

**Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT/UNESP)
Departamento de Física**

Relatório Final, referente ao período de 01/11/2023 a 01/07/2024

**Desenvolvimento de sistemas híbridos contendo microfibras de celulose
e nanopartículas de ouro visando a remoção e a detecção (via SERS) de
contaminantes emergentes em meio aquoso**

*Projeto de Pós-Doutorado Financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado
de São Paulo (FAPESP)*

FAPESP Proc. Nº. 2020/06577-1

Bolsista: Guilherme Dognani

Supervisor: Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino

Presidente Prudente - SP

2024

Resumo – Relatório de encerramento de processo - 01/11/2023 a 01/07/2024

Este relatório de pesquisa abordou os resultados obtidos e atividades realizadas durante 08 meses referentes ao último ano de bolsa no País-FAPESP. O presente relatório está sendo enviado para a Pro reitoria de Pesquisa da UNESP (PROPE) com antecedência do final da vigência do projeto em 31/10/2024 devido a contemplação de uma nova bolsa para o candidato por meio do Edital PROPE 05/2024 - Chamada Pública para seleção de pós-doutorandos e ações afirmativas. Para que a Assessoria possa ter uma visão geral a respeito do desenvolvimento deste projeto de pós-doutorado, os resumos referentes ao RC 1, ao RC-BEPE e ao RC 02 + Renovação que foram enviados a FAPESP encontram-se abaixo deste. Durante este período, o presente trabalho teve como objetivo produzir e avaliar novos filtros de celulose modificadas como substratos para detecção de moléculas de pesticidas via SERS. Para isto, microfibras de celulose catiônica foram produzidas a partir de bagaço de cana de açúcar por rota química gerando o material aqui chamado de cDAC. Então as microfibras foram depositadas por meio de filtração gravimétrica na superfície de papel filtro qualitativo, produzindo assim os filtros de cDAC. Soluções do pesticida 2,4-D em diferentes valores de pH foram filtradas no filtro modificado proposto. Resultados demonstraram não ser possível observar sinal Raman referente ao pesticida independentemente do pH avaliado. No entanto, quando utilizado o colóide de nanopartículas de prata (AgNPs), é possível observar diferença dos picos por meio do efeito SERS. Neste caso, ocorre uma supressão nos picos referentes ao filtro em baixo pH, o que corrobora com estudos que demonstram que a molécula do 2,4-D se apresenta na forma aniônica abaixo do seu pka (2,4), o que favorece a interação com o filtro catiônico proposto.

Abstract – Final scientific report - 11/01/2023 a 07/01/2024

This scientific report presents the results obtained and activities carried out during 08 months related to the last year of the FAPESP fellowship. This report is being sent to the UNESP Research Office (PROPe/UNESP) before the end of the project on October 31, 2024 due to the contemplation of a new fellowship for the candidate through PROPe/UNESP by Call 05/2024 - Public Call for selection of postdoctoral researchers and affirmative actions. In order for the Advisory Board to have an overview of the development of this postdoctoral project, the abstracts related to Scientific Reports (RC 1, RC-BEPE and RC 02 + Renewal) that were sent and approved by FAPESP are below this one. During this period, the present work aimed to produce and evaluate new modified cellulose filters as substrates for the detection of pesticide molecules via SERS. For this purpose, cationic cellulose microfibers were produced from sugarcane bagasse by chemical route, generating the material here called cDAC. Then, the microfibers were deposited by means of gravimetric filtration on the surface of qualitative filter paper, thus producing cDAC filters. Solutions of the pesticide 2,4-D at different pH values were filtered in the proposed modified filter. Results demonstrated that it was not possible to observe Raman signal related to the pesticide regardless of the pH evaluated. However, when the silver nanoparticle colloid (AgNPs) was used, it was possible to observe a difference in the peaks through the SERS effect. In this case, there was a suppression in the peaks related to the filter at low pH, which corroborates studies that demonstrate that the 2,4-D molecule is in the anionic form below its pka (2.4), which favors the interaction with the proposed cationic filter.

Resumo – Relatório 01 (RC1) - 01/11/2020 a 01/11/2021 (12 meses)

Este relatório de pesquisa abordou os resultados obtidos e atividades realizadas durante 12 meses, que compreende a vigência de 01/11/2020 a 01/11/2021 da bolsa de pós-doutorado no país. Durante este primeiro ano foram obtidas as microfibras de celulose funcionalizadas (chamadas a partir daqui de MFC) por meio de rota química. Para isto, os processos de pré-tratamento (micronização, lavagem e secagem), deslignificação, isolamento da celulose, oxidação da estrutura e, por fim, inserção dos grupos funcionais foram realizados. As MFC foram então caracterizadas por meio de espectroscopias de ressonância nuclear magnética (RMN), de espalhamento Raman, e de absorção no infravermelho (FTIR), mostrando a modificação das estruturas. As nanopartículas de ouro (AuNPs) foram então sintetizadas *in situ* na superfície das MFC por “rota verde”, sem o uso de agentes redutores e dispersantes. Desta forma, a estrutura da celulose modificada realiza a redução do ácido cloroáurico para AuNPs. Este material híbrido MFC/AuNPs foi caracterizado por espectroscopia de extinção no UV-Vis, potencial zeta e microscopia eletrônica de transmissão (MET), confirmando o sucesso da redução. A fim de avaliar o híbrido proposto como um novo substrato SERS, verificou-se seu uso para uma molécula-alvo já conhecida pelo grupo, a ftalocianina de níquel tetrasulfonada (NiTsPc). Espectros SERRS foram obtidos variando a concentração de $7,94 \times 10^{-8}$ mol/L a $2,38 \times 10^{-4}$ mol/L, sendo seus perfis mantidos mesmo em menores concentrações. Os resultados obtidos por meio dos valores de área das principais bandas presentes nos espectros SERRS da NiTsPc (755 , 1341 e 1559 cm^{-1}) foram utilizados para construção de curvas analíticas (área da banda x concentração do analito) para verificar o uso da técnica como uma ferramenta analítica. Os limites de detecção encontrados foram de $3,78 \times 10^{-7}$ mol/L, $1,07 \times 10^{-7}$ mol/L e $1,74 \times 10^{-7}$ mol/L para as bandas em 755 , 1341 e 1559 cm^{-1} , respectivamente, indicando uma alta capacidade de detecção. Para as mesmas regiões, os limites de quantificação encontrados foram de $1,26 \times 10^{-6}$ mol/L, $3,58 \times 10^{-7}$ mol/L e $5,78 \times 10^{-7}$ mol/L. Com a comprovação da funcionalidade do substrato proposto neste trabalho, quando utilizando a NiTsPc, os próximos passos preveem a otimização deste sistema para a detecção e obtenção de curvas analíticas dos contaminantes 2,4-D, ibuprofeno e 17β -estradiol, os quais são de estruturas mais complexas para detecção SERS considerando a adsorção destas moléculas à superfície do substrato CMF/AuNPs.

Resumo – Relatório BEPE - 01/06/2022 a 31/05/2023 (12 meses)

This research report shows the activities carried out during the 12 months of the BEPE period at *Instituto de Estructura de la Materia – Consejo Superior de Investigaciones Científicas* (IEM/CSIC), which covers the period from 06/01/2022 to 05/31/2023. Nowadays, the presence of emerging contaminants in water systems has become a prominent and pressing concern in the environmental landscape. These contaminants pose significant challenges due to their persistence in the environment and the diverse range of substances involved, including pesticides, drugs, and endocrine disruptors, among others. Conventional decontamination processes have demonstrated limited efficacy in effectively mitigating the risks associated with these emerging contaminants. In this work, different nanoparticles were evaluated for their efficiency in detecting the pesticide 2,4-D (2,4-dichlorophenoxyacetic acid) in an aqueous medium, an emerging contaminant that is difficult to detect by SERS using the common nanostructures. This report presents part of the experiments carried out, highlighting the colloids that obtained the best analyte signal. Silver-citrate colloids (AgCit_x), with variation in the concentration of the reducing agent (citrate), demonstrate that the detection of this analyte is dependent on the amount of citrate surrounding the nanoparticles. $\text{AgCit}_{0.25}$ colloid (using 0.25% of citrate in the synthesis) demonstrated high efficiency in the detection of 2,4-D reaching the limit of detection (LOD) of 1.46×10^{-9} mol/L while the $\text{AgCit}_{1.0}$ colloid (citrate at 1.0%) obtained a LOD of 1.58×10^{-7} mol/L. During the second phase of this study, the advancement of the project in its integrity was affected by technical challenges that hindered the successful development of the intended microfluidics-based surface-enhanced Raman spectroscopy (MF-SERS) system. Despite these obstacles, diligent efforts were made to explore alternative approaches aimed at improving the reproducibility of the Raman signal. Among the alternative strategies explored, particular attention was given to the utilization of paper-based analytical devices (μPADs). These devices emerged as a promising option for investigating microfluidic phenomena on a paper substrate. Finally, further optimization of the MF-SERS system in Brazil is proposed in order to seek greater reproducibility of the proposed systems.

Resumo – Relatório 02 (RC2) - 01/10/2021 a 31/05/2022 e 01/06/2023 a 30/07/2023

Este relatório de pesquisa abordou os resultados obtidos e atividades realizadas durante 10 meses referentes ao segundo ano de bolsa no País, o qual foi dividido em dois períodos (i) 01/10/2021 a 31/05/2022 que se refere o período pré-BEPE; e (ii) 01/06/2023 a 30/08/2023, período pós-BEPE. O presente relatório está sendo enviado com antecedência do final da vigência do projeto em 31/10/2023 com o propósito do pedido de renovação de 12 meses, conforme permitido pelas normas FAPESP (<https://fapesp.br/bolsas/pd>). Para que a Assessoria possa ter uma visão geral a respeito do desenvolvimento deste projeto de pós-doutorado, os resumos referentes ao RC 1 e ao RC-BEPE encontram-se abaixo deste. Durante este segundo ano, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a aplicação dos substratos de celulose na detecção de moléculas carboxiladas de difícil detecção SERS. Para isto, dois substratos foram utilizados, o primeiro onde houve uma redução de nanopartículas de ouro *in situ* na celulose, nomeado a partir daqui de CMF/AuNPs; e um substrato onde nanopartículas de prata previamente reduzidas foram adicionadas na celulose, nomeadas a partir daqui de CMF-AgNPs. Inicialmente, o substrato proposto no projeto inicial (CMF/AuNPs) foi preparado por “*rota verde*”, sem o uso de agentes redutores e dispersantes, caracterizado e então aplicado nas medidas SERS. Espectros SERS do pesticida 2,4-D não apresentaram sinal significativo do contaminante analisado mesmo quando em altas concentrações do pesticida (10^{-4} mol/L). Para a segunda molécula carboxilada avaliada, o fármaco ibuprofeno, o substrato proposto mostrou-se como uma alternativa qualitativa quando em concentrações acima de 10^{-5} mol/L. No entanto, sua interação com o substrato SERS ainda é considerada fraca, uma vez que espectros em menores concentrações não podem ser obtidos. Buscando otimizar o sistema para detecção destes contaminantes, uma metodologia onde a adsorção do analito na superfície das microfibras de celulose é realizada antes do contato com a nanopartícula plasmônica foi realizada e, para isto, nanopartículas de prata foram utilizadas (CMF-AgNPs). Os resultados obtidos neste sistema foram similares ao sistema de CMF/AuNPs, onde houve ausência de picos referentes ao pesticida 2,4-D nos espectros obtidos. Porém, os espectros SERS do ibuprofeno apresentaram alguns picos na concentração de 10^{-5} mol/L. Portanto, este relatório, além de apresentar parte dos resultados obtidos neste período, traz na forma de Solicitação de Renovação de bolsa de 12 meses, uma nova proposta buscando otimizar o substrato de microfibras de celulose para a detecção via SERS dos contaminantes emergentes propostos neste projeto. Além disso, neste período de renovação, propõe-se otimizar o sistema de microfluídica-SERS (MF-SERS), o qual teve iniciado durante o período de estágio BEPE, buscando maior reprodutibilidade na detecção de moléculas carboxiladas via SERS.

REALIZAÇÃO NO PERÍODO DE VIGÊNCIA

1 Descrição geral

Este relatório científico é referente a 08 meses de desenvolvimento deste projeto e por este motivo apresenta resultados iniciais e de forma simplificada como sugerido pela FAPESP. A submissão deste relatório está sendo realizada antes da data prevista a fim de encerramento do processo PROPE para avaliação. O adiantamento do encerramento do presente processo se deve a contemplação de uma nova bolsa para o candidato por meio do Edital PROPE 05/2024 - Chamada Pública para seleção de pós-doutorandos e ações afirmativas. Para isto, este relatório foi estruturado seguindo as normas da FAPESP para elaboração de relatórios científicos de bolsa no país, disponível em <https://fapesp.br/14453/formato-para-os-relatorios-cientificos-anuais-e-final-bolsas-no-pais> (atualizado em 22/09/2020).

A **Seção 1** trata da descrição geral deste Relatório Científico. A **Seção 2** traz o cronograma proposto e o que foi realizado. A **Seção 3** relata de forma resumida os materiais e métodos (3.1), os resultados e discussões (3.2), e conclusões (3.3). A **Seção 4** apresenta as demais atividades acadêmicas realizadas ao longo deste período.

2 Cronograma proposto para o segundo ano/Atividades realizadas

Previsto para este período:

No cronograma apresentado no último relatório (01/11/2023) as atividades propostas foram: (i) a produção de filtros de celulose modificada objetivando a filtração de pesticidas e (ii) com o auxílio de nanopartículas de plasmônicas utilizar os filtra para detecção dos pesticidas filtrados por meio do efeito de Raman com superfície amplificada (SERS).

Realizado:

Microfibras de celulose oriundas de bagaço de cana de açúcar foram obtidas por rota química e então tiveram sua estrutura modificada. Além da celulose isolada, outras três

modificações foram realizadas a fim de obter a carboximetilcelulose, a dialdeído celulose e a dialdeído celulose catiônica. Neste relatório apenas a última será detalhada por ter sido objeto principal deste trabalho durante estes 08 meses. Utilizando desta celulose, membranas filtrantes foram obtidas por meio da deposição da celulose modificada em papel filtro qualitativo, e então o pesticida 2,4-D foi filtrado em diferentes valores de pH.

Posteriormente nanopartículas de prata (AgNPs) foram sintetizadas a fim de promover o efeito SERS na detecção do pesticida 2,4-D em diferentes valores de pH. Além da detecção SERS, outras caracterizações foram realizadas nas microfibras de celulose, nas membranas filtrantes e no colóide de prata.

3 Experimental

3.1 Materiais e métodos

Obtenção das microfibras de celulose (cDAC):

Para isto, o bagaço de cana de açúcar foi lavado com água deionizada e seco em estufa a 60 °C. O bagaço foi então micronizado (*Schilling*, modelo MC 250) e peneirado com auxílio de uma mesa vibratória (*Bertel*, modelo VP 01). As microfibras de celulose funcionalizadas com grupos catiônicos foram obtidas por meio do processo de deslignificação utilizando uma solução de hidróxido de sódio 1,0 mol/L. A hemicelulose e demais componentes presentes nas estruturas celulósicas são removidas por uma reação com perclorito de sódio 1,8% (m/v). Por meio destes dois processos se obtém a estrutura da celulose isolada. A funcionalização da celulose ocorreu primeiramente por meio da oxidação com periodato de sódio (2,0 mmol/g) e posterior reação com o reagente de Girard T (agente cationizante). O processo de obtenção é resumido na [Figura 1](#).

Processo de isolamento e reações de funcionalização da celulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar

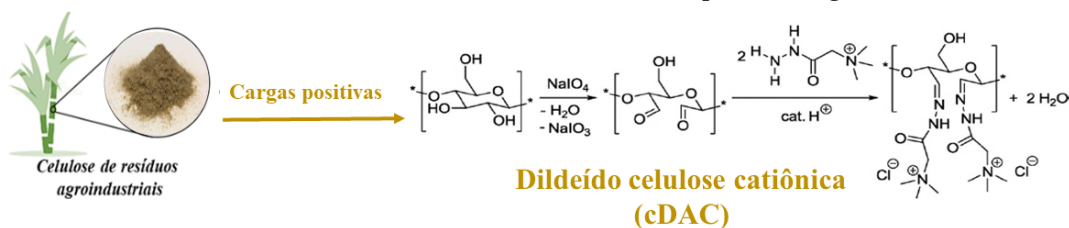


Figura 1 – Processo de isolamento e reações de funcionalização da celulose para a produção dos filtros. Resíduos agroindustriais podem ser utilizados como fonte de biomassa para extração de celulose, como por exemplo o bagaço de cana-de-açúcar que é gerado em usinas de açúcar e álcool. Após o isolamento da celulose, dois passos para sua funcionalização são necessários, primeiro uma reação de oxidação por periodato para a abertura da estrutura por meio da quebra da ligação entre os carbonos 2 e 3. Uma segunda etapa será a responsável pela carga aderida à celulose: para carga positiva (dialdeído celulose catiônica) uma reação com Girard's T será realizada.

Obtenção dos filtros de celulose modificada:

Após a produção das microfibras funcionalizadas, ocorreu sua deposição sobre um papel filtro quantitativo a fim de formar o filtro de microfibras de celulose funcionalizada, e então a membrana é seca a temperatura de 40 °C durante 6 horas (*Figura 2a e 2b*). Para o processo de filtração, soluções dos pesticidas em diferentes concentrações e pH foram filtradas (*Figura 2c*).

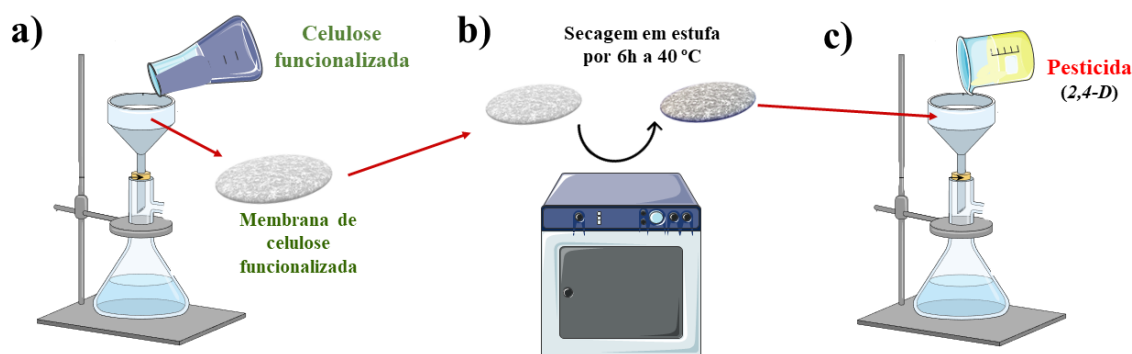


Figura 2 – Fabricação dos filtros de celulose funcionalizada por meio da deposição das microfibras de celulose em papel filtro qualitativo. Para isso, (a) uma suspensão das microfibras de celulose a 0,5% m/v foi depositada por filtração gravimétrica, (b) e então o filtro foi seco em estufa a 40 °C durante 6 horas. Por fim, (c) para a realização do processo de remoção via filtração, soluções do pesticida 2,4-D em diferentes pH foram filtradas utilizando os filtros desenvolvidos.

Síntese das nanopartículas de prata (AgNPs):

Em relação ao efeito SERS, para que ocorra é necessário que haja uma excitação dos *plasmons* localizados da superfície das nanopartículas metálicas (LSPR – *localized surface plasmons resonances*) resultando na amplificação do sinal Raman das moléculas que estão ao seu redor [1,2]. Assim, nanopartículas de Ag foram sintetizadas seguindo o método descrito por Leopold e Lendl [3]. Basicamente, o método consiste em adicionar 300,0 μL de hidróxido de sódio (1,0 mol/L) em 90 mL de solução aquosa de cloridrato de hidroxilamina ($1,66 \times 10^{-3}$ mol/L) sob agitação. Em seguida, 10,0 mL da solução aquosa de nitrato de Ag ($1,0 \times 10^{-2}$ mol/L) foram adicionados a esta mistura, gota a gota sob agitação por 10 minutos (*Figura 3a*).

Neste sentido, as AgNPs foram depositadas na superfície do filtro, promovendo assim o efeito plasmônico sobre os pesticidas retidos nas microfibras de celulose (*Figura 3b*). Para a avaliação do efeito SERS (*Figura 3c*), foi utilizado um espectrômetro Raman Portátil com mitigação de fluorescência e linhas de laser 785 e 852 nm.



Figura 3 – Preparo das amostras para SERS: (a) primeiramente, foi preparado colóide de nanopartículas de Ag pelo método de Leopold e Lendl, e então (b) foram depositadas sobre o filtro a ser analisado. Por fim, (c) espectros SERS foram obtidos.

Equipamentos e medidas:

Espectroscopia de absorção (extinção) no UV-Vis: as medidas de UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro *Varian*, modelo Cary 60, entre 400 e 900 nm. As medidas de extinção foram realizadas para caracterização da suspensão coloidal contendo AgNPs.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV): as medidas de MEV foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura (LabMMEV), com um microscópio da Carl Zeiss modelo EVO LS 15.

Potencial zeta e DLS: as medidas de carga superficial (potencial zeta) e de tamanho de das nanopartículas por meio de DLS foram realizadas utilizando o equipamento Zetasizer nano ZS90 (Malvern), com ângulo de 90 ° e $\lambda = 633$ nm.

Espectrômetro Raman portátil: os espectros das fases de obtenção das MFC foram obtidos por meio de um Raman Portátil Bruker, modelo BRAVO, com sistema Duo Laser™ (785 e 852 nm) e SSETM (para mitigação de fluorescência).

3.2 Resultados e discussão

As etapas de obtenção da cDAC por rota química são mostradas na Figura 1, onde partindo da celulose isolada realizou-se uma reação de oxidação seletiva da estrutura celulósica utilizando periodato, formando a dialdeído celulose pela criação de dois grupos aldeídos nos carbonos 2 e 3 do monômero de celulose (como mostrado na reação). Em uma segunda etapa, uma reação utilizando um sal de amônio quaternário foi promovida resultando na inserção dos grupos catiônicos na estrutura celulósica [4].

Após a deposição da celulose modificada (cDAC) em papel filtro, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (*Figura 4*). Imagens da superfície demonstram a diferença entre o filtro antes e após a deposição do cDAC. O cDAC proporciona uma superfície menos rugosa ao filtro final, devido ao fechamento dos poros maiores por meio das microfibras de celulose depositadas. Pela imagem da seção transversal mostram a diferença entre as camadas para o filtro de cDAC (Papel filtro + celulose modificada), onde mesmo com a dificuldade de foco é possível observar as duas camadas.

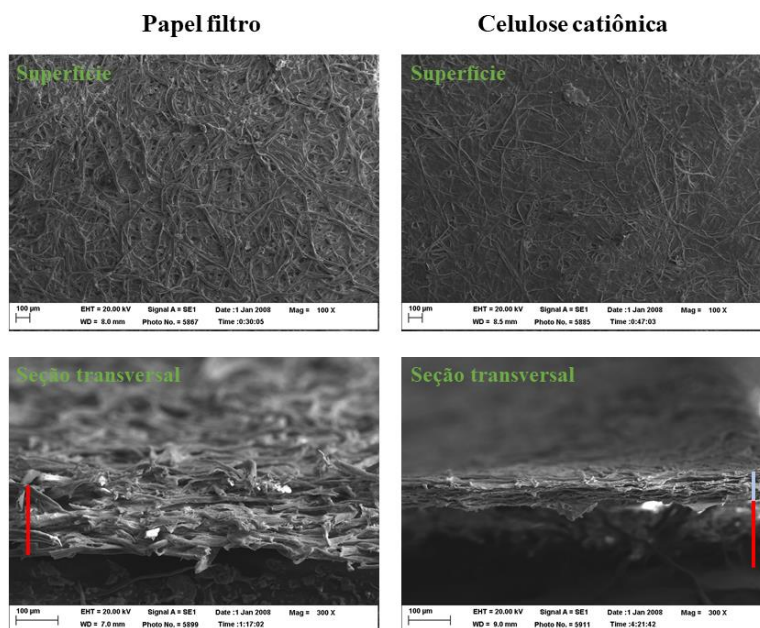


Figura 4 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) o papel filtro e o filtro após depositar a celulose catiônica (cDAC). Acima são apresentadas as imagens da superfície e abaixo as imagens da seção transversal.

Espectros dos dois filtros foram realizados a fim de observar a diferença dos materiais, conforme pode ser observado na [Figura 5](#). Os espectros apresentaram uma pequena diferença em seus espectros com regiões onde os picos do papel filtros desapareceram ou diminuíram significativamente sua intensidade (459, 520 e 1295 cm^{-1}) além, disso, um pico em 331 cm^{-1} aparece no espectro cDAC.

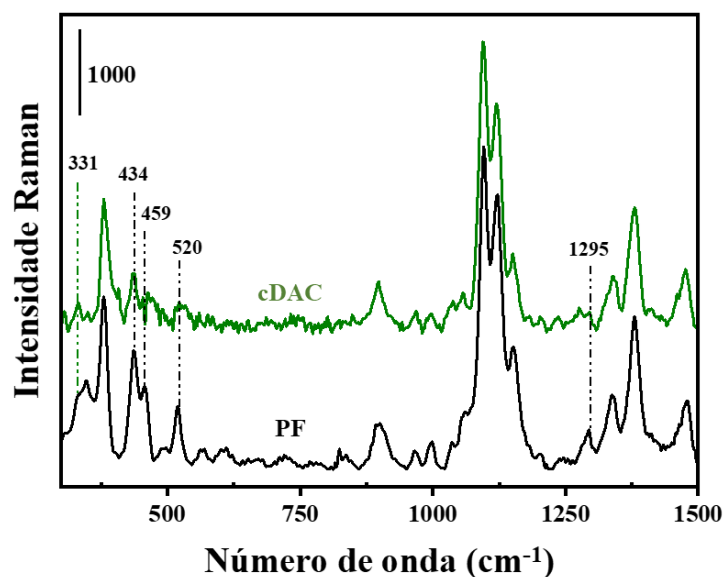


Figura 5 – Espectros Raman do papel filtro e o filtro após depositar a celulose catiônica (cDAC).

Após os filtros finalizados, os testes de filtração/detecção iniciaram com o 2,4-D. A detecção do pesticida 2,4D tem sido um desafio não apenas para este trabalho como para a literatura em geral. O 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) é um dos pesticidas de funções herbicidas mais utilizados no mundo devido ao seu baixo custo e boa seletividade [5,6].

Dentre os desafios na detecção do 2,4-D sabe-se que a variação do pH no meio influencia no processo de remoção. O pK_a do pesticida é considerado entre 2,4 e 2,8 ([Figura 6](#)), portanto, em $pH > pK_a$ quase todas as moléculas de 2,4-D estão presentes na forma aniônica, e em $pH < pK_a$, a espécie 2,4-D predomina na forma molecular, e sua ligação à superfície AgNPs pode ocorrer via van der Waals [7-9].

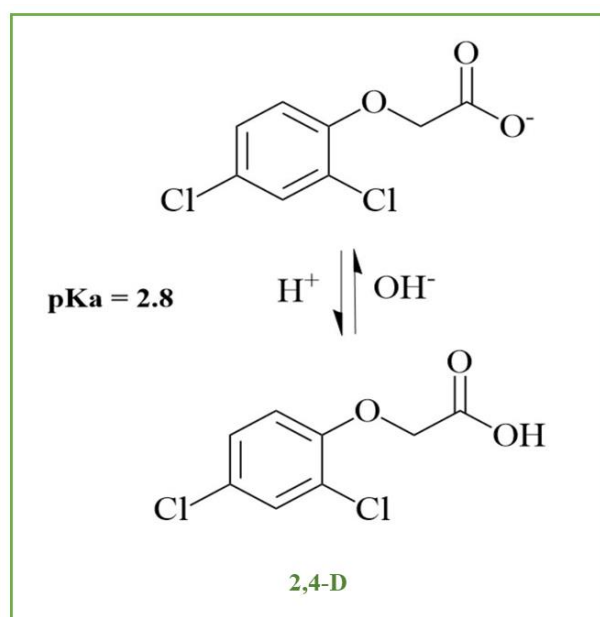


Figura 6 – Estruturas da molécula de 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) em diferentes pH.

Considerando as diferentes formas que o pesticida pode apresentar a depender do pH do meio, soluções de 2,4-D na concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L em pH 2, 4, 6, 8 e 10 foram filtradas pelo filtro de cDAC proposto. Espectros Raman e SERS foram realizados nestes filtros após a filtração e são apresentadas na [Figura 7](#).

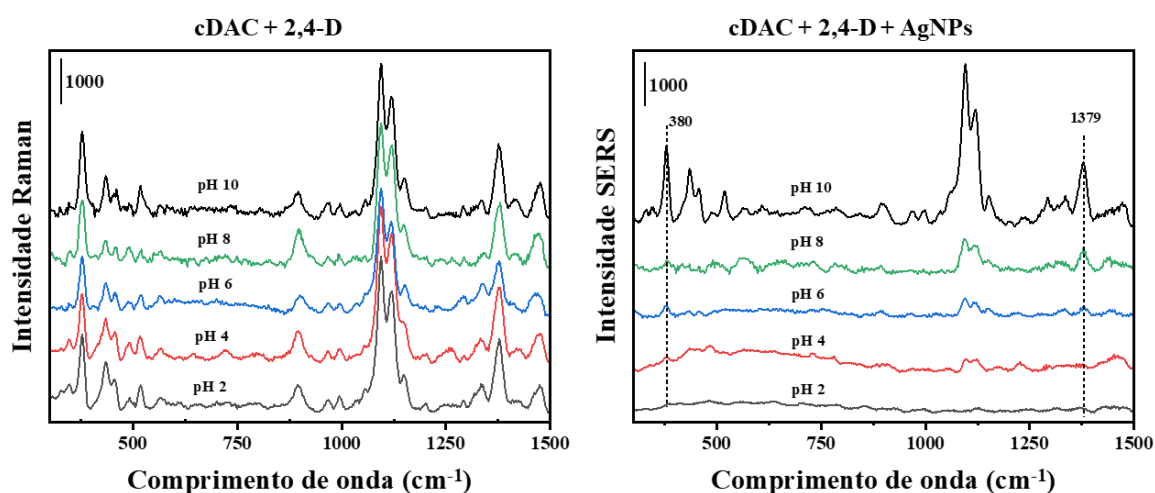


Figura 7 – Espectros Raman do filtro de celulose catiônica (cDAC) após a filtragem do pesticida 2,4-D em diferentes pH; e espectros SERS dos mesmos filtros na presença de nanopartículas de prata (AgNPs).

Espectros Raman dos filtros + 2,4-D em diferentes valores de pH não mostraram diferença significativa. Estes resultados demonstraram que independente do pH e da adsorção que ocorreu entre o pesticida e a celulose do filtro, não é possível detectar o 2,4-D apenas pela espectroscopia Raman. No entanto, quando a AgNPs é adicionada ao sistema, o perfil dos espectros muda a depender do pH da solução do pesticida. Conforme o pH diminui, partindo de alcalino para ácido, os espectros passam a apresentar um perfil diferente, devido a supressão dos picos (principalmente 380 e 1379 cm^{-1}).

Valores de pH mais baixos tendem a apresentar moléculas de 2,4-D em sua forma aniônica, favorecendo sua interação com a camada positiva presente no filtro de cDAC (celulose catiônica). Desta forma, a adsorção passa a ser favorecida pelo pH, suprimindo os picos do filtro.

3.3 Conclusão

Uma nova proposta de substrato SERS foi desenvolvida por meio de microfibras de celulose (cDAC) obtidas de resíduo agroindustrial, e posterior deposição em papel filtro para desenvolvimento de novos filtros ativos para filtração e detecção do pesticida 2,4-D. Após a produção dos filtros, uma caracterização foi realizada para compreender melhor as propriedades do filtro, mostrando que houve a deposição de celulose modificada em sua superfície. Resultados obtidos depois do processo de filtração demonstraram que não é possível observar a presença do pesticida 2,4-D por meio de espectroscopia Raman mesmo em diferentes valores de pH. No entanto, quando analisado os espectros SERS, uma supressão no sinal é observada de acordo com o pH que a solução do pesticida se encontra. Estes resultados corroboram com os estudos anteriores em torno do efeito do pH na molécula do 2,4-D, onde em pH mais ácido (pH 2) a molécula se encontra em sua maioria na forma

aniônica, o que favorece a interação com a celulose modificada com cargas catiônicas (cDAC).

4. DEMAIS ATIVIDADES REALIZADAS

4.1 Artigos publicados no período deste RC

- 1) Hiranobe, C.T.; Gomes, A.S.; Paiva, F.F.G.; Tolosa, G.R.; Paim, L.L.; **Dognani, G.**; Cardim, G.P.; Cardim, H.P.; Santos, R.J.; Cabrera, F.C. (2024) Sugarcane Bagasse: Challenges and Opportunities for Waste Recycling. *Clean Technologies*, 6, 662-699.
- 2) Costa, N.L.; Hiranobe, C.T.; Cardim, H.P.; **Dognani, G.**; Sanchez, J.C.; Carvalho, J.A.J.; Torres, G.B.; Paim, L.L.; Pinto, L.F.; Cardim, G.P.; Cabrera, F.C.; Santos, R.J.; Silva, M.J. (2024) A Review of EPDM (Ethylene Propylene Diene Monomer) Rubber-Based Nanocomposites: Properties and Progress. *Polymers*, 16, 1720.
- 3) Balarim, N.G.; **Dognani, G.**; Santos, G.T.A.; Teixeira, S.R.; Okimoto, F.S.; Santos, R.J.; Cabrera, F.C.; Job, A.E. (2024) Eco-friendly construction materials: new gypsum-based composite with dregs waste from the cellulose industry. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 2024, 1-19.
- 4) Dognani, G.; Gomes, A.S.; Setti, G.O.; Martin, C.S.; Rubira, R.J.G.; Constantino, C.J.L. (2023) Functionalized cellulose microfibers as reductant agent to gold nanoparticles and its application on SERRS for sensitive detection of phthalocyanine dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11, 111266.

4.2 Artigos submetidos

1. Tolosa, G.R.; Gomes, A.S.; Leal, M.V.G.; Setti, G.O.; **Dognani, G.**; Job, A.E. Green reduction of ZnO nanoparticles using cationic dialdehyde cellulose (cDAC) for efficient Congo Red dye removal. Submitted to *International Journal of Biological Macromolecules*.

4.3 Artigos em preparação

- 1) **Dognani, G.**; Sandoval, F.B.F.; Constantino, C.J.L.; Sanchez-Cortes, S. Influence of Citrate on 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Detection by SERS using Silver Nanoparticles.
- 2) **Dognani, G.**; Sanchez-Cortes, S.; Constantino, C.J.L. The progress of the surface-enhanced Raman scattering (SERS) patents in 21st century: A systematic review.

4.6 Coorientações

- 1) Isabela Bianchi Carvalho – Aluna de Doutorado pelo POSMAT/UNESP (bolsista FAPESP). **Projeto:** Desenvolvimento de substratos SERS sustentáveis para remoção e

detecção de corantes alimentícios sintéticos em meio aquoso. (**Fev/2024-atual**).

2) Marcelo José dos Santos Oliveira. Aluno de Doutorado pelo POSMAT/UNESP (bolsista FAPESP). **Projeto:** Detecção de microplásticos na presença de corantes sintéticos utilizando substratos SERS à base de celulose e nanopartículas de prata. (**Nov/2023-atual**).

3) Bruna Oliveira Salla do Carmo – Aluna de Iniciação Científica UNESP (bolsista FAPESP). **Projeto:** Modificação de membrana de ultrafiltração usando nanovesículas lipídicas para remoção de corantes de água. (**jul/2023-atual**).

4) Andressa Silva Gomes – Aluna de Doutorado pelo POSMAT/UNESP (bolsista FAPESP). **Projeto:** Síntese de hidrogel fluorescente de celulose obtidos de resíduo agroindustrial: remoção e detecção de metais tóxicos e pesticidas da água. (**mar/2022-atual**).

5) Gabrieli Roefero Tolosa – Aluna de Doutorado pelo POSMAT/UNESP (bolsista Univesp). **Projeto:** Desenvolvimento de concreto permeável modificados com nanopartículas de ZnO aplicados na fotodegradação e tratamento de efluentes industriais (**mar/2021-atual**).

4.7 Demais atividades

- 1) Professor na disciplina “*Introdução à Propriedade Intelectual*” (1º Sem/2024), em conjunto ao Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino, ministrada no Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT), FCT/UNESP.
- 2) Colaborador na disciplina eletiva “*Seminários de Ciência, Tecnologia e Sociedade*” (2º Sem/2023), coordenada pelo Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino, ministrada pelo Departamento de Física, FCT/UNESP.
- 3) Membro do *Grupo de Bioquímica de Macromoléculas e Microrganismos*, Coordenado pela Profa. Dra. Janaína Mantovan e cadastrado no diretório CNPq (<http://dgp.cnpq.br/dgp/espelhogrupo/230534>), desde **Mar/2024**.
- 4) Membro do *Grupo de Materiais Nanoestruturados para Análises Ambientais e Biológicas*, Coordenado pela Profa. Dra. Priscila Aléssio e cadastrado no diretório CNPq (<http://dgp.cnpq.br/dgp/espelhogrupo/777309>), desde **jul/2022**.
- 5) Membro do *Grupo de Materiais Inteligentes e Aplicações*, Coordenado pelo Prof. Dr. Michael Jones da Silva e Prof. Dr. Renivaldo José dos Santos e cadastrado no diretório CNPq (<http://dgp.cnpq.br/dgp/espelhogrupo/230534>), desde **fev/2021**.

REFERÊNCIAS

-
- [1] Aroca, R. **(2006)** Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy. John Wiley & Sons Ltd. ISBN 978-0-471-60731-1.
 - [2] Le Ru, E.; Etchegoin, P. **(2008)** Principles of Surface-enhanced Raman Spectroscopy and Related Plasmonic Effects". Elsevier. ISBN 978-0444527790.
 - [3] Leopold, N. & Lendl, B. **(2003)** A New Method for Fast Preparation of Highly Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Active Silver Colloids at Room Temperature by Reduction of Silver Nitrate with Hydroxylamine Hydrochloride. *J. Phys. Chem. B* 107, 5723–5727.
 - [4] Tian, X.; Hua, F.; Lou, C.; Jiang, X. **(2018)** Cationic cellulose nanocrystals (CCNCs) and chitosan nanocomposite films filled with CCNCs for removal of reactive dyes from aqueous solutions. *Cellulose* 25, 3927-3939.
 - [5] Marczevska, A.D.; Blachulo, M.; Marczevsli, A.W.; Swiatkowski, A.; Tarasiuk, B. **(2010)** Adsorption of selected herbicides from aqueous solutions on activated carbon. *J. Therm. Anal. Calorim.* 101, 785-794.
 - [6] Goscianska, J. Olejnik, A. **(2019)** Removal of 2,4-D herbicide from aqueous solution by aminosilane-grafted mesoporous carbons. *Adsorption*, 25 345-355.
 - [7] Ighalo, J.O.; Ojukwu, V.E.; Umeh, C.T.; Aniagor, C.O.; Chinyelu, C.E.; Ajala, O.J.; Dulta, K.; Adeola, A.O.; Rangabhashiyam, S. **(2023)** Recent advances in the adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from water. *Journal of Water Process Engineering*, 56, 104514.
 - [8] Deokar, S.K.; Mandavgane, S.A.; Kulkarni, B.D. **(2016)** Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution using bagasse fly ash as adsorbent in batch and packed-bed techniques. *Clean Techn Environ Policy* 18, 1971–1983.
 - [9] Ololade, I.A.; Alomaja, F.; Oladoja, N.A.; Ololade, O.O.; Oloye, F.F. **(2015)** Kinetics and isotherm analysis of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid adsorption onto soil components under oxic and anoxic conditions. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 50(7), 492–503.