

ISSN 2175-8395

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO

ANAIS DO VI WORKSHOP – 2012

Maria Alice Martins
Morsyleide de Freitas Rosa
Men de Sá Moreira de Souza Filho
Nicodemus Moreira dos Santos Junior
Odílio Benedito Garrido de Assis
Caue Ribeiro
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Editores

Fortaleza, CE
2012

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

Rua XV de Novembro, 1452,
CEP 13560-970 – São Carlos, SP
Fone: (16) 2107-2800
Fax: (16) 2107-2902
<http://www.cnpdia.embrapa.br>
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Embrapa Agroindústria Tropical

Rua Dra. Sara Mesquita, 2270,
CEP 60511-110 – Fortaleza, CE
Fone: (85) 3391-7100
Fax: (85) 3391-7109
<http://www.cnpat.embrapa.br>
E-mail: sac@cnpat.embrapa.br

Comitê de Publicações da Embrapa Instrumentação

Presidente: João de Mendonça Naime
Membros: Débora Marcondes Bastos Pereira
Milori, Washington Luiz de Barros Melo, Sandra
Protter Gouvêa, Valéria de Fátima Cardoso.
Membro suplente: Paulo Sérgio de Paula
Herrmann Júnior

Comitê de Publicações da Embrapa Agroindústria Tropical

Presidente: Antonio Teixeira Cavalcanti Júnior
Secretário-Executivo: Marcos Antonio Nakayama
Membros: Diva Correia, Marlon Vagner Valentim
Martins, Arthur Cláudio Rodrigues de Souza, Ana
Cristina Portugal Pinto de Carvalho, Adriano
Lincoln Albuquerque Mattos e Carlos Farley
Herbster Moura

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto

Capa: Mônica Ferreira Laurito, Pedro Hernandes Campaner

Imagens da capa:

Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus Loures
Mourão, Viviane Soares

Imagem de MEV de Eletrodeposição de cobre – Luiza Maria da Silva Nunes, Viviane Soares

Imagem de MEV de Colmo do sorgo – Fabricio Heitor Martelli, Bianca Lovezutti Gomes,
Viviane Soares

Imagem de MEV-FEG de HPMC com nanopartícula de quitosana – Marcos Vinicius Lorevice,
Márcia Regina de Moura Aouada, Viviane Soares

Imagem de MEV-FEG de Vanadato de sódio – Waldir Avansi Junior

Imagem de MEV de Fibra de pupunha – Maria Alice Martins, Viviane Soares

1ª edição

1ª impressão (2012): tiragem 300

Todos os direitos reservados.

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui
violação dos direitos autorais (Lei nº. 9.610).

CIP-Brasil. Catalogação na publicação.

Embrapa Instrumentação

Anais do VI Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio 2012 – São
Carlos: Embrapa Instrumentação; Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2012.

Irregular

ISSN: 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Rosa, Morsyleide de
Freitas. III. Souza Filho, Men de Sá Moreira de. IV. Santos Junior, Nicodemos Moreira
dos. V. Assis, Odílio Benedito Garrido de. VI. Ribeiro, Caue. VII. Mattoso, Luiz
Henrique Capparelli. VIII. Embrapa Instrumentação. IX. Embrapa Agroindústria
Tropical.



FUNCIÓNZALIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE VÍTREA, POR PLASMA FRIO, PARA IMOBILIZAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EMPREGADOS NA CONFECÇÃO DE BIOSSENSORES

Odílio B.G. Assis¹ e Leonardo G. Paterno²

(1) Embrapa Instrumentação – São Carlos, SP; (2) Depto de Química, UNB – Brasília, DF
odilio.assis@gmail.com

Projeto Componente: PC2

Plano de Ação: 4

Resumo

Superfícies planas de vidro comercial, de composição básica soda-lime-silicato, foram tratadas em ambiente de plasma frio de O₂ e SiCl₄ com o objetivo de inserir grupos funcionais reativos apropriados à imobilização covalente de compostos orgânicos. As superfícies tratadas foram separadamente avaliadas na imobilização da enzima peroxidase e do polissacarídeo quitosana. Cada estágio do tratamento foi acompanhado por espectroscopia de fotoelétrons (XPS) identificando a variação dos principais elementos na superfície vítrea. Os resultados são de interesse para a confecção de biossensores e reatores de catálise, ou sensores de metais pesados e bactérias tendo o vidro como suporte sólido, ou uso com base de interdigitados em sistema de *Lingua eletrônica*.

Palavras-chave: Plasma frio, funcionalização, superfície vítrea, imobilização de compostos orgânicos.

Publicações relacionadas

ASSIS, O.B.G., PATERNO, L.G. Funcionalização de superfícies vítreas por plasma de SiCl₄ para a retenção de compostos orgânicos. *Cerâmica*, 57[334]: 422-427, 2011.

Introdução

Funcionalização pode ser definida como o tratamento químico ou mecânico, que introduz grupos funcionais em uma superfície facilitando subsequentes interações, imobilizações ou ligações com compostos ou materiais de interesse. A funcionalização de superfícies tem sido objeto de contínuas pesquisas e diversos métodos têm sido propostos com o objetivo de alterar propriedades as propriedades superficiais para fins variados. Em uma funcionalização ideal as reações devem ocorrer de forma controlada e somente na superfície, sem alterações na matriz ou estrutura interna do

material. A profundidade da camada afetada depende da intensidade e das condições das reações. Os métodos mais comumente empregados para a funcionalização de superfícies vítreas são aqueles baseados em reações alternadas em meios ácidos aquecidos e em peróxido de hidrogênio conhecidos como “técnica piranha” [1].

A técnica de plasma frio permite um melhor controle das reações superficiais. No plasma frio estabelece-se um ambiente reativo no qual uma mistura de elétrons, partículas carregadas associadas a átomos e moléculas no estado neutro além de radiação ultravioleta estão presentes. A funcionalização de superfícies vítreas por plasma frio para elevar sua compatibilidade com agentes

orgânicos tem sido ainda pouco explorada, embora resultados indiquem a eficiência do processo [2,3]. Neste trabalho, lâminas planas de vidro foram funcionalizadas em plasma de SiCl_4 e as alterações químicas superficiais e sua biocompatibilidade avaliadas com respeito à imobilização do polissacarídeo quitosana e da enzima peroxidase.

Materiais e métodos

Lâminas de vidro comercial (Med Glass - 24 mm x 60 mm e espessura 1 mm) foram empregadas como substrato. Usou-se um reator convencional de placas paralelas (Technics) na frequência de 13,56 MHz a um vácuo inicial <10 mTorr. O reator foi preenchido com O_2 e plasma gerado a baixa pressão (100 mTorr) por 5 min para remoção de orgânicos. Após nova evacuação, SiCl_4 foi admitido na câmara e novo plasma gerado a 100 W. Após a ação do plasma as amostras foram mantidas na câmara e subsequentes reações foram conduzidas pela inserção de compostos gasosos sobre fluxo controlado. A sequência de funcionalização pode ser descrita como: tratamento por plasma de SiCl_4 (4 min) seguido de reação com EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético), $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$ e posterior reação com cloreto oxálico ($\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$) (1 h). Espectroscopia de fotoelétrons (XPS) foi empregada para avaliar alterações na composição em cada etapa da funcionalização. Quitosana (média massa molar) e a enzima peroxidase (HRP, E.C. 1.11.1.7), foram os compostos orgânicos separadamente imobilizados.

Resultados e discussão

A limpeza dessa superfície pela ação de plasma se dá fundamentalmente por dois mecanismos concomitantes: (i) a ação da radiação UV gerada no ambiente que é efetiva no rompimento de um grande número de ligações orgânicas como C-H, C-C, C=C, C-O e C-N [4] e, (ii) a simultânea formação de plasma de O_2 . Esta dissociação gera um ambiente altamente reativo nos quais espécies como O^{2+} , O^{2-} , O^3 , O , O^+ , O^- e elétrons livres que são bombardeados sobre a superfície. Essas espécies interagem preferencialmente com as moléculas de H_2O , CO , CO_2 e demais hidrocarbonetos de baixa massa molar volatilizando-os e sendo removidos via exaustão por geração de vácuo. A superfície assim tratada apresenta alta densidade de grupos silanóis disponíveis para subsequente funcionalização. Esta acontece pela aplicação de plasma de SiCl_4 que gera interações com funcionalidades do tipo SiCl_x . A interação com a superfície do vidro gera

preferencialmente a formação de pares Si-O pela perda de um átomo de Cl e remoção de um átomo de H. A grande afinidade entre o Cl e o H leva a formação de gás HCl que é posteriormente removido da câmara (Fig. 1).

As ligações O-SiCl₃ predominam na superfície vítrea após o ciclo. As ligações SiCl são relativamente fracas [5] possibilitando reações sucessivas no estado gasoso com EDTA e em seguida com cloreto oxálico. Essa sequência de reações forma um prolongamento molecular (Fig. 1) entre a superfície vítrea e as moléculas a serem imobilizadas.

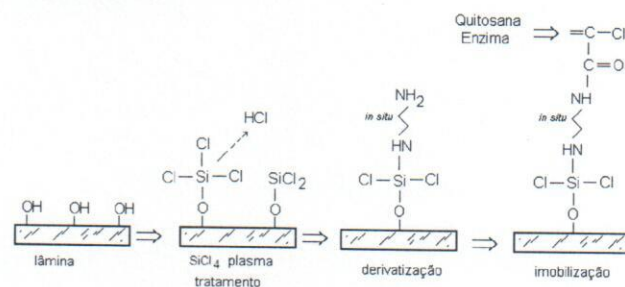


Figura 1: Sequência esquemática de prováveis entre a superfície vítrea e posterior derivatização.

Os radicais com presença de átomos de silício induzem ligações covalentes com átomos não metálicos através de hibridização sp^3 . A configuração seguinte permite a formação de uma malha estável através de ligações de NH/NH₂, de alto número de coordenação. Com a presença de vapor de cloreto oxálico, tem-se a formação de um grupo carbonila ligado à terminação =C-Cl que é altamente reativo proporcionando ligações estáveis com hidroxilas ou com demais grupos orgânicos polares. Os espectros de análise, seja o da peroxidase imobilizada (Fig. 2c) como o da quitosana (Fig. 2d), são basicamente similares em relação aos elementos varridos em função e suas composições ricas em hidrogênio, nitrogênio, carbono e oxigênio. A presença do sinal N 1s (ao redor de 450 eV) e a intensificação do pico correspondente ao carbono C 1s em 300 eV, correspondem respectivamente aos átomos C e N ligados aos grupos amino R-NH₂ resultantes da derivatização com o cloreto oxálico (Figs. 2c e 2d). O pico N 1s é característico da energia de ligação de espécies de nitrogênio protonadas [6] o que evidencia que tanto a enzima como a quitosana são quimicamente absorvidas na superfície funcionalizada, ou seja, há a ocorrência de transferência iônica entre componentes.

Pela Tabela I observamos um gradual aumento do teor de carbono (1s + 2s), com proporcional redução do sinal do Si (1s + 2p), conforme o processo de derivatização avança ou reações e imobilização vão

ocorrendo. Esta alteração é esperada e confirma o sucesso das alterações químicas de funcionalização e das imobilizações finais.

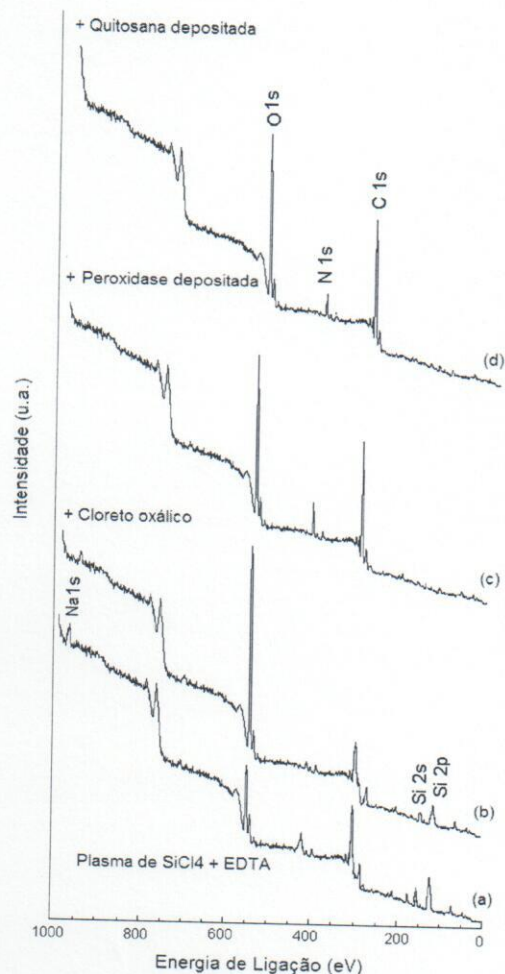


Figura 2 - Espectro de XPS para a cada etapa da derivatização e com compostos orgânicos imobilizados. (a) superfície após ação de plasma e reação com EDTA; (b) superfície após subsequente admissão de $C_2O_2Cl_2$; (c) elementos após fixação de enzima peroxidase e (d) superfície com fixação do polissacarídeo quitosana.

Tabela 1. Concentração atômica relativa (%), segundo dados obtidos por análise de XPS.

Material	Elementos (%)					
	Na	C*	Cl	N	O	Si**
Vidro	8,6	2,2	4,6	2,3	52,9	30,3
Plasma SiCl ₄	12,1	8,1	9,2	2,9	35,2	32,5
Reação 1 ($C_{10}H_{16}O_2N_2$)	11,9	19,2	9,5	2,3	27,4	29,7
Reação 2 ($C_2O_2Cl_2$)	8,2	8,2	4,3	1,3	67,7	10,3
Peroxidase imobilizada	0,7	21,7	1,5	5,2	67,1	4,1
Quitosana imobilizada	0,6	28,6	0,6	8,6	58,9	2,7

* (C 1s + C 2s); ** (Si 1s + Si 2p)

Conclusões

A técnica de plasma frio, fazendo uso de ambiente de O_2 e $SiCl_4$, pode ser adequadamente aplicada para a funcionalização de materiais vítreos. Nos experimentos realizados sobre superfície vítrea as alterações químicas se mostraram altamente reativas permitindo uma interação continuada com entrecruzantes. A derivatização fazendo uso de ácido etilenodiamino tetra-acético e cloreto oxálico em estado gasoso mostrou-se adequada na formação de grupos funcionais apropriados à imobilização de agentes orgânicos. As análises conduzidas por XPS confirmam as alterações químicas em cada etapa do tratamento, indicando a formação final de uma superfície orgânica com efetiva imobilização dos compostos avaliados (enzima peroxidase e quitosana).

Esses compostos imobilizados são de interesse para a interação com compostos metálicos e orgânicos em meio aquoso, assim como bactérias, devendo ser avaliados em sistema sensor do tipo língua eletrônica.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP e à Embrapa por recursos recebidos e ao Centro de Manufatura por Plasma da Universidade de Wisconsin (USA), onde este experimento e análises foram realizados.

Referências

1. W. Kern *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology*, W. Kern Ed. Noyes Publications, New Jersey, 1993, p.3-57.
2. O.B.G Assis; L.G. Paterno *Mater. Sci. Forum* 498, 2005, 594-599.
3. B.J. Larson; J.M. Helgren; S.O. Manolache; A.Y. Lau; M.G. Lagally; F.S. Denes *Biosen. Bioelect.* 2005, 21, 796-801.
4. L.M. Kenison; M.L. Gardner; C.E. Doering in *Proceedings of the 3rd Electronics Component Conference*, New Orleans, USA, 1984, 233-238.
5. F. Denes; Z.Q. Hua; C.E.C.A Hop; R.A. Young *J. Applied Polym. Sci.* 1996, 61, 875-884.
6. R. Ganapathy; M. Sarmadi; F. Denes *Biomater. Sci. Polymer Edn.* 1998, 9,389-401.