



International Conference for
Academia and Industry Co-operation

20/11/2023 – 24/11/2023

São Luis - Maranhão - Brasil



International Meeting in Materials
Science and Engineering of Maranhão

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO HIDROXIAPATITA / VOLASTONITA A PARTIR DE NANOFIBRAS ELETROFIADAS PARA APLICAÇÃO DE UM SENSOR DE GÁS PARA AMÔNIA

DEVELOPMENT OF HYDROXYAPATITE/VOLASTONITE COMPOSITE FROM ELECTROSPUN NANOFIBERS FOR APPLICATION AS A GAS SENSOR FOR AMMONIA

Achilley Nahid Barros Costa¹, Gricirene Sousa Correia¹, Leonardo Tadeu Boaes Mendonça², Walter Mendes de Azevedo³, S. Alves Junior³, Beate Saegesser Santos⁴

1 - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais - PPGEM, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), São Luís, MA, Brasil. E-mail:

2 - Departamento de Tecnologia Química - DETEQI, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), 65080-805, São Luís, MA, Brasil. E-mail:

3 - Departamento de Química Fundamental - DQF, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), 50740-520, Recife, PE, Brasil. E-mail:

4 - Departamento Ciências Farmacêutica – DCFar, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), 50740-520, Recife, PE, Brasil. E-mail:

gricirene.correia@ifma.edu.br

RESUMO

O presente trabalho visa estudar o comportamento de um sensor de gás fabricado utilizando um eletrodo interdigitado de ouro com compósitos oriundos de nanofibras de hidroxiapatita / volastonita em atmosfera de amônia. As fibras foram obtidas pela técnica de eletrospinning utilizando PVA poli(álcool vinílico) como matriz polimérica e posteriormente calcinadas para eliminação da parte orgânica e consolidação morfológica da parte inorgânica. As técnicas de caracterização demonstraram a formação do compósito HAp/VO (hidroxiapatita/volastonita) pela observação dos padrões de ambas as fases no difratograma. As imagens de microscopia demonstraram que a parte inorgânica estava depositada sobre a superfície das fibras e que após a calcinação houve uma mudança brusca para uma morfologia mista acicular/folha. Os testes feitos com hidróxido de amônio apontaram para uma sensibilidade mínima de 4 ppm em condições ambiente de temperatura e pressão. Os sensores montados tiveram rápido tempo de resposta (~200 s) e recomposição de sinal, indicando fortemente que possui comportamento eficiente frente a amônia.

Palavra chave: compósito, hidroxiapatita, volastonita, fibras e sensor de gás.

ABSTRACT

This work aims to study the behavior of a gas sensor made using an interdigitated gold electrode with composites made from hydroxyapatite/volastonite nanofibers in an ammonia atmosphere. The fibers were obtained by the electrospinning technique using PVA (polyvinyl alcohol) as the polymeric matrix and then calcined to eliminate the organic part and morphologically consolidate the inorganic part. The characterization techniques demonstrated the formation of the HAp/VO (hydroxyapatite/volastonite) composite by observing the patterns of both phases in the diffractogram. Microscopy images showed that the inorganic part was

deposited on the surface of the fibers and that after calcination there was an abrupt change to a mixed acicular/sheets morphology. Tests carried out with ammonium hydroxide showed a minimum sensitivity of 4 ppm under ambient temperature and pressure conditions. The sensors assembled had a fast response time (~200 s) and signal recomposition, strongly indicating that they behave efficiently against ammonia.

Keywords: *composite, hydroxyapatite, wollastonite, fibers and gas sensor.*

INTRODUÇÃO

Novos materiais para a fabricação de sensores de gases estão sendo largamente estudados para a maximização da performance dos dispositivos, tanto em termos de tempo de resposta quanto em condições ambientes de operação. Entre os materiais que estão sendo estudados têm-se a hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) por ser um composto mineral não tóxico e de fácil obtenção, além de exibir alta porosidade. Desta forma, este material tem se apresentado como um candidato para aplicação de sensoriamento para gases e compostos voláteis. Estudos preliminares e mais antigos já mostraram o seu comportamento sensor em presença da amônia com bons resultados, mesmo a temperatura ambiente [1-2]. A semelhança da hidroxiapatite sintética com o componente inorgânico da matriz óssea natural estimulou o desenvolvimento de diferentes abordagens sintéticas da HAp para assegurar o controle da morfologia e tamanho do cristal, principalmente quando se controla pH, temperatura, relação inicial de Ca/P e concentrações de íons. [3-4]. Nos últimos anos, o silicato de cálcio sintéticos foram desenvolvidos como volastonita (CaSiO_3), pseudo volastonita ($\alpha\text{-CaSiO}_3$), larnite (Ca_2SiO_4) com diferentes propriedades desde a sensores de gás [5], biológicas [6] e semicondutores [7].

O interesse tecnológico no desenvolvimento de dispositivos apropriado para a detecção de gases cresceu rapidamente. Entre diversos gases, a amônia é destaque em muitas pesquisas, pois, é um produto químico muito utilizado devido à sua utilização em diversos campos, e também podem reagir com diferentes produtos químicos para formar material venenoso [2]. O amoníaco é altamente nocivo e corrosivo por natureza, pelo que pode causar sérios problemas de saúde [8].

Sendo assim, desenvolver pós porosos é essencial para serem utilizados futuramente como matrizes para detectar gás. Então, a estratégia desta pesquisa é incorporar pós hidroxiapatita/ volastonita (HVO) nas fibras de PVA eletrofiadas e tratar termicamente para garantir a volatilização do PVA para serem aplicados como sensores de gás de amônia.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Os reagentes químicos utilizados nesta pesquisa foram os $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi obtido da Dinâmica com pureza de 99% e $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ da Spectrum. O Na_2SiO_3 Vetec e Poli (álcool vinílico) com grau médio de polimerização de 89000 - 98000 g.mol^{-1} e brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB) foram obtidos da Sigma Aldrich e NaOH da Neon.

Síntese do compósito hidroxiapatita-volastonita (HVO)

Primeiramente para produzir pós de HAp e VO os reagentes foram pesadas na razão molar que coincida com a estequiometria da Ca/P:1,67 e Ca/Si:1, respectivamente. A síntese da HAp foi solubilizado 25 mL de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 0.6 mol.L^{-1} com 2.186g de CTAB por agitação magnética até obter uma solução transparente. Durante o procedimento foram gotejados 25 mL de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a 1.0 mol.L^{-1} e 2 mol.L^{-1} de NaOH para ajuste do pH 10. Após este procedimento, a solução de HAp foi imersa por uma sonda ultra-sônica de alta intensidade (Modelo GEX 500) trabalhando a 30%W em ciclo pulsado 1 ligado e 1 desligado. Nesta etapa, foram adicionadas quantidades de 0.1 mol.L^{-1} de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e 0.1 mol.L^{-1} Na_2SiO_3 para a síntese da VO. Após o término da reação a mistura continuou sendo sonicada por 1h. Posteriormente a solução gelificada ficou em frasco fechado por 24h, em seguida, a suspensão foi centrifugada e lavada diversas vezes para separar o sólido e impurezas, e depois secos a 60°C por 24h. Após secagem os pós foram macerados, peneirados e tratados termicamente a 800°C a 10°C/min por 2h de patamar. Para efeito de comparação, também foram preparadas isoladamente pós sonicados de hidroxiapatita (HAp) e volastonita (VO) nas mesmas concentrações e parâmetros citados na preparação do compósito.

Preparação da fibra PVA/ HVO e amostra final HVO

Solução de 10% PVA foram preparadas por dissolução do polímero a 80°C por aproximadamente 1h de agitação até obter uma solução totalmente transparente e homogênea. Em seguida, foram preparadas três soluções de 10% PVA com 0.25% de cada pós sonicados de hidroxiapatita (HAp), Volastonita (VO) e compósito hidroxiapatita-volastonita (HVO) onde foram misturados por 24h.

As fibras foram preparadas pelo método de eletrofiação a partir das soluções de PVA com pós cerâmicos com auxílio do equipamento Inovenso-Modelo NE-300 Electrospinning Device. As soluções poliméricas foram colocadas em uma seringa de 20 mL acoplada na bomba de infusão que regula a velocidade de saída do fluxo 0.6 mL/h . A solução polimérica é direcionada por uma mangueira de polipropileno ao bico injetor. Em seguida, o fluxo da solução é depositado no cilindro coberto com folha de alumínio distanciado 15 cm acima da ponta do bico injetor. Durante a eletrofiação, foi ajustada uma potência de alta tensão 26 kV.

Obtida as fibras de PVA/HVO estas foram tratadas termicamente a 600°C a 10°C/min por 1h para garantir a volatilização completa do PVA.

Caracterização

As análises cristalográficas dos pós obtidos foram realizadas pelo método da Difração de Raios X, num difratômetro de Raios X, modelo XRD-7000, fabricante *Shimadzu*, utilizando-se radiação $\text{CuK}\alpha$ ($1.548\text{\AA}$), com uma tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, utilizando-se amostras pulverizadas. Esta análise permitiu identificar as fases cristalográficas presentes no material por interpolação da base de dados utilizando-se o programa High Score Plus 3.0c. Para análise espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, foi utilizado o equipamento modelo BRUKER IFS66, na faixa de frequências de 400 a 4000 cm^{-1} . A microscopia eletrônica de varredura e análise elementar foram realizadas utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo JSM – 6610, marca Jeol, Tokyo, Japan, equipado com EDS, Thermo scientific NSS Spectral Imaging. As amostras foram revestidas com uma fina camada de ouro.

Testes do sensor

Os testes foram realizados a temperatura ambiente utilizando um multímetro com resolução de 4 dígitos, conectado a um computador. O sensor foi produzido pela deposição das partículas do compósito dispersas em etanol em um substrato de alumina, com eletrodos interdigitais de ouro na superfície. Os ciclos foram realizados pela injeção de NH_4OH , utilizando uma microseringa com capacidade de $100\mu\text{L}$ e a remoção da amônia foi feita utilizando uma bomba de vácuo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do compósito HVO

A Fig. 1 mostra o padrão de difração de raio-X do compósito HVO e seus constituintes HAp e VO após sinterizados a 800°C por 2h. Os pós compósitos HVO exibem mistura bifásica cristalina puras, HAp e VO, nenhuma outra fase foi observada e essas fases estão em boa concordância com a do padrão DRX da HAp [2] e VO [9]. Pelo perfil de difração, é observado alta cristalinidade e com fase predominante da HAp no compósito HVO.

O FTIR da Fig.2 mostraram bandas de absorção grupos fosfato, silicato e hidróxido no compósito HVO, comprovando também a presença das fases HAp e VO. No compósito HVO, os modos vibracionais do PO_4 , referentes a HAp, aparecem a 962 , 603 , 570 cm^{-1} . O VO exibiu bandas de absorção características para os modos vibracionais do grupo SiO_3 que apareceram em 1090 a 1020 cm^{-1} . Não foi possível observar modos vibracionais do grupo SiO_3 no intervalo 700 a 400 cm^{-1} devido a uma sobreposição do grupo PO_4 , presente em maior quantidade HAp no compósito HVO.

Fig.1 – Difratoograma das amostras hidroxiapatita (HAp), volastonita (VO) e compósito hidroxiapatita / volastonita (HVO) e padrão de difração da HAp # JCPDS 9-2216.

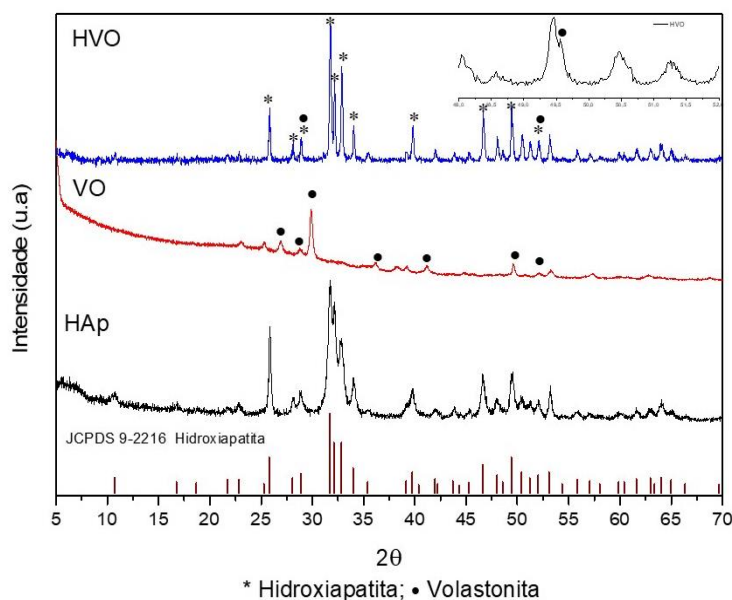
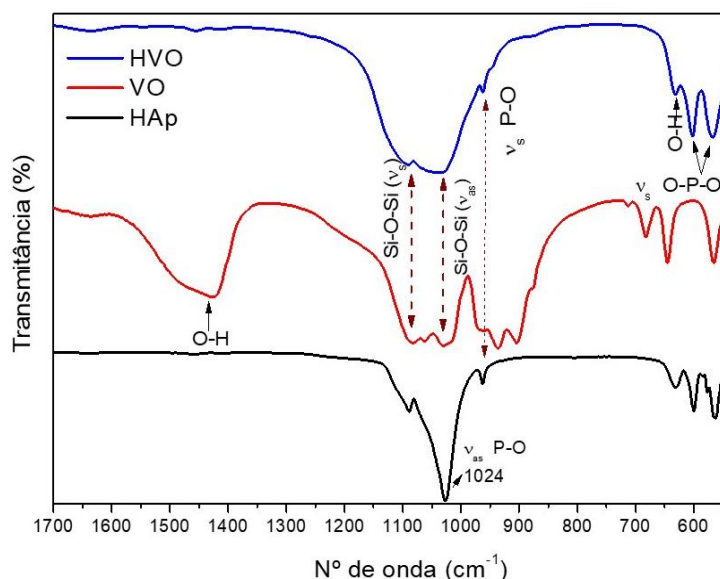


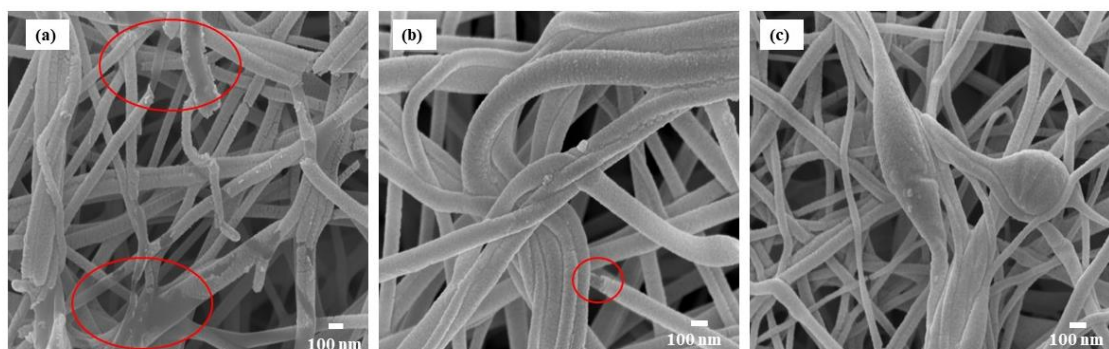
Fig.2 – FTIR-KBr da das amostras hidroxiapatita (HAp), volastonita (VO) e compósito hidroxiapatita / volastonita (HVO)



Microscopia eletrônica de varredura e análise elemental por EDS

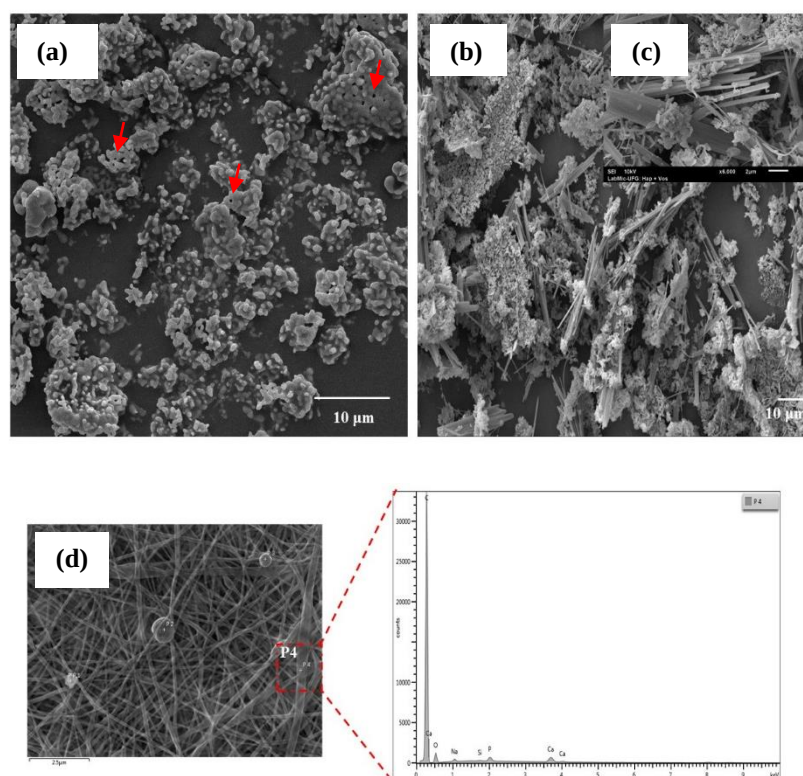
A Fig. 3 mostra as micrografias MEV das fibras contendo HAp, VO e HVO e análise elemental da HVO. Na Fig.3 (a) e (b) observa-se que as fibras não ficaram totalmente revestida com HAp e VO (círculo vermelho), sendo que em maior intensidade para HAp. A Fig.3 (c) revelou uma superfície totalmente preenchida por HVO e presença de grânulos possivelmente causado pela concentração de HVO no interior da fibra. Na Fig.3 (d), referente a fibra contendo HVO, foram observados elementos químico representativos P (HAp), Si (VO) e Ca, O a ambos.

Fig.3 – MEV das fibras eletrofiadas das amostras: (a) hidroxiapatita (HAp), (b) volastonita (VO), (c) compósito hidroxiapatita / volastonita (HVO) e (d) análise elemental por EDS da HVO.



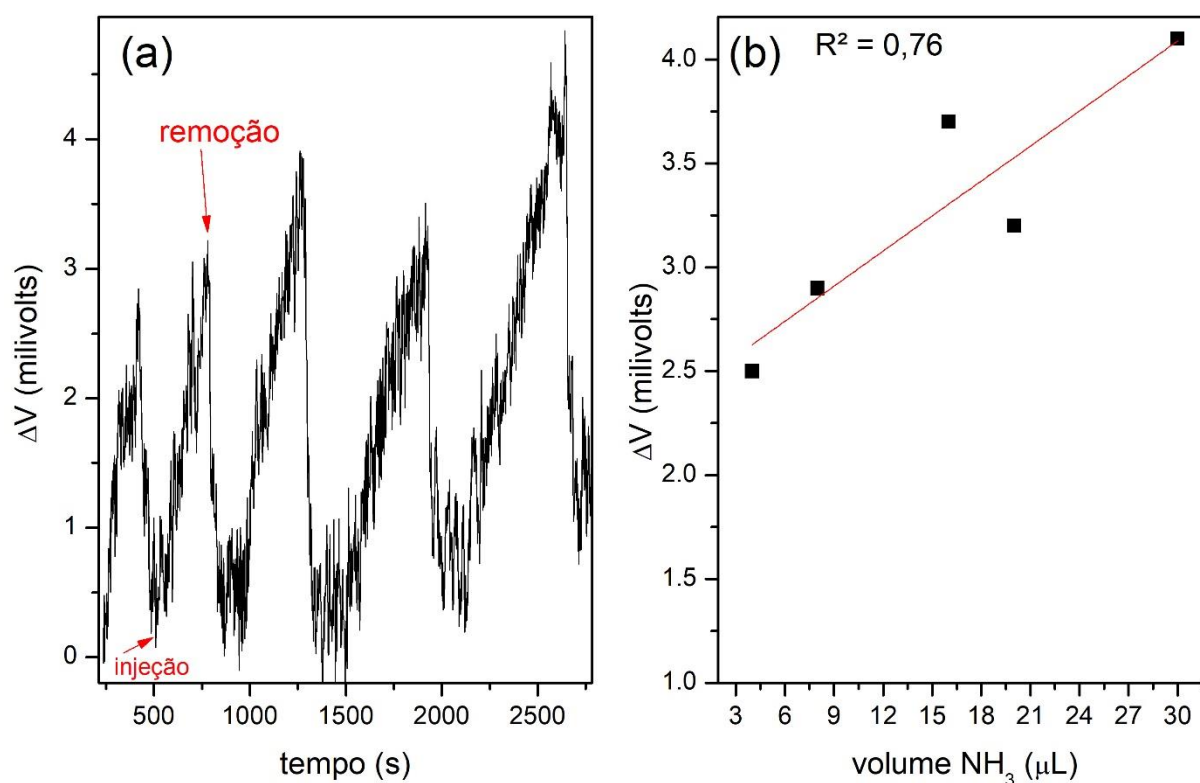
A Fig. 4 mostra a micrografia do compósito HVO obtidos antes e após a eletrofiacão. Na Fig.4 (a) o HVO calcinado a 800°C mostraram-se aglomerados, porosidade entre os grânulos (seta) morfologia indefinida. A Fig.4 (b) apresenta morfologia semelhantes a folhas lisas e filetes compridos, pertence a pós da HAp e VO, respectivamente, como comprovado na literatura [9 -10]. Este tipo de morfologia favoreceu para aumento da porosidade no compósito, o que contribui para serem aplicados em sensor de gás.

Fig.4 – Microscopia eletrônica de varredura do compósito HVO (a) antes (b) e (c) após a eletrofiação.



Os testes do compósito exibidos na Fig. 5 indicaram um comportamento linear com a adição de quantidade progressivas de amônia. A resposta do sensor produzido aconteceu em um tempo de aproximadamente 200 segundos e o tempo de recomposição em torno de 400 segundos. Estes resultados demonstram a eficiência do sensor em presença de amônia a temperatura ambiente, visto que a maioria dos sensores são aquecidos para que se tenha respostas satisfatórias. A curva de calibração evidencia a capacidade de resposta do sensor mesmo em quantidade muito baixa de amônia, portanto, apresentando alta sensibilidade para quantidade que podem ser imperceptíveis ao olfato humano.

Figura 5 – (a) Testes de sensoriamento com amônia e (b) curva de ajuste linear



CONCLUSÕES

Conclui-se com os resultados que a amostra compósita exibiu uma mudança de morfologia após a calcinação das fibras obtidas por eletrofiação. A morfologia final apresentou aspecto e folhas e acicular para hidroxiapatita e volastonita, respectivamente, indicando possível alta área superficial para ser aplicada e, reações superficiais e porosidade. Assim, foi demonstrado sua eficácia em interagir com a amônia exibindo resposta linear com quantidades progressivas adicionada de hidróxido de amônio. Além disso, baixos tempos de resposta e recomposição foram obtidas indicando rapidez nos testes de sensoriamento.

AGRADECIMENTOS

Os autores desejam agradecer às instalações ao Prof. Walter Mendes de Azevedo (Universidade Federal do Pernambuco) pela ajuda com a fabricação das nanofibras. Ao Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) e Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) ambos da UFG pelas imagens de microscopia. Os presentes resultados estão relacionados com os estudos paralelo de pós-graduação de Gricirene Sousa Correia na Universidade Federal de Pernambuco.

REFERÊNCIAS

- [1] Gong J. Ultrasensitive NH_3 Gas Sensor from Polyaniline Nanograin Enchased TiO_2 Fibers, *Journal Physical Chemistry, C*, v. 114, p. 9970–9974, 2010.
- [2] Vijaykiran N. N. et al, Hydrothermally synthesized hydroxyapatite cellulose composites thick films as ammonia gas sensor, *Emergent Materials*, v.5, p. 445–454, 2022.
- [3] Correia, G.S. et al, *In situ* preparation of nanohydroxyapatite/alginate composites as additives to PVA electrospun fibers as new bone graft materials, *Materials Chemistry and Physics* 282 (2022).

- [4] CHEN, S. *et al.* Synthesis of Fiber-like Monetite without Organic Additives and Its Transformation to Hydroxyapatite. *Chemistry of Materials*, v. 31, n. 5, p. 1543–1551, 12 mar. 2019.
- [5] Shweta *et al.*, Fabrication, structural, and physical properties of alumina doped calcium silicate glasses for carbon dioxide gas sensing applications, *Journal of Non-Crystalline Solids* 583 (2022).
- [6] Evgeniy K. P. *et al.*, Synthetic CaSiO₃ sol-gel powder and SPS ceramic derivatives: “*In vivo*” toxicity assessment, *Progress in Natural Science: Materials International* v.29 p. 569–575, 2019.
- [7] Haoyu Wu *et al.*, Synergistic ion transport facilitated by one-dimension wollastonite in solid polymer electrolytes for stable lithium metal batteries, *Journal of Power Sources*, v 5, 2023.
- [8] Kuttippurath J. *et al.*, Record high levels of atmospheric ammonia over India: Spatial and temporal analyses, *Science of the Total Environment*, v.740, 2020.
- [9] Qian D. *et al.*, Effect of Hybrid wollastonite with different nucleation and morphology on the crystallization and mechanical properties of polypropylene, *Polymer composites*, 2018.
- [10] Zhuang Z., *et al.*, Synthesis of plate-shaped hydroxyapatite via an enzyme reaction of urea with urease and its characterization, *Powder Technology*, v.222 p.193–200, 2012.