DESENVOLVIMENTO DE SENSORES AMBIENTAIS UTILIZANDO NANOMATERIAIS MAGNÉTICOS E ÓXIDO DE GRAFENO SUPORTADOS EM CELULOSE

Nicoli Cambruzzi Fritz, Karine Priscila Naidek

INTRODUÇÃO

Nanomateriais magnéticos têm despertado interesse devido às suas propriedades físico-químicas e à possibilidade de modificação superficial, que amplia suas aplicações em diferentes áreas (TOMA et al., 2016). A associação de nanopartículas magnéticas com materiais carbonáceos e matrizes celulósicas permite combinar propriedades magnéticas, superficiais e estruturais em materiais híbridos com potencial para aplicações ambientais. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo desenvolver e caracterizar um material constituído por Fe_3O_4@SiO_2-NH_2, celulose modificada e óxido de grafeno, como etapa para sua posterior utilização no desenvolvimento de sensores ambientais.

DESENVOLVIMENTO

Dando continuidade ao trabalho realizado anteriormente, foi avaliada uma amostra de Fe_3O_4@SiO_2-NH_2 preparada na escala de 2,0 g, com o objetivo de investigar seu comportamento ácido-base superficial. Para isso, foram adicionados 10 mg do material a 50 mL de soluções aquosas com valores de pH inicial entre 2 e 12. As suspensões permaneceram sob agitação durante 24 h e, ao final, foram determinados os valores de pH final. A avaliação foi realizada a partir da variação entre o pH final e o pH inicial (ΔpH).

Em seguida, foram realizados testes de oxidação da celulose com base no Método 3 descrito por Inoue (2019), com adaptação do agente oxidante. Foram avaliadas três massas de celulose: 0,01 g, 0,1 g e 1,0 g. Em cada condição, a celulose foi adicionada a 30 mL de solução de periodato de potássio (KIO_4) 0,1 mol L^{-1}, empregado em substituição ao metaperiodato de sódio utilizado no procedimento original. As amostras permaneceram sob agitação, no escuro, durante 6 h. Após esse período, foram lavadas com água destilada, adicionando-se posteriormente três gotas de etilenoglicol para interromper a reação. O material foi seco em estufa a 45 °C por 4 h. Após a oxidação, o produto obtido foi denominado celulose dialdeído (DAC).

As condições empregando 0,01 g e 0,1 g de celulose resultaram em materiais de aspecto pastoso após o processamento, dificultando sua recuperação e utilização nas etapas subsequentes. A condição com 1,0 g de celulose permitiu a obtenção de um material seco e pulverulento e, por esse motivo, foi selecionada para a continuidade do procedimento.

A preparação do material híbrido foi realizada por adaptação do método descrito por Behpour et al. (2023). Foram utilizados 0,5 g de DAC e 0,5 g de Fe_3O_4@SiO_2-NH_2, aos quais foram adicionados 7,5 mL de etanol. A mistura foi mantida sob agitação a 50 °C durante 30 min. Em seguida, foram adicionados 0,5 mmol de ciclohexil isocianeto e 1,00 g de óxido de grafeno (GO), utilizado em substituição ao nanotubo de carbono carboxilado empregado na metodologia original. A reação foi mantida em recipiente fechado, sob agitação a 50 °C durante 24 h. Após esse período, a mistura foi resfriada à temperatura ambiente, lavada com solução de etanol e água na proporção 20:80 (v/v) e centrifugada a 4.000 rpm durante 60 min, com posterior descarte do sobrenadante.

A celulose dialdeído e o material final Fe_3O_4@SiO_2-NH_2@DAC@GO foram analisados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), com o objetivo de identificar os principais grupos funcionais e avaliar alterações decorrentes das etapas de oxidação e funcionalização.

RESULTADOS

A avaliação do comportamento ácido-base superficial do Fe_3O_4@SiO_2-NH_2 mostrou uma região de estabilização do pH final próxima da neutralidade. Entretanto, a análise de ΔpH em função do pH inicial revelou mais de uma mudança de sinal ao longo da faixa estudada, incluindo cruzamentos entre pH 4–5 e 7–8. Dessa forma, nas condições experimentais empregadas, os resultados não permitem atribuir de maneira inequívoca um único valor de ponto de carga zero ao material. O perfil obtido evidencia a influência do material sobre o pH do meio e indica a necessidade de avaliação complementar para uma determinação conclusiva do pH\(_{PCZ}\).

Nos testes de oxidação da celulose, as condições utilizando 0,01 g e 0,1 g produziram materiais com aspecto pastoso após as etapas de lavagem e secagem, dificultando sua manipulação e inviabilizando sua utilização nas etapas seguintes. Em contraste, a condição empregando 1,0 g de celulose resultou em um material seco e pulverulento, sendo selecionada para a obtenção da celulose dialdeído (DAC) e para a preparação do material híbrido.

No espectro de FTIR da DAC foram observadas uma banda larga na região de aproximadamente 3300–3500 cm^{-1}, associada às vibrações de grupos O–H, sinais próximos de 2900 cm^{-1}, atribuídos às vibrações C–H, e bandas na região de 1200–1000 cm^{-1}, relacionadas às ligações C–O e C–O–C. A formação de grupos aldeído decorrente da oxidação da celulose pode originar uma banda associada às vibrações C=O próxima de 1725 cm^{-1}, cuja intensidade pode variar conforme o grau de oxidação do material (INOUE, 2019).

O espectro do material Fe_3O_4@SiO_2-NH_2@DAC@GO apresentou sinais compatíveis com os diferentes componentes empregados em sua preparação, incluindo bandas associadas a grupos O–H e N–H e a ligações Si–O–Si e Fe–O. Em razão da composição multicomponente do material, o espectro apresenta sobreposição das contribuições dos diferentes grupos funcionais. Os resultados de FTIR são, portanto, compatíveis com a presença dos principais constituintes esperados no material obtido.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi possível dar continuidade à caracterização do Fe_3O_4@SiO_2-NH_2, avaliar seu comportamento ácido-base superficial e estabelecer uma condição para a oxidação da celulose e obtenção da DAC. A celulose modificada foi posteriormente empregada na preparação do material híbrido contendo Fe_3O_4@SiO_2-NH_2 e óxido de grafeno. A caracterização por FTIR permitiu identificar grupos funcionais associados aos diferentes componentes empregados na preparação do material. Os resultados obtidos constituem uma etapa do desenvolvimento do nanocompósito destinado à posterior construção e avaliação de sistemas sensores para aplicações ambientais.

Palavras-chave: nanopartículas magnéticas; celulose dialdeído; óxido de grafeno; nanocompósito; sensores ambientais.

ANEXOS

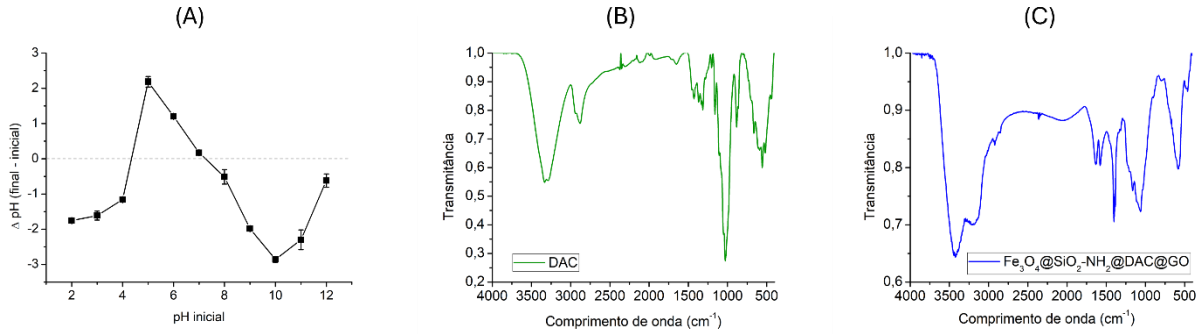


Figura 1. *Caracterização dos materiais empregados no desenvolvimento do nanocompósito: (A) avaliação do comportamento ácido-base superficial do Fe_3O_4@SiO_2-NH_2 por meio da variação de ΔpH (pH final − pH inicial) em função do pH inicial, sendo os pontos correspondentes à média de três determinações e as barras de erro ao desvio-padrão (n = 3); (B) espectro de FTIR da celulose dialdeído (DAC); e (C) espectro de FTIR do material Fe_3O_4@SiO_2-NH_2@DAC@GO.*

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BEHPOUR, M.; SHADI, M.; NOJAVAN, S. Preparation of an efficient magnetic nano-sorbent based on modified cellulose and carboxylated carbon nano-tubes for extraction of pesticides from food and agricultural water samples before GC-FID analysis. *Food Chemistry*, v. 407, 135067, 2023. DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.135067.

INOUE, B. S. *Desenvolvimento de membrana de celulose bacteriana biorreabsorvível e biofuncional com potencial aplicação em doenças periodontais*. 2019. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2019.

REDDY, L. H.; ARIAS, J. L.; NICOLAS, J.; COUVREUR, P. Magnetic nanoparticles: design and characterization, toxicity and biocompatibility, pharmaceutical and biomedical applications. *Chemical Reviews*, v. 112, n. 11, p. 5818–5878, 2012. DOI: 10.1021/cr300068p.

TOMA, H. E.; SILVA, D. G.; CONDOMITTI, U. *Nanotecnologia experimental*. São Paulo: Blucher, 2016.