**PREPARAÇÃO E ESTUDO FOTOTÉRMICO DE NANOFIBRAS
DE Au@PVA PARA UMA ABORDAGEM DA NANOTECNOLOGIA
AOS ESTUDANTES DO ENSINO MÉDIO**

Apresentação: Comunicação Oral

Marcela Gomes de Miranda Brito Monteiro Vera Cruz Feijó de Melo¹; Etelino José
Monteiro Vera Cruz Feijó de Melo², Kilma da Silva Lima Viana³.

Resumo

No presente trabalho, foi elaborado um questionário com cinco questões onde o estudante respondia se “sim” ou “não”, e se sim definisse brevemente os conceitos. O mesmo foi aplicado com os alunos do 1^a e 2^a ano do ensino médio do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco - Campus Vitória de Santo Antão, em aulas de química e física com a presença dos professor da disciplina, no intuito de verificar se esses estudantes teriam o mínimo conhecimento sobre materiais nanométricos. De acordo com a respostas obtidas e tabuladas dos questionários dos estudantes foi verificado que na questão 1, foi mostrado que 49 dos alunos não ouviram falar em nanotecnologia, 7 disseram que já ouviram falar em nanotecnologia e entre esses apenas 1 soube falar mais ou menos onde podemos encontrar, ele diz: “São materiais tecnológicos usado diariamente na televisão”. Na questão 2, mostra que 52 não sabem o que são materiais nanométricos, 4 disseram que sabem o que é, apenas 1 respondeu o seguinte “Em laboratórios”. Na questão 3, observou-se que se repete a mesma resposta da questão anterior que 52 não sabem e 7 sabem mais apenas 1 responde de uma forma que pode ser considerada coerente. Na questão 4, 24 disseram que não acha interessante abordar esse assunto e 32 disseram que é interessante abordar esse assunto. Analisando as respostas da questão 5 fica evidente a vontade e necessidade dos estudantes de terem ao menos uma aula. O presente trabalho apresenta a manipulação da técnica de eletrospinning (a qual permite a obtenção de materiais nanoestruturados do tipo uma dimensão (1D)), como técnica potencial e inovadora para uma abordagem do tema nanotecnologia para o ensino médio. Para tal foram preparadas nanofibras de ouro em PVA que apresentaram propriedades fototérmicas características das nanopartículas de ouro. Esse estudo abre uma nova possibilidade de aplicação das nanopartículas em fenômenos que dependam do aquecimento induzido por laser. Para a melhor compreensão dos alunos do ensino médio sobre materiais nanométricos preparamos uma janela ilustrativa acerca do tema, com uma linguagem acessível e trazendo para o cotidiano dos estudantes.

Palavras-Chave: Álcool Polivinílico, Ensino de química, Nanopartículas de Ouro, Nanotecnologia.

¹ Licencianda em Química, IFPE, marcelamiranda501@gmail.com

² Doutor em Química; IFPE, etelino@vitoria.ifpe.edu.br

³ Doutora em Ensino de Ciências; IFPE, kilma.viana@vitoria.ifpe.edu.br

Introdução

O tema nanotecnologia vem sendo cada vez mais apresentado e discutido no cenário social em que vivemos. Além de que, esse assunto tem sido abordado como tema em concursos, tal como o Exame Nacional do Ensino Médio – ENEM, o qual seleciona os alunos do ensino médio para ingressar no ensino superior. Estudos anteriores realizados por nosso grupo de pesquisa sobre: “Verificação do Conhecimento dos alunos do Ensino Médio Acerca da Nanotecnologia” (2015), mostraram que os alunos do ensino médio não apresentam, de forma geral, conhecimento pelo tema pois mais de 50 % da população analisada nunca tinham ouvido falar sobre o tema e os que já ouviram falar, não sabiam do que se tratava. Diante do cenário explanado, verificamos a importância da abordagem do tema nanotecnologia para os alunos do ensino médio.

O presente trabalho tem como objetivo verificar se os alunos do ensino médio têm conhecimento sobre a nanotecnologia e de posse disto fazer um estudo sobre a estrutura de materiais manométricos através do preparo e caracterização de propriedades fototérmicas de nanofibras de ouro e PVA. Além disso, tentar aproximar a temática de nanotecnologia para o aluno do ensino médio através da elaboração de uma janela ilustrativa.

Fundamentação Teórica

No mundo macroscópico, as propriedades físicas gerais e específicas dos materiais são bem estabelecidas e conhecidas. É bem sabido, a exemplo, que os metais são sólidos a temperatura ambiente (com exceção do mercúrio que é líquido) apresentam brilho metálico característico, são bons condutores de eletricidade e de calor, são maleáveis, etc. Porém, essas propriedades gerais dos metais não são observadas quando estudamos esses materiais a escalas diminutas, tais como escalas manométricas. Nano é um prefixo grego, utilizado para indicar uma magnitude de 10^{-9} . Logo, 1 nm representa $1 \cdot 10^{-9}$ metros¹. Materiais manométrico são descritos como estruturas que apresentam ao menos uma de suas dimensões com escala compreendida entre $1 - 100 \text{ nm}^2$.

Nessas dimensões algumas propriedades desses podem ser distintas das que são conhecidas em escalas macroscópicas^{3,4}. Como por exemplo, o ouro é um metal conhecido por apresentar um brilho metálico assim como uma coloração amarela. Mas quando obtemos nanopartículas de ouro verificamos que soluções coloidais desse metal apresentam propriedades óticas distintas a do metal estruturado macroscopicamente⁵. Alguns desses fenômenos podem ser explicados devido que a razão entre o número de

elétrons na superfície e a área superficial total da partícula é grande, quando comparado para uma estrutura macroscópica, no qual essa razão é a inversa. Como esses elétrons podem se mover e a esse movimento há uma frequência de ressonância, denominada ressonância de plasmon de superfície⁶. A frequência de excitação desses elétrons a depender do tamanho de partícula, pode estar compreendida na região visível do espectro eletromagnético. Por isso algumas soluções de ouro coloidal apresentam cores que variam do azul ao vermelho a depender do tamanho de partícula.

A eletrofiação é uma técnica fascinante para a preparação de nanofibras poliméricas devido a sua facilidade de manipulação e sua rápida processabilidade. Para a obtenção de nanofibras contínuas é necessária uma solução polimérica precursora, ou um fundido polimérico⁷. Além de que como elemento fundamental para a construção do aparato experimental é preciso dispor de uma fonte de alta tensão (por volta de 5 – 20 KV), sendo está o elemento fundamental da eletrofiação. A técnica se baseia na aplicação de um alto potencial entre a ponta de uma seringa, contendo a solução ou fundido polimérico, e um anteparo, normalmente uma placa metálica. O eletrodo conectado na ponta da seringa injeta cargas na solução, que por consequência terá suas forças de coesão desestabilizadas pela repulsão eletrostática das cargas induzidas.

Frente a isto o campo elétrico formado, pela aplicação do potencial, provoca a ejeção da solução que formará um jato estável de solução. Como a fibra formada é extremamente fina, da ordem de nanômetros, a área superficial desse material é muito grande o que favorece a rápida evaporação do líquido⁸. Com isso é possível obter, a depender dos parâmetros utilizados (tais como concentração do polímero, viscosidade da solução, tipo de solvente utilizado, potencial da fonte aplicado, comprimento entre o coletor e a ponta da seringa, etc.) fibras contínuas e de diâmetros regulares.

Os nanocompósitos, são compósitos que ao menos um de seus componentes se encontram na escala nanométrica. Esses materiais de grande interesse devido a possibilidade de obter em um mesmo material propriedades oriundas de seus componentes precursores, ou ainda, em alguns casos, novas propriedades, obtidas através de um efeito sinérgico⁹. É sabido que os polímeros convencionais são extremamente explorados devido a suas altas capacidades de processabilidade, porém muitas vezes esses podem não apresentar propriedades óticas interessantes¹⁰.

A incorporação de nanopartículas de ouro em matrizes de polímeros convencionais já foram estudadas e tem se mostrado promissoras para diversas aplicações.

Porém o estudo das propriedades fototérmicas desses materiais ainda não estão bem consolidadas. Uma vez que, quando as nanopartículas de ouro são excitadas com um laser de comprimento de onda próximo a sua banda de ressonância de plasmon de superfície a partícula aquece através de um mecanismo de relaxação. Porém as nanopartículas de ouro não são processáveis, como por exemplo para formarem nanofibras. Logo a incorporação dessas partículas em um sistema polimérico de álcool polivinílico (PVA) abre uma nova estratégia para a aplicação dos efeitos fototérmicos das nanopartículas de ouro.

METODOLOGIA

PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DOS QUESTIONÁRIOS

Essa foi uma pesquisa qualitativa, exploratória e descritiva. Qualitativa pois a fonte direta da nossa coleta de dados foi o nosso instrumento chave, exploratória, porque podemos proporcionar maior familiaridade com o problema analisado e descritiva, porque envolveu o uso da técnica de questionário e coleta de dados nas determinadas turmas. Foi elaborado um questionário contendo 5 questões, de forma que pudéssemos avaliar os alunos se estes já tinha ouvido falar em nanotecnologia, se eles sabiam o que era materiais manométricos, onde poderíamos encontrar os matérias manométricos e se eles acham interessante essa abordagem. Foi aplicado o questionário apresentado no Anexo 1, para 57 alunos dos 1ª e 2ª anos das turmas do curso técnico de Agroindústria e de Agropecuária do Instituto Federal de Pernambuco-IFPE– Campus Vitória de Santo Antão.

CONCEITOS TRABALHADOS

Álcool Polivinílico

O álcool polivinílico é um polímero sintético hidrossolúvel, isso quer dizer que ele é dissociável em água, ele está envolvido em várias partes do nosso dia a dia como em: cosméticos, adesivos, tintas, tratamento de metais e outros.

1.1 Nanocompósitos

Os nanocompósitos são matérias formados pela interação de dois materiais, onde pelo menos um dos matérias tenha seu tamanho, proporção ou grandeza manométrica. Os nanocompósitos pode ser formado por substâncias orgânicas/orgânicas, inorgânicas/orgânicas e inorgânicas/inorgânicas.

1.2 Nanotecnologia

Envolve produtos com escala que varia de 1 a 100 nm, tem nos cercado de por todas as partes, ele está em cosméticos, embalagem de alimentos, farmacêuticos, agrícola e outros. Diferentes tipos de nanomateriais estão sendo descobertos a cada dia por

serem produtos eficientes e de custo muito importante que é o medicinal e de baixo custo onde se torna acessível a toda população.

1.3 Nanopartículas de ouro

As nanopartículas de ouro possuem um diâmetro entre 4 e 50 nm, Ela tem sido muito explorada na medicina principalmente em diagnóstico de doenças, e tratamento de câncer utilizando como veículo direcionado para célula maligna.

PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE OURO COLOIDAL

Para a preparação das nanopartículas de ouro foi realizada a redução do ácido tetracloroaurico HAuCl_4 com o citrato de sódio dihidratado $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 20 mL de solução aquosa de HAuCl_4 1 mM, em um erlenmeyer de 50 mL, foi colocado em uma chapa aquecedora até a ebulição do líquido. Seguida a ebulição, foi adicionado 2 mL de uma solução 1% em água de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

O sistema ficou sob agitação e aquecimento até ser observada as mudanças de cores da solução que partiu do amarelo para azul e por fim vinho (esse processo durou aproximadamente 10 minutos). Quando a solução apresentou a coloração vinho, o sistema foi retirado do aquecimento e deixado naturalmente resfriar até a temperatura ambiente¹¹. A solução foi estocada em geladeira.

PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE OURO COM PVA

A um volume de 9 mL de suspensão coloidal de ouro foi adicionado 1 g de PVA em seguida o sistema permaneceu sob agitação por 24 h, até a completa dissolução do PVA.

PREPARAÇÃO DAS NANOFIBRAS DE Au@PVA

Para a preparação das nanofibras de nanopartículas de ouro em PVA (Au@PVA) a solução viscosa obtida, na etapa anterior, foi eletrofiada utilizando um potencial de 15 KV e uma distância do coletor até a ponta da seringa de 15 cm. O fluxo de infusão foi mantido constante a uma taxa de 0,3 mL/h, durante 3 h⁹.

PREPARAÇÃO DA JANELA ILUSTRATIVA

A Janela ilustrativa, constante no anexo 2, foi produzida através dos conhecimentos adquiridos ao longo da pesquisa com as nanofibras de Au@PVA. A partir da observação do comportamento desse nanomaterial foi realizada uma tentativa de traduzir os efeitos (característicos do tamanho) para os alunos ensino médio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

APLICAÇÃO DOS QUESTIONÁRIOS E ANÁLISE DAS RESPOSTAS

Neste trabalho foi elaborado um questionário e aplicado com os alunos do 1ª e 2ª do ensino médio, do Instituto Federal de Ciência e Tecnologia-IFPE- Campus Vitória de Santo Antão, com o intuito de verificar se esses alunos teriam algum conhecimento sobre nanotecnologia, matérias manométricos, onde poderiam ser encontrados, para que servem, pois na prova do Exame Nacional do Ensino Médio (ENEM de 2015) uma questão de química abordava a utilização de nanopartículas magnéticas para a remoção de contaminantes.

No Exame Nacional do Ensino médio (ENEM de 2016), novamente foi abordado sobre a nanotecnologia, mas em fármacos que foi a questão 52 da prova branca, na questão 84 sobre contraste na prova branca. Então esse questionário confirmou a nossa preocupação com os alunos que estão saindo do ensino médio sem saber o que está em seu dia a dia. Então os resultados dos questionários foram esses: na questão 1, foi mostrado que 49 dos alunos não ouviram falar em nanotecnologia, 7 disseram que já ouviram falar em nanotecnologia e entre esses apenas 1 soube falar mais ou menos onde podemos encontrar, ele diz: “São materiais tecnológicos usado diariamente na televisão”.

Na questão 2, mostra que 52 não sabem o que são materiais manométricos, 4 disseram que sabem o que é, apenas 1 respondeu o seguinte “Em laboratórios”. Na questão 3, observouse que se repete a mesma resposta da questão anterior que 52 não sabem e 7 sabem mais apenas 1 responde de uma forma que pode ser considerada coerente. Na questão 4, 24 disseram que não acha interessante abordar esse assunto e 32 disseram que é interessante abordar esse assunto. Analisando as respostas da questão 5 fica evidente a vontade e necessidade dos estudantes de terem ao menos uma aula experimental sobre o tema. No gráfico abaixo mostra as questões e o percentual das respostas

Figura 1: Gráfico da quantidade de respostas obtidas de acordo com as questões e respostas.

Figura 2: Momento em que os questionários foram aplicados

CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTICULAS DE OURO

A solução de ouro coloidal foi caracterizada através de espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis. O espectro obtido pode ser observado na Fig. 1, em que a banda de absorção de plasmon é encontrada em um comprimento de onda de 535 nm. Com essa absorção foi possível calcular através da equação abaixo, onde, λ_{spr} é o comprimento de onda da ressonância plasmônica, λ_0 é igual a 512; L_1 é 6,53 e L_2 é 0,0216⁶.

$$d = \frac{\ln\left(\frac{\lambda_{spr} - \lambda_0}{L_1}\right)}{L_2}$$

O diâmetro médio das nanopartículas, que foi de aproximadamente 60 nm.

Figura 3: Espectro de absorção na região do UV-Vis da solução de nanopartículas de ouro obtido a temperatura ambiente.

CARACTERIZAÇÃO MORFOLOGICA DAS NANOFIBRAS DE de Au@PVA

Na Fig. 4, é apresentada as imagens de microscopia eletrônica de varredura das nanofibras de Au@PVA. Essas micrografias revelam uma morfologia de superfície lisa além de uma homogeneidade na dispersão dos diâmetros das nanofibras, que apresentaram diâmetros médio de 270 ± 80 nm, calculado através do software de

tratamento de imagem “imajeJ”. Essa morfologia apresentada é característica de nanofibras de PVA pura, o que demonstra que a incorporação das nanopartículas, na concentração utilizada, na matriz de PVA não afeta a processabilidade do polímero¹⁰

Figura. 4: Microscopia eletrônica de varredura das nanofibras de Au@PVA

Para verificar a incorporação das nanopartículas de ouro nas nanofibras, foi realizada uma microscopia de transição, utilizando um microscópio de varredura, tipo FEG, operando em módulo de transmissão. Para tal, as fibras foram dissolvidas em água, pois devido a espessura das fibras o feixe de elétrons não conseguia atravessá-las para produzir a imagem. Na Fig. 5 (a) é possível verificar pequenas partículas de ouro com morfologia esférica. Tal caracterização química pode ser comprovada pela análise pontual (em destaque vermelho) da espectroscopia de energia dispersiva também apresentada na mesma figura (Fig. 5 (b)). De posse do tamanho observado na micrografia obtida pela microscopia de transmissão verificamos que as partículas de ouro são bem menores do que os tamanhos estimados através da técnica de UV-Vis, isso revela que na análise espectral pode ter ocorrido de as partículas estarem aglomeradas. Porém pelo o efeito do impedimento estérico causado pelas cadeias de PVA pode ter ocorrido que as partículas nanofibras de Au@PVA, após a dissolução em água.

CARACTERIZAÇÃO FOTOTÉRMICA DAS NANOPARTICULAS E DAS NANOFIBRAS

As nanopartículas sintetizadas apresentaram uma banda de plasmon em 535 nm, é sabido que quando excitada com um laser nesse comprimento de onda, partículas dessa natureza, decaem para o seu estado fundamental emitindo calor. Para verificarmos tal fenômeno, excitamos a solução de ouro coloidal com um laser com comprimento de onda de 980 nm operando em 9 W de potência em módulo contínuo. E para verificar a

interferência do PVA nas propriedades fototérmicas do ouro, introduzimos o PVA à solução e monitoramos a temperatura em função do tempo. Tais resultados, estão reportados na Fig. 5. Nos gráficos apresentados na figura é possível observar que a solução contendo apenas nanopartícula de ouro aquece até 57°C e a solução de ouro com PVA se comporta de forma semelhante, o que indica que o PVA não afeta as propriedades fototérmicas das nanopartículas de ouro. Para atingir temperatura máxima de aquecimento verificamos que o tempo mínimo necessário para ambas as soluções foi de 800 s.

Figura 6: Comparação das curvas de aquecimento das nanopartículas de ouro em água e em água a 10 % de PVA sob a incidência de um laser de comprimento de onda de 980 nm.

Na medição das propriedades fototérmicas das nanofibras, foram utilizadas medições por imagens termográfica, utilizando para tal uma câmera termográfica da fabricante FLIR. Tais imagens são mostradas na Fig. 6, em que em (a) é representada a amostra com laser desligado, e por isso verificamos uma distribuição homogênea do calor, enquanto que em (b) verificamos a amostra aquecida, pois nesta imagem o laser estava ligado e incidido sob a amostra. Através de uma sequência de imagens coletadas em intervalos de 30 s, foi possível construir o gráfico da Fig. 7.

Figura 8: Curva de aquecimento das nanofibras de Au@PVA sob a incidência de um laser de comprimento de onda de 980 nm operando em modo contínuo com 2,5 W de potência.

Foi verificado que as nanofibras necessitam de menos tempo para atingirem a temperatura máxima, além de que, está é maior (tipicamente 63 °C) do que as atingidas quando as partículas se encontram em solução aquosa. Esse fato pode ter ocorrido, pois a concentração de nanopartículas é aumentada quando a água é evaporada no processo de eletrofiação. Na literatura é conhecido que a concentração das partículas influencia diretamente na temperatura máxima em que o sistema pode atingir.

CONCLUSÕES

Verificamos através dos estudos realizados, o distanciamento dos estudantes do ensino médio com à temática da nanotecnologia. Uma vez que a maioria dos estudantes não compreendem o que é o termo e não sabiam onde podem ser encontrados, e quando sabem não possuem uma visão crítica. Verificamos em nossos estudos também a importância desse tema pois ele vem sido abordado no Exame Nacional do Ensino Médio (ENEM) que hoje em dia é a forma de entrar em uma universidade pública ou particular com bolsa. Então conclui-se que a escola tem o papel importante de apresentar novas tecnologias para os alunos pois ele está envolvido em nosso dia-a-dia e em nossa vida profissional.

A partir da técnica de eletrofiação foi possível obter nanofibras composta de nanopartículas de ouro em PVA. Foi verificado através de estudos em solução que a incorporação das nanopartículas a um meio contendo PVA, não altera as propriedades fototérmicas das partículas coloidais. Constatamos a eficiência da resposta térmica das nanofibras quando estas são excitadas com um laser de comprimento de onda de 980nm. Através das imagens termográficas pudemos verificar que as nanofibras são bem mais responsivas fototermicamente do que soluções contendo nanopartículas de ouro, uma vez

que o tempo de resposta é diminuindo enquanto que a temperatura máxima atingida é aumentada, mesmo quando utilizada uma potência menor do laser.

Esses estudos serviram de base para a elaboração de uma janela ilustrativa no intuito de aproximar a temática da nanotecnologia para alunos do ensino médio. Este objeto de pesquisa se torna bastante relevante, pois é o primeiro estudo que tenta aproximar a eletrofiação junto com fenômenos fototérmicos para alunos do ensino médio. A janela ilustrativa preparada através destes estudos é escrita com linguagem acessível para o público alvo ao qual se destina (estudantes do ensino médio).

Referências

- Schulz, P. A. B. A bilionésima parte. 2–6 (2005).
- Leite, S. & Silva, A. Afinal, o que é Nanociência e Nanotecnologia? Uma Abordagem para o Ensino Médio. **31**, (2009).
- Alves, K. G. B., De Melo, E. F., Andrade, C. A. S. & De Melo, C. P. Preparation of fluorescent polyaniline nanoparticles in aqueous solutions. *J. Nanoparticle Res.* **15**, (2013).
- Sugahara, H. J., de Melo, E. F., de Melo, C. P. & Alves, K. G. B. Synthesis of ZnO Nanoparticles Doped with Cobalt: Influence of Doping on the Magnetic and Fluorescent Properties. *Mater. Sci. Forum* **869**, 982–986 (2016).
- Takahata, R., Yamazoe, S., Koyasu, K. & Tsukuda, T. Surface Plasmon Resonance in Gold Ultrathin Nanorods and Nanowires. 8489–8491 (2014).
- Haiss, W., Thanh, N. T. K., Aveyard, J. & Fernig, D. G. Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV - Vis Spectra. **79**, 4215–4221 (2007).
- Greiner, A. & Wendorff, J. H. Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angewandte Chemie - International Edition* **46**, 5670–5703 (2007).
- Leite, R. *et al.* Solvent-fractionated sugar cane bagasse lignin: structural characteristics and electro-spinnability. *E-Polymers* **16**, 137–144 (2016).
- Feijó de Melo, E. *et al.* LnMOF@PVA nanofiber: energy transfer and multicolor light-emitting devices. *J. Mater. Chem. C* **1**, 7574 (2013).
- De Melo, E. F., Alves, K. G. B., Junior, S. A. & De Melo, C. P. Synthesis of fluorescent PVA/polypyrrole-ZnO nanofibers. *J. Mater. Sci.* **48**, 3652–3658 (2013).
- Kim, G. *et al.* One-Dimensional Arrangement of Gold Nanoparticles by Electrospinning. 4949–4957 (2005).