

**NANOCOMPÓSITOS BASEADOS EM NANOCRISTAIS DE CELULOSE,  
NANOPARTÍCULAS DE PRATA E NANOFIBRAS ELETROFIADAS: USO EM UMA  
LÍNGUA ELETRÔNICA PARA DETECÇÃO DE METAIS PESADOS**

Kelcilene B. R. Teodoro<sup>1,\*</sup>, Flávio M. Shimizu<sup>2</sup>, Vanessa P. Scagion<sup>1</sup>, Daniel S. Correa<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> *Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicado ao Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, 13560-970, São Carlos, SP, Brasil*

<sup>2</sup> *Laboratório Nacional de Nanotecnologia, Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brasil*

\* *Autor correspondente, e-mail: kbr.teodoro@gmail.com*

**Resumo:** A contaminação de recursos hídricos devido à presença de metais pesados têm se tornado um problema recorrente no Brasil e no mundo. O acúmulo destes compostos em organismos vivos pode ocasionar sérios problemas de saúde. Como consequência, o aprimoramento de técnicas capazes de fornecer um rápido e confiável diagnóstico da qualidade de recursos hídricos é altamente desejável. Os avanços nanotecnológicos aplicados ao desenvolvimento de novos materiais proporcionam melhorias consideráveis em dispositivos sensores capazes de detectar diferentes poluentes, mesmo sob concentrações extremamente baixas. Neste trabalho, avaliamos o desempenho de um arranjo sensorial do tipo Língua Eletrônica funcionalizado com nanocompósitos a base de nanofibras poliméricas obtidas por eletrofiação, nanocristais de celulose e nanopartículas de prata, na detecção elétrica de metais pesados em água. Esses três materiais foram combinados de maneira distinta, resultando em seis sensores diferentes, dispostos para compor uma língua eletrônica impedimétrica. A estrutura dos nanocompósitos pode ser elucidada por meio de técnicas como microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG). O ajuste dos parâmetros de sensoriamento e com auxílio de análise estatística foi possível discriminar-se de modo eficiente amostras de água pura de soluções contaminadas com chumbo, cádmio, cobre e níquel.

**Palavras-chave:** Contaminantes hídricos, Sensores, Eletrofiação, Celulose, Poliamida 6.

***NANOCOMPOSITES BASED ON CELLULOSE NANOWHISKERS, SILVER NANOPARTICLES AND ELECTROSPUN NANOFIBERS: USE IN AN ELECTRONIC TONGUE FOR HEAVY METAL DETECTION***

**Abstract:** Contamination of water resources with heavy metal ions has become a big issue in Brazil and in the world. The accumulation of these compounds in living organisms causes serious health problems. As a consequence, the development of sensitive and reliable sensors capable to provide fast and accessible analysis of water quality regarding heavy metals is highly keen. Nanomaterials advancements have provided considerable improvements in these sensors, enabling efficient detection of different water pollutants even at extremely low concentration. In this work, we evaluated the performance of an Electronic Tongue functionalized with nanocomposites based on electrospun nanofibers, cellulose nanowhiskers (CNW) and silver nanoparticles in electrical detection of heavy metals. These three materials were distinctly combined, resulting in six different sensors, which were arranged to compose an impedimetric electronic tongue. The nanocomposites structure was elucidated by techniques as scanning electron microscopy with field emission gun (FEG-SEM). Adjustments of sensors parameters and application of proper statistical analysis enabled the efficient discrimination of pure water from solutions contaminated with lead, cadmium, copper and nickel.

**Keywords:** Water contaminants, Sensors, Electrospinning, Cellulose, Polyamide 6.

## 1. Introdução

Um problema global relacionada à degradação dos recursos hídricos recai sobre a quantidade excessiva de espécies de metais pesados. Este problema geralmente está relacionado ao descarte inadequado de resíduos industriais. A importância do monitoramento da presença e quantificação de metais pesados em recursos destinados para o consumo atraiu grande atenção no Brasil devido a recentes desastres ecológicos envolvendo rupturas de barragens de mineração, que levaram à contaminação de importantes bacias hidrográficas do país com uma quantidade preocupante de lama contendo íons de metais como ferro, manganês, chumbo, mercúrio, cobre, entre outros. Como esses poluentes não são biodegradáveis, os organismos vivos e a saúde humana podem ser seriamente afetados como consequência da bioacumulação (JOSE; RAY, 2018). Embora alguns desses compostos tenham um papel importante nos mecanismos biológicos, a maioria deles é tóxica mesmo em baixas concentrações, resultando em doenças graves, mutações e até morte por envenenamento (TCHOUNWOU et al., 2012).

Os avanços relacionados ao desenvolvimento e melhoramento de dispositivos sensores têm atraído grande atenção como uma ferramenta para aplicação destes no monitoramento ambiental, fornecendo diagnósticos rápidos e confiáveis como alternativa à técnicas espectroscópicas e cromatográficas convencionais, permitindo a detecção de poluentes sob concentrações extremamente baixas (TERRA et al., 2017). Isso ocorre como consequência do aumento da área superficial da camada sensativa e a amplificação dos sinais, o que pode ser alcançado com aplicação de novos materiais e técnicas advindas dos avanços nanotecnológicos.

Neste trabalho, nanocompósitos à base de fibras de poliamida (PA6), nanocristais de celulose (CNC) e nanopartículas de prata (AgNP) foram utilizados na funcionalização de camadas sensativas visando a detecção de baixas concentrações de metais pesados em água. Poucas pesquisas podem ser encontradas na literatura relatando a inserção do CNC em sensores elétricos e eletroquímicos, com a natureza não condutora dessas nanoestruturas. No entanto, um número crescente de estudos está investigando as propriedades de compósitos baseados no CNC e em vários nanomateriais funcionais, o que permite uma alta dispersão do material funcional pela superfície do CNC, contribuindo significativamente para a exploração de suas propriedades (MORALES-NARVÁEZ et al., 2015; TEODORO et al., 2019a).

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Produção e caracterização dos nanocompósitos

CNW, AgNP e CNW: Ag foram sintetizados como descrito em trabalho prévio (TEODORO et al., 2018). Os nanocompósitos foram produzidos empregando-se eletrofação, combinando-se as diferentes nanoestruturas da seguinte maneira: i) fibras PA6, ii) fibras de PA6 e CNW no bulk da fibra, iii) fibras de PA6 com CNW:Ag no bulk, iv) fibras de PA6 revestidas com CNW:Ag e v) PA6/CNW revestidas com AgNP. As amostras (i - iii) foram produzidas por eletrofação da solução de PA6 (10% m/v) e uma mistura da solução de PA6 e CNW ou CNW:Ag (1% m/v), empregando-se ácido fórmico como solvente. Os parâmetros experimentais aplicados foram: taxa de injeção de solução de  $10 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ , campo elétrico de 20 mV, distância de trabalho entre o coletor e a ponta do capilar de 5,0 cm, tempo de deposição em eletrodo de 7 minutos. As amostras (iv -v) foram obtidas por imersão das nanofibras (i) e (ii) em soluções aquosas de CNW:Ag e AgNP. Os nanocompósitos foram caracterizados em termos morfológicos por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG).

### 2.2. Montagem da Língua Eletrônica e detecção de metais pesados em água

Os nanocompósitos foram depositados sobre eletrodos interdigitados (EI) de ouro, os quais eletrodos são compostos de 50 pares de dígitos, com  $10 \mu\text{m}$  de largura e  $10 \mu\text{m}$  de distância entre os dígitos, 3 mm de comprimento e espessura de 120 nm. O arranjo sensorial do tipo língua eletrônica foi constituído das seguintes unidades: i) EI sem filme; ii) PA6, iii) (PA6/CNC)<sub>bulk</sub>, iv) (PA6/CNC:Ag)<sub>bulk</sub>, v) (PA6)<sub>mod.CNC:Ag</sub> e vi) (PA6/CNC)<sub>mod.Ag</sub>.

As soluções investigadas foram preparadas a partir da adição, em solução-tampão acetato, de diferentes metais pesados ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ), conforme mostradas a seguir: i)  $\text{H}_2\text{O}$  (deionizada), ii) chumbo  $\text{Pb}^{2+}$ , iii) cádmio  $\text{Cd}^{2+}$ , iv) cobre  $\text{Cu}^{2+}$  e v) níquel  $\text{Ni}^{2+}$ . As plataformas resultantes foram analisadas por espectroscopia de impedância, usando um analisador de frequência e fase SOLARTRON, modelo 1260 A, e o software SMaRT 3.3.1. (Solartron Materials Research and Test). Foi realizado o modo de varredura de frequência ( $1 \text{ MHz} - 1 \text{ Hz}$ ), aplicando-se tensão de  $25 \text{ mV}$ . Foram realizadas três medidas por eletrodo, utilizando-se três unidades de cada plataforma. Dados de capacitância foram extraídos e interpretados estatisticamente utilizando-se as técnicas de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) e coordenadas paralelas (PC), utilizando o software PEx Sensors.

### 3. Resultados e Discussão

As micrografias de MEV-FEG apresentadas na figura 1 (TEODORO et al., 2019b) referem-se às morfologias dos nanocompósitos produzidos pelas diferentes combinações de nanofibras de PA6, CNC e AgNP. Foi verificada a diminuição dos diâmetros das fibras, como resultado da incorporação de CNC e CNC:Ag, dado pelo aumento da condutividade da solução, devido à presença de nanoestruturas com cargas superficiais negativas (DONG et al., 2013). Isto também resulta em uma superfície mais regular, como observado para as amostras  $(\text{PA6/CNC})_{\text{bulk}}$  e  $(\text{PA6/CNC:Ag})_{\text{bulk}}$ , em relação à rugosidade. CNC e CNC:Ag não foram visualizados nestas amostras, indicando que essas nanoestruturas encontram-se incorporadas ao polímero, dado à compatibilidade CNW e PA6 (CORREA et al., 2014). A figura 1(d) evidencia o recobrimento das fibras pelo híbrido CNC:Ag, e a ausência de aglomerados de AgNP revelam a boa dispersão do material no nanocompósito  $(\text{PA6})_{\text{imCNC:Ag}}$ . Em contrapartida, no nanocompósito  $(\text{PA6/CNW})_{\text{imAg}}$  são encontrados AgNP aglomeradas em regiões aleatórias das fibras.

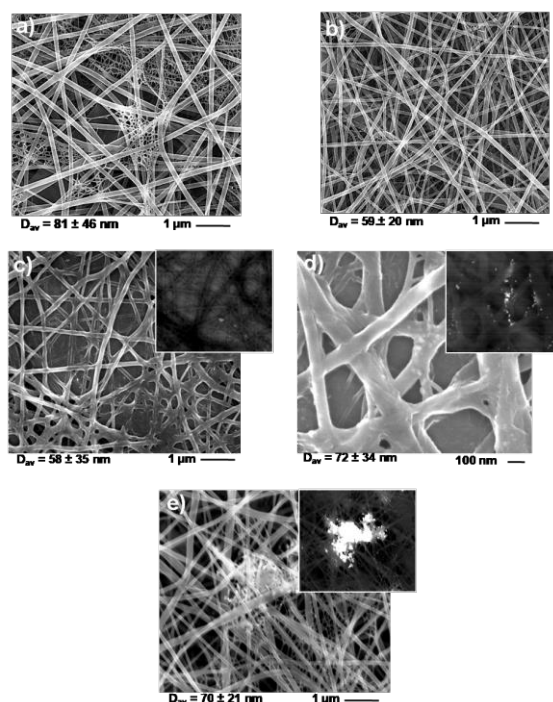


Figura 1. Micrografias das fibras de PA6 puro (a) e dos nanocompósitos  $(\text{PA6/CNC})_{\text{bulk}}$  (b),  $(\text{PA6/CNC:Ag})_{\text{bulk}}$  (c),  $(\text{PA6})_{\text{mod.CNC:Ag}}$  (d) e  $(\text{PA6/CNC})_{\text{mod.Ag}}$  (e). Magnificação de 20.000x (a-c) e 80.000x (d-e). Figura reproduzida com autorização de (TEODORO et al., 2019b). Copyright (2019) Elsevier.

Sistemas do tipo língua eletrônica são constituídos de um arranjo de unidades sensoriais empregado para discriminar amostras líquidas ou em solução. As diferentes unidades sensoriais

preparadas usando os nanocompósitos foram empregadas para detectar diferentes íons de metais pesados em soluções aquosas. Portanto, os dados experimentais referentes à detecção de diferentes metais como solução iônica de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  a  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$ . Análise estatística empregando-se a técnica de PLS gerou o gráfico apresentado na Figura 2 (TEODORO et al., 2019b), e o elevado coeficiente de silhoueta (CS) igual a 0,99 indica forte classificação de dados (ROUSSEEUW, 1987).

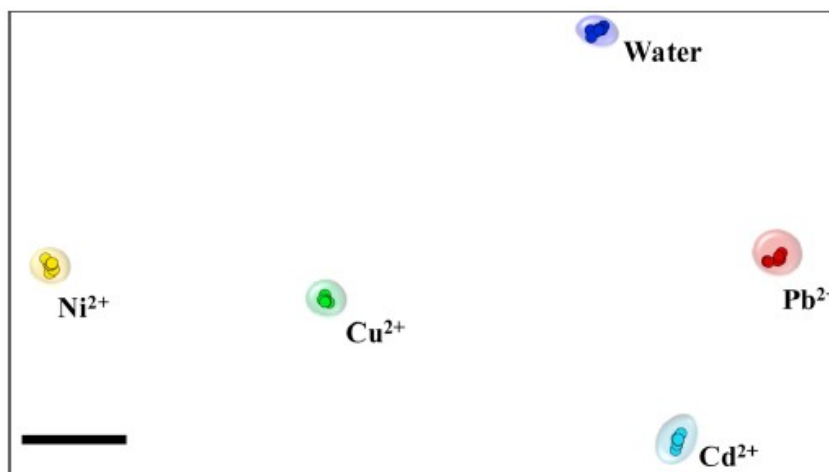


Figura 2. Gráfico PLS representativo da classificação de amostras de água pura e contaminadas com íons de diferentes metais pesados, na concentração de  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$ . O coeficiente de silhoueta determinado foi de 0,98. Figura reproduzida com autorização de (TEODORO et al., 2019b). Copyright (2019) Elsevier.

#### 4. Conclusões

Nanocompósitos ternários foram produzidos por distintas combinações de nanofibras eletrofiadas de PA6 funcionalizadas com CNW e AgNP. A análise morfológica revelou que as nanoestruturas CNC e CNC:Ag foram eficientemente incorporadas ao bulk das fibras nas amostras  $(\text{PA6/CNC})_{\text{bulk}}$  e  $(\text{PA6/CNC:Ag})_{\text{bulk}}$ . Para as amostras  $(\text{PA6})_{\text{mod.CNC:Ag}}$  verificou-se que as fibras foram recobertas pelo híbrido CNC:Ag, o que promoveu uma melhor dispersão do material funcional no filme, em comparação à amostra  $(\text{PA6/CNC})_{\text{modAg}}$ , uma vez que, nesta amostra, as nanopartículas de prata aglomeraram-se em regiões aleatórias. A deposição destes nanocompósitos sobre eletrodos interdigitados possibilitou a configuração de um arranjo sensorial do tipo língua eletrônica. Esta estratégia possibilitou o desempenho adequado da língua eletrônica na avaliação e classificação de água pura e soluções contaminadas com diferentes metais pesados, dentre eles o chumbo, cádmio, cobre e níquel.

#### Rights and contents

O conteúdo deste trabalho foi adaptado do artigo científico intitulado: "Ternary nanocomposites based on cellulose nanocrystals, silver nanoparticles and electrospun fibers: use in an electronic tongue for heavy metal detection", produzido por KBR Teodoro, FM Shimizu, VP Scagion, DS Correa, e recentemente publicado na revista científica *Sensors and Actuators B: Chemistry* 2019, 290, 387-395.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPESP (2012/15543-7, 2014/21184-5 e 2017/12174-4), CNPq (153612/2018-5), MCTI-SisNano, FINEP e Embrapa AgroNano. Também agradecemos a Angelo L. Gobbi e Maria H. O. Piazzetta pela assistência no laboratório de microfabricação do LMF / LNNano / CNPEM, e ao Dr. Osmando Ferreira Lopes pela assistência na obtenção de imagens de MEV-FEG.

**Referências**

- CORREA, A. C. et al. Obtaining nanocomposites of polyamide 6 and cellulose whiskers via extrusion and injection molding. **Cellulose**, v. 21, n. 1, p. 311–322, 2014.
- DONG, H. et al. Hydrogel, aerogel and film of cellulose nanofibrils functionalized with silver nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, n. 2, p. 760–767, 2013.
- JOSE, A.; RAY, J. G. Toxic heavy metals in human blood in relation to certain food and environmental samples in Kerala, South India. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 8, p. 7946–7953, 2018.
- MORALES-NARVÁEZ, E. et al. Nanopaper as an Optical Sensing Platform. **ACS Nano**, v. 9, n. 7, p. 7296–7305, 2015.
- ROUSSEEUW, P. J. Silhouettes: A graphical aid to the interpretation and validation of cluster analysis. **Journal of Computational and Applied Mathematics**, v. 20, p. 53–65, 1987.
- TCHOUNWOU, P. B. et al. Heavy Metals Toxicity and the Environment. **Molecular, Clinical and Environmental Toxicology**, v. 101, p. 133–164, 2012.
- TEODORO, K. B. R. et al. Cellulose Whiskers Influence the Morphology and Antibacterial Properties of Silver Nanoparticles Composites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 18, n. 7, p. 1–8, 2018.
- TEODORO, K. B. R. et al. Conductive electrospun nanofibers containing cellulose nanowhiskers and reduced graphene oxide for the electrochemical detection of mercury(II). **Carbohydrate Polymers**, v. 207, p. 747–754, 2019a.
- TEODORO, K. B. R. et al. Ternary nanocomposites based on cellulose nanowhiskers, silver nanoparticles and electrospun nanofibers: Use in an electronic tongue for heavy metal detection. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 290, p. 387–395, 2019b.
- TERRA, I. A. A. et al. Optically active electrospun nanofibers for heavy metals sensing. p. 1–17, 2017.