

ESTUDO DO POTENCIAL INOVADOR NANOCARREADOR CONTENDO FLUORÓFORO INORGÂNICO PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

**EDUARDO FELIPE DETOGNI DO REIS^{1,2*}, MARTINHO MACHADO JUNIOR^{2,3},
EDMILSON JOSÉ KLEINERT^{2,4}, PAULO RIBEIRO⁵, MARIELA NOLASCO⁶,
GISELE LOURO PERES^{2,7}**

1 Introdução

O Azul Egípcio (EBlue), cujo principal constituinte cristalino é a cuprorivaíta ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$), destaca-se por suas propriedades ópticas (COIMBRA *et al.*, 2023; SMITH *et al.*, 2014). sendo promissor para sistemas nanoestruturados em aplicações ópticas e biomédicas (COIMBRA *et al.*, 2023; SELVAGGIO *et al.*, 2020). Neste trabalho, o EBlue é empregado como fluoróforo inorgânico e componente opticamente ativo do sistema desenvolvido.

A incorporação do EBlue em matrizes poliméricas requer o controle de sua dispersão e estabilidade. Nesse contexto, a carboximetilcelulose (CMC) apresenta potencial como matriz biopolimérica por ser hidrossolúvel e capaz de formar filmes. Além de atuar como suporte estrutural, a CMC pode favorecer a organização das partículas de cuprorivaíta e contribuir para sua estabilização por meio de interações entre os grupos funcionais do polímero e a superfície do pigmento (COIMBRA *et al.*, 2025).

Os Solventes Eutéticos Profundos (DES) constituem uma alternativa para o desenvolvimento desses sistemas devido à possibilidade de ajuste de suas propriedades pela combinação de diferentes componentes, além da baixa volatilidade e das propriedades de solvatação moduláveis (ABBOTT *et al.*, 2014). Entre esses sistemas, o cloreto de colina (ChCl) e a ureia (U), apresentam uma rede de interações intermoleculares que pode influenciar as propriedades físico-químicas do meio e, consequentemente, a dispersão e estabilização da fase inorgânica.

1 Acadêmico de Engenharia Química, Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus Laranjeiras do Sul-PR, contato: ereis2591@gmail.com

2 Grupo de Pesquisa em Química Tecnológica Ambiental (GPQTA)

3 Doutor em Engenharia Química, Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus Laranjeiras do Sul-PR,

4 Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus Laranjeiras do Sul-PR,

5 Doutor em Ciências e Agregado em Química, Universidade de Aveiro (UA), Campus Universitário de Santiago, Aveiro, Portugal,

6 Doutora em Química, Universidade de Aveiro (UA), Campus Universitário de Santiago, Aveiro, Portugal,

7 Doutora em Físico-Química, Universidade Federal da Fronteira Sul, **Orientadora.**

Dessa forma, a associação entre EBlue, CMC e DES constitui uma estratégia para o desenvolvimento de sistemas biopoliméricos contendo um fluoróforo inorgânico luminescente, visando à obtenção de materiais com propriedades físico-químicas e ópticas adequadas para aplicações tecnológicas.

2 Objetivos

Desenvolver um sistema biopolimérico contendo Azul Egípcio (EBlue) esfoliado como fluoróforo inorgânico, empregando Solvente Eutético Profundo (DES) como meio de interação entre o material inorgânico e a matriz de carboximetilcelulose (CMC), visando à obtenção de filmes com propriedades físico-químicas e ópticas adequadas de interesse tecnológico.

3 Metodologia

Foram utilizados Azul Egípcio (EBlue), água destilada, carboximetilcelulose (CMC), cloreto de colina (ChCl) e ureia (U). O EBlue foi empregado como fluoróforo inorgânico e submetido à esfoliação em meio aquoso. Para isso, o pigmento foi disperso em água destilada e mantido sob agitação constante em sistema de refluxo a 80 °C por 15 dias. Após o período de esfoliação, a suspensão foi mantida em repouso para sedimentação, sendo a fração residual removida por filtração a vácuo com membrana de 0,8 µm. O material esfoliado foi seco à temperatura ambiente e utilizado nas etapas posteriores.

Foram preparadas soluções de CMC que permaneceram sob agitação vigorosa por 48 h. As soluções foram submetidas a tratamento ultrassônico a 40%, visando à redução de agregados e à melhor dispersão das cadeias poliméricas, favorecendo a incorporação do EBlue.

O solvente eutético profundo ChCl:U foi preparado na proporção molar de 1:2. Os sistemas contendo EBlue esfoliado, CMC e DES foram empregados na preparação dos filmes pelo método de solvent casting, com adição de ácido orgânico diluído para promover a reticulação térmica e glicerina como plastificante.

A caracterização preliminar dos sistemas foi realizada por medidas de pH e condutividade elétrica. As demais técnicas previstas para a caracterização dos materiais incluem espectroscopia UV-Vis e FTIR, além da determinação do tamanho hidrodinâmico por DLS e do potencial zeta (PZ).

4 Resultados e Discussão

Os ensaios de esfoliação do EBlue apresentaram rendimento entre 47,2% nos testes iniciais e 82,52% após a otimização das condições experimentais. Observou-se que o período de sedimentação e o controle da remoção da fração residual influenciaram a recuperação do material esfoliado. Após separação e secagem, o material obtido foi empregado nas etapas subsequentes de preparação dos sistemas contendo CMC e ChCl:U.

As propriedades físico-químicas dos sistemas avaliados são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas dos sistemas contendo CMC, EBlue esfoliado e DES.

	DES (ChCl:U)	CMC + EBlue (sem tratamento ultrassônico)	CMC (40%) + EBlue	CMC (40%) + EBlue + DES
pH	7,0	7,92	7,03	5,28
Potencial Zeta (PZ)	-	-97,4 mV	-55,4 mV	-119,0 mV
Condutividade	26,14 mS/cm	2,46 μ S/cm	2,15 mS/cm	111,7 mS/cm

A análise dos dados evidencia que a composição e o tratamento empregado na preparação dos sistemas influenciaram significativamente suas propriedades físico-químicas. O DES apresentou pH aparente de 7,00 e condutividade de 26,14 mS/cm, enquanto os sistemas contendo CMC e EBlue apresentaram diferentes comportamentos de acordo com a aplicação do tratamento ultrassônico e a incorporação do DES.

Na formulação contendo CMC e EBlue sem tratamento ultrassônico, observou-se pH de 7,92, PZ de -97,4 mV e baixa condutividade, de 2,46 μ S/cm. Após o tratamento ultrassônico da CMC a 40%, o pH foi reduzido para 7,03 e o PZ apresentou menor módulo, passando para -55,4 mV, enquanto a condutividade aumentou para 2,15 mS/cm. Essas alterações indicam que o tratamento ultrassônico modificou o ambiente físico-químico da dispersão, possivelmente em decorrência da reorganização e desagregação da matriz polimérica, favorecendo a exposição e a mobilidade de espécies carregadas.

A incorporação do DES promoveu alterações ainda mais expressivas. O sistema CMC/EBlue/DES apresentou pH de 5,28, condutividade de 111,7 mS/cm e PZ de -119,0 mV. A redução do pH acompanhada pelo aumento do módulo do potencial zeta demonstra que a carga interfacial não pode ser relacionada exclusivamente ao pH. Embora a protonação e desprotonação dos grupos funcionais da CMC possam contribuir para o caráter superficial do sistema, a elevada condutividade observada após a incorporação do DES evidencia uma forte

alteração do ambiente iônico. A natureza iônica do DES e as interações entre o sistema formado podem contribuir conjuntamente para a reorganização da interface e para o comportamento observado.

Os valores negativos de PZ obtidos para os sistemas contendo CMC e EBlue indicam caráter superficial predominantemente negativo. O valor de $-119,0$ mV observado na presença do DES corresponde ao maior módulo entre as condições avaliadas, indicando importante contribuição das interações eletrostáticas para a estabilidade da dispersão. Entretanto, devido à influência da composição e da força iônica do meio sobre o PZ, esse resultado deve ser interpretado conjuntamente com os valores de condutividade e pH, não sendo possível atribuir o aumento do módulo do PZ exclusivamente a um único fator.

De modo geral, os resultados da Tabela 1 indicam que tanto o tratamento ultrassônico da CMC quanto a incorporação do DES modificam significativamente o ambiente físico-químico do sistema EBlue/CMC. Ou seja, o ultrassom alterou o pH, a condutividade e o PZ, enquanto a presença do DES promoveu uma alteração ainda mais pronunciada, particularmente na condutividade e no PZ. Esses resultados indicam que a composição e as condições de processamento são determinantes para as características interfaciais do sistema desenvolvido.

A análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para avaliar as características vibracionais da CMC, do EBlue e do sistema CMC/EBlue. O espectro da CMC apresentou uma banda larga na região de aproximadamente 3400 cm^{-1} , associada às vibrações de grupos hidroxila e às ligações de hidrogênio presentes na matriz polimérica. O EBlue apresentou um perfil espectral distinto, com bandas predominantes na região de menores números de onda, características de sua estrutura inorgânica. A caracterização por FTIR dos sistemas submetidos ao tratamento ultrassônico e contendo o DES não pôde ser concluída nesta etapa, em razão de uma falha técnica no equipamento ocorrida durante a realização das análises. Esses ensaios serão realizados posteriormente, permitindo complementar a avaliação das possíveis interações entre a CMC, o EBlue esfoliado e o ChCl:U.

5 Conclusão

Os resultados demonstraram a viabilidade da obtenção de EBlue esfoliado, com rendimento de 82,52% após a otimização das condições experimentais. A incorporação do EBlue à CMC, associada ao tratamento ultrassônico e ao DES, promoveu alterações nas propriedades físico-químicas dos sistemas, evidenciadas por pH, condutividade e potencial

zeta. O FTIR foi consistente com a incorporação do EBlue à matriz, enquanto os ensaios de formação dos filmes demonstraram a obtenção de membranas sólidas e maleáveis. Os resultados preliminares indicam o potencial do sistema CMC/EBlue/DES para o desenvolvimento de materiais biopoliméricos funcionais, cuja caracterização complementar permitirá aprofundar a avaliação de suas propriedades.

Referências Bibliográficas

COIMBRA, Mariana Matos. *et al.* Shedding Light on Cuprorivaite, the Egyptian Blue Pigment: Joining Neutrons and Photons for a Computational Spectroscopy Study. **Crystal Growth & Design**, v. 23, n. 7, p. 4961-4969, 2023.

SMITH, Emma L.; ABBOTT, Andrew P.; RYDER, Karl S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 21, p. 11060-11082, 2014.

SELVAGGIO, Gianni *et al.* Exfoliated near infrared fluorescent silicate nanosheets for (bio)photonics. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 1495, 2020.

ALMEIDA, Mariana Matos Coimbra. de. **Desenvolvimento de Materiais Sustentáveis para Aplicação em Concentradores Solares Luminescentes**. 2022. 120 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2022.

Palavras-chave: Azul egípcio; fluoróforo inorgânico; solventes eutéticos profundos; nanocarreador.

Nº de Registro no sistema Prisma: PES-2025-0427

Financiamento

