

GUILHERME DOGNANI

**Filtros modificados com microfibras de celulose funcionalizada para
remoção de pesticidas em água e sua quantificação via *surface-
enhanced Raman scattering* (SERS)**

Relatório de Pós-doutorado realizado na
Universidade Estadual Paulista (UNESP),
Faculdade de Ciências e Tecnologia,
Presidente Prudente-SP

Supervisor: *Prof. Dr. Carlos José
Leopoldo Constantino*

Financiamento ProPe-UNESP (Edital 05/2024)

**Presidente Prudente – SP
2025**



1. DESCRIÇÃO GERAL

Este relatório científico é referente aos 12 meses de desenvolvimento deste projeto, apresentando os resultados de forma simplificada como indicado no *Anexo VII - Modelo de Relatório Científico* presente no Edital PROPE 05/2024 - Chamada Pública para seleção de pós-doutorandos e ações afirmativas. Reiteramos que qualquer informação extra ou discussão mais aprofundada dos resultados estarão disponíveis caso necessário.

A **Seção 1** trata da descrição geral deste Relatório Científico. A **Seção 2** traz o cronograma proposto e o que foi realizado, juntamente com uma breve discussão de alguns dos resultados encontrados. A **Seção 3** apresenta as demais atividades acadêmicas realizadas ao longo deste período. Por fim a **Seção 4** traz uma breve descrição de pontos indicados no modelo de RC (conforme apresentado no Edital 05/2024).

2. CRONOGRAMA PROPOSTO/ATIVIDADES REALIZADAS

Previsto para este período:

No cronograma apresentado no projeto inicial as atividades propostas foram: (i) a produção de microfibras de celulose com diferentes cargas (dialdeído celulose catiônica e dicarboxilcelulose aniônica); (ii) interagir as microfibras com o pesticida proposto e (iii) com o auxílio de nanopartículas plasmônicas realizar a detecção do pesticida filtrado por meio do efeito de Raman amplificado em superfície (SERS).

Realizado:

Microfibras de celulose oriundas de bagaço de cana de açúcar foram obtidas por rota química e então tiveram sua estrutura modificada. Três modificações foram realizadas a fim de obter a dialdeído celulose (DAC), a dialdeído celulose catiônica (cDAC) e a dicarboxilcelulose aniônica (DCC). As microfibras foram adicionadas em solução do pesticida tiabendazol (TBZ), a $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L por 24h e então foram removidas por centrifugação. Após secagem, 10 μ L de nanopartículas de prata (AgNPs) previamente sintetizadas foram adicionadas a fim de promover o efeito SERS na detecção do pesticida TBZ na superfície das microfibras.

A **Figura 1** apresenta alguns resultados obtidos por meio da remoção do pesticida e sua detecção SERS pelos três tipos de celulose utilizados assim como as moléculas envolvidas (**Figura 1a**). Após o processo de adsorção, as microfibras foram secas em suporte de polipropileno para a obtenção de espectros. A **Figura 1b** mostra o mapeamento Raman com e sem o TBZ, onde as regiões mais claras mostram a presença do pico em 782 cm^{-1} na região analisada, demonstrando que a amostra de cDAC claramente apresentou



maior presença do pico característico do TBZ do que os demais materiais. Os espectros Raman e SERS para todas as amostras: coloide de Ag, celuloses, celuloses + Ag, celuloses + TBZ ($1,0 \times 10^{-3}$ mol/L), celuloses + TBZ + Ag e do pó de TBZ são mostrados na **Figura 1c**. Ambos os materiais mostram a presença dos picos característicos do pesticida, principalmente em 782 e 1009 cm^{-1} atribuídos ao estiramento S-C + deformação C-N (anel 1) e estiramento C-N e deformação angular N-C-N (anel 2) do TBZ, respectivamente. Ao analisar a intensidade destes principais picos na celulose após a adsorção (**Figura 1d**) é possível observar que o cDAC apresentou uma maior intensidade que as demais celuloses, indicando assim uma maior remoção do pesticida da água. Porém a ausência de novos picos ou deslocamento significativo dos picos característicos indicam uma provável interação de natureza física entre celulose-contaminante.

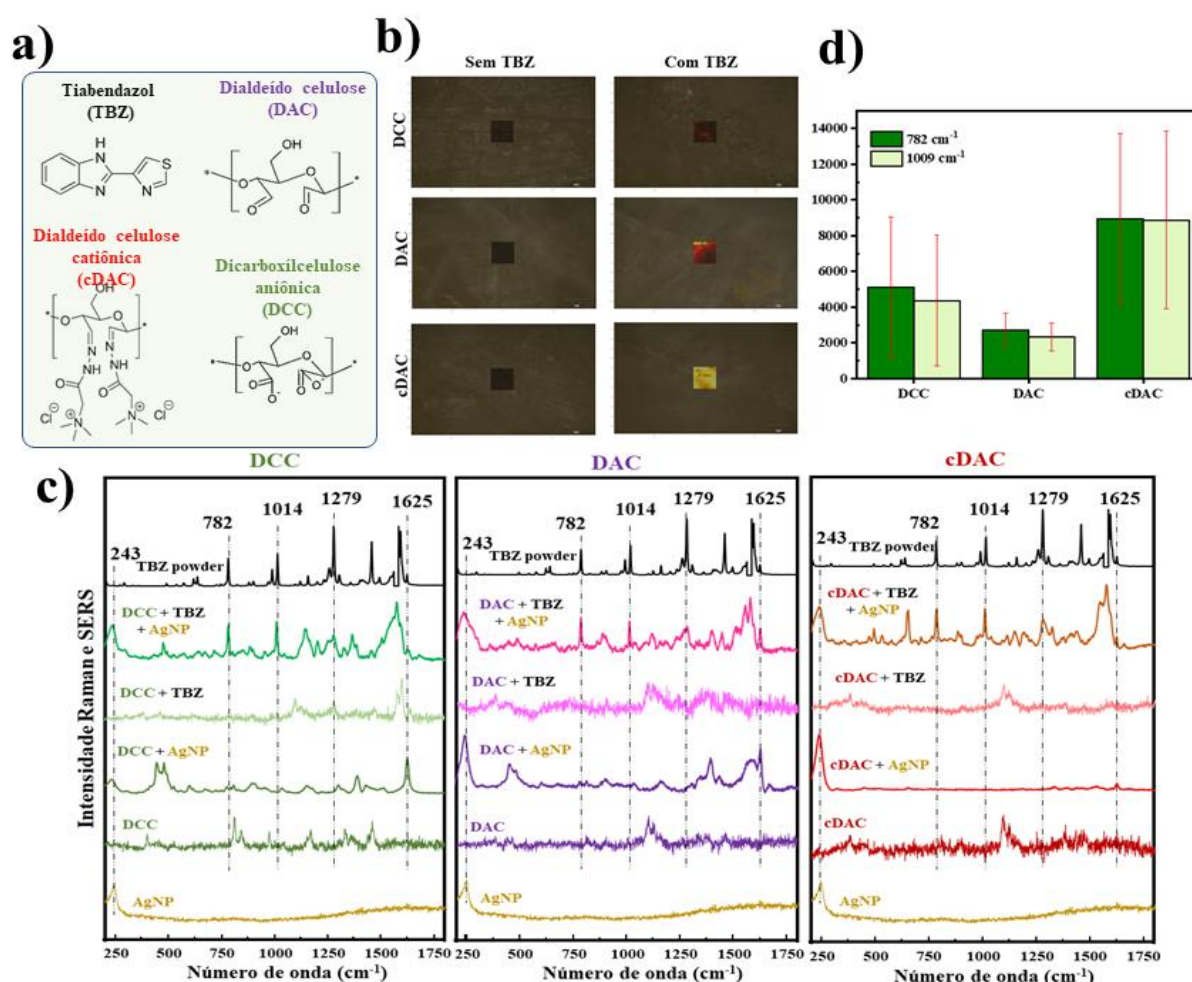


Figura 1. Parte dos resultados obtidos durante o período deste relatório: (a) Estrutura química do pesticida TBZ e das microfibras de celulose utilizadas no processo de remoção (DCC, DAC e cDAC); (b) Mapeamento Raman realizado pela varredura da região de 760 a 800 cm^{-1} em uma área de $10 \times 10 \mu\text{m}$ para as amostras antes e após a remoção do pesticida na concentração inicial de $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L; (c) Espectros Raman e SERS para todas as celuloses e celulose + TBZ ($1,0 \times 10^{-3}$ mol/L), contendo espectros do coloide de Ag, das celuloses, das celuloses + Ag, das celuloses + TBZ, das celuloses + TBZ + Ag e do pó de TBZ; (d) Intensidade dos picos de 782 e 1009 cm^{-1} referentes ao estiramento S-C + deformação C-N (anel 1) e estiramento C-N e deformação angular



N-C-N (anel 2) do TBZ, respectivamente, encontrados nas microfibras de celulose (média de 5 espectros).

3. DEMAIS ATIVIDADES REALIZADAS

As demais atividades desenvolvidas no período deste relatório (01/07/2024 a 30/06/2025) são apresentadas conforme modelo presente no Edital 05/2024.

3.1 Propostas submetidas para agências de financiamento

- (i) Submissão de como Pesquisador responsável da proposta intitulada de “*Produção de nanocelulose modificada e sua aplicação em filtros nanoestruturados para a descontaminação de águas*”, submetida na Chamada CNPq/MCTI/FNDCT nº 21/2024 – Programa Conhecimento Brasil – Atração e Fixação de Talentos, a qual “visa apoiar projetos de pesquisa que visem contribuir significativamente para o desenvolvimento científico e tecnológico e a inovação do País, nas diversas áreas do conhecimento”. O resultado final é foi publicado na página do CNPq (http://memoria2.cnpq.br/chamadas-publicas?p_p_id=resultadosportlet_WAR_resultadoscnpqportlet_INSTANCE_0ZaM&filtro&filtro=encerradas&detalha=chamadaDivulgada&idDivulgacao=12345) em 03 de junho de 2025 sendo **APROVADO** para implementação. Esta proposta, com o valor total aprovado de R\$ 1.134.862,66, será implementada no Departamento de Física da FCT para a fixação do Laboratório de Nanocelulose e Filtração (LaNaFi), sob coordenação deste bolsista.
- (ii) Submissão de como Pesquisador responsável da proposta intitulada de “*Do laboratório à planta-piloto: Produção de nanocelulose modificada e sua aplicação em filtros nanoestruturados para a descontaminação de águas*”, submetida na Chamada Geração – 2024 da FAPESP, a qual “destina-se a apoiar projetos de pesquisa baseados em ideias audaciosas que favoreçam o desenvolvimento de uma carreira de pesquisa de sucesso e ascensão em instituições de pesquisa no estado de São Paulo”. O resultado final é previsto para 28 de novembro de 2025.

3.2 Artigos publicados no período deste RC

- 1) Tolosa, G.R.; Gomes, A.S.; Leal, M.V.G.; Setti, G.O.; **Dognani, G.**; Job, A.E. (2024) Green reduction of ZnO nanoparticles using cationic dialdehyde cellulose (cDAC) for efficient Congo Red dye removal. Submitted to *International Journal of Biological Macromolecules*, 277, 134063.
- 2) 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.
- 3) Silva, M.A.S.; **Dognani, G.**; Faria, A.L.L.; Araújo, E.N.D.; Constantino, C.J.L.; Tommaselli, J.T.G.; Nunes, J.O.R. (2025) A simple method for mapping microplastics filter collectors for microscopic analyses. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*, 97 (supl 3), e20250309.



3.3 Artigos submetidos

1. **Dognani, G.**; Fuenzalida, F.B.; Constantino, C.J.L.; Sanchez-Cortes, S. *Overcoming Detection Challenges of 2,4-D Herbicide via SERS through a Simple Modification of Citrate-Reduced Silver Nanoparticles*. Submetido no ACS Omega.
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*. Submetido no Journal of Nanoparticle Research.
3. Carmo, B.S.; **Dognani, G.**; Maximino, M.D.; Carmona, J.F.; Prádonos, P.; Hernández, A.; Palacio, I.; Aléssio, P. *Ionic channels formation by amphotericin B-modified nanovesicles applied as a new approach for membrane filtration*. Submetido no Water Environment Research.
4. Silva, M.A.S.; **Dognani, G.**; Faria, A.L.L.; Araújo, E.N.D.; Constantino, C.J.L.; Tommaselli, J.T.G.; Nunes, J.O.R. *Microplastic Pollution in Water and Sediments in a Public Supply Reservoir in Presidente Prudente (SP), Brazil*. Submetido no Water, Air & Soil Pollution.

3.4 Artigos em preparação

- 1) **Dognani, G.**; Oliveira, M.J.S.; Carvalho, I.B.; Ruiz, G.C.M.; Sanchez-Cortes, S.; Constantino, C.J.L. Silver nanoparticles stability for SERS applications: a follow-up study (*em processo de escrita pelo bolsista*).

3.5 Apresentação em eventos

- 1) **Dognani, G.**; Carvalho, I.B.; Oliveria, M.J.S.; Constantino, C.J.L. *Cellulose-based filters: functionalization for pesticide removal from water and SERS quantification*. XXII B-MRS Meeting (SBPMat), Santos-SP, de 29/09 a 03/10 de 2024.
- 2) **Dognani, G.** *O uso da celulose na descontaminação de água*. I Workshop de Tecnologias Sustentáveis: Materiais, Dispositivos e Sensores, Presidente Prudente-SP, de 19 a 20 de março de 2025.

3.6 Participação em trabalhos apresentados em eventos

- 1) Carvalho, I.B.; Oliveria, M.J.S.; **Dognani, G.**; Constantino, C.J.L. *Influência do pH na adsorção de corantes aniônicos usando microfibras de celulose (CMF) e CMF/CuNPs*. I Workshop de Tecnologias Sustentáveis: Materiais, Dispositivos e Sensores, Presidente Prudente-SP, de 19 a 20 de março de 2025.
- 2) Oliveria, M.J.S.; Carvalho, I.B.; **Dognani, G.**; Constantino, C.J.L. *Microfibras de celulose aplicadas na captura de microplástico e corante em de água e sua análise via espectroscopia Raman*. I Workshop de Tecnologias Sustentáveis: Materiais, Dispositivos e Sensores, Presidente Prudente-SP, de 19 a 20 de março de 2025.
- 3) Carvalho, I.B.; Oliveria, M.J.S.; **Dognani, G.**; Constantino, C.J.L. *Removal of synthetic dye by cellulose microfibers/copper nanoparticles: the adsorption investigation*. XXII B-MRS Meeting (SBPMat), Santos-SP, de 29/09 a 03/10 de 2024.
- 4) Oliveria, M.J.S.; Carvalho, I.B.; **Dognani, G.**; Constantino, C.J.L. *Influence of cellulose microfibers/silver nanoparticles (Ag-CMF) on the interaction of PA microplastic and phthalocyanine: a removal study*. XXII B-MRS Meeting (SBPMat), Santos-SP, de 29/09 a 03/10 de 2024.



- 5) Carmo, B.O.S.; **Dognani, G.**; Palacio, L.; Aléssio, P. *Biomimetic Approach to Filtration Membrane Enhancement: The Role of Nanovesicles in Dye Filtration*. XXII B-MRS Meeting (SBPMat), Santos-SP, de 29/09 a 03/10 de 2024.

3.7 Coorientações

- 1) Isabela Bianchi Carvalho – Aluna de Doutorado Direto pelo POSMAT/UNESP (bolsista FAPESP). **Projeto:** Desenvolvimento de substratos SERS sustentáveis para remoção e detecção de corantes alimentícios sintéticos em meio aquoso. (**Fev/2024-em andamento**).
- 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-em andamento**).
- 3) 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-em andamento**).
- 4) 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-abr/2025**).

4. DESCRIÇÕES SOLICITADAS NO MODELO DE RC

4.1 Como os recursos financeiros foram utilizados em prol das atividades desenvolvidas?

Nenhum recurso além da bolsa do pesquisador foi disponibilizado e nem solicitada. Todos os recursos de materiais foram fornecidos pelo Laboratório de Materiais Nanoestruturados para Análises Ambientais e Biológicas (NanoAmBio), coordenado pelo supervisor deste projeto.

4.2 Descreva a atuação do parceiro internacional na pesquisa.

A Profa Dra Laura Palácio é a parceira internacional indicada no projeto inicial. A Profa Laura tem contribuído com os grupos do NanoAmBio. Neste sentido, a pesquisadora tem contribuído com a discussão de resultados, assim um artigo em parceria intitulado de “*Ionic Channels formation by amphotericin B-modified nanovesicles applied as a new approach for membrane filtration*” está submetida na revista indexada *Water Environment Research*.

4.3 Descreva a colaboração da bolsa de iniciação científica na proposta.

Nenhuma bolsa de IC foi vinculada na proposta inicial.