitas destas aplicações exigiria a montagem de nanofios em dispositivos funcionais integrados em ligação com as capacidades avançadas de nanofabricação. Aplicações dos nanofios para novas detecções beneficiariam também a funcionalização com moléculas de reconhecimento biológico e com a criação de matrizes de alta densidade

5. Referência

- [1] X. L. Luo, V. A. Pedrosa, J. Wang, Chemistry-AEuropeanJournal 15 (2009) 5191.
- [2] A. B. Greytak, C. J. Barrelet, Y. Li, C. M. Lieber, Applied Physics Letters 7 (2005) 151103
- [3] T. H. Kim, S. Y. Lee, N. K. Cho, H. K. Seong, H. J. Choi, S. W. Jung, S. K. Lee, Nanotechnology 17 (2006) 3394
- [4] S. Ivanova, B. Louis, M. J. Ledoux, C. J. Pham-Huu, Journal the American Chemistry Society 129 (2006) 3383
- [5] H. Ni, X. D. Li, H. S. Gao, T. P. Nguyen, Nanotechnology 16 (2005) 1746
- [6] G. A. Gelves, Z. T. M. Murakami, M. J. Krantz, J. A. Haber, Journal of Material Chemistry 16 (2006) 3075.
- [7] H. J. Joyce, Q. Gao, H. H. Tan, C. Jagadish, Y. Kim, X. Zhang, Y. N. Guo, J. Zou, Nano Letter 7 (2007) 921.
- [8] Y. Kondo, K. Takayanagi, Science 289 (2000) 606
- [9] P. Hidalgo, B. M.´Endez, J. Piqueras, Nanotechnology 16 (2005) 2521.
- [10] F. Hi, Z. P. Wang, C. S. Xue, Applied Surface Science 256 (2010) 4883
- [11] G. E. Possin, Review Science. Instrument 41 (1970) 772.
- [12] V. P. Menon, C. R. Martin. Analytical Chemistry 67 (1995) 1920.
- [13] S. A. Sapp, D. T. Mitchell, C. R. Martin, Chemistry of Material 11 (1999) 1183
- [14] R. M. Penner, C. R. Martin, Analytical Chemistry 59 (1987) 2625
- [15] C. R. Martin, Advanced Material 3 (1991) 457
- [16] V. A Pedrosa, X. Luo, J. Burdish, J. Wang, Small 4 (2008) 738.
- [16] R.V. Gregory, W.C. Kimbrell, H.H. Kuhn, Synthetic Metals 28 (1989) C823.

