



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA E
INDUSTRIAL



ANNA PAULA LINS DOS ANJOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE NANOFIBRAS DE POLICAPROLACTONA E
DERIVADO DE FLUORENO PARA UTILIZAÇÃO COMO SENSOR ÓPTICO
FLUORESCENTE NA DETECÇÃO DE EXPLOSIVOS NITROAROMÁTICOS**

Maceió, AL

2021

ANNA PAULA LINS DOS ANJOS SANTOS

DESENVOLVIMENTO DE NANOFIBRAS DE POLICAPROLACTONA E DERIVADO
DE FLUORENO PARA UTILIZAÇÃO COMO SENSOR ÓPTICO FLUORESCENTE
NA DETECÇÃO DE EXPLOSIVOS NITROAROMÁTICOS

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)
apresentado ao Instituto de Química e
Biotecnologia da Universidade Federal de
Alagoas, como requisito parcial para
obtenção do grau de bacharel em Química
Tecnológica e Industrial.

Orientadora: Adriana Santos Ribeiro.

Maceió, AL

2021

Catlogação na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

S237d Santos, Anna Paula Lins dos Anjos.

Desenvolvimento de nanofibras de policaprolactona e derivado de fluoreno para utilização como sensor óptico fluorescente na detecção de explosivos nitroaromáticos / Anna Paula Lins dos Anjos Santos. – 2021.
74 f. : il., figs e tabs. color.

Orientadora: Adriana Santos Ribeiro.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Química Tecnológica e Industrial) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2021.

Bibliografia: f. 71-74.

1. Polímeros. 2. Fluorescência. 3. Eletrofição. I. Título.

CDU: 66

FOLHA DE APROVAÇÃO

ANNA PAULA LINS DOS ANJOS SANTOS

DESENVOLVIMENTO DE NANOFIBRAS DE POLICAPROLACTONA E DERIVADO
DE FLUORENO PARA UTILIZAÇÃO COMO SENSOR ÓPTICO FLUORESCENTE
NA DETECÇÃO DE EXPLOSIVOS NITROAROMÁTICOS

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Instituto de Química e
Biotecnologia da Universidade Federal de
Alagoas, como parte dos requisitos para
obtenção do grau de bacharel em Química
Tecnológica e Industrial.

Banca Examinadora:



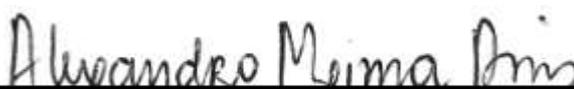
Prof.^a Dr.^a Adriana Santos Ribeiro (IQB/UFAL)

(Orientadora)



Prof.^o Dr.^o Júlio Cosme Santos da Silva (IQB/UFAL)

(Examinador Interno)



Mestre Alexandre Manguiera Lima de Assis (Perito Criminal Federal)

(Examinador Externo)

AGRADECIMENTOS

A Deus, que sempre caminhou comigo, sou eternamente grata por todas as bênçãos que já recebi e por todos os dias de luta que me proporcionaram tanto crescimento.

Aos meus pais, Rejane e Paulo, que sempre fizeram de tudo pelos meus estudos e vibraram com cada pequena e grande vitória, obrigada por tudo! Amo demais vocês!

A toda minha família, por todo amor, carinho e apoio, em especial a minhas avós Rosa e Carminha, meus avôs Benedito e João e minhas irmãs Carol e Poly.

A minha orientadora prof. Dra. Adriana Santos Ribeiro por cada ensinamento e conhecimento repassado, por cada ideia, apoio e dedicação. E também a prof. Dra. Ana Júlia Cavalcante da Silva, que me concedeu a primeira oportunidade de ingressar na iniciação científica, sou muito grata por ter tido duas excelentes orientadoras, vocês são fonte de inspiração para mim.

Aos meus amigos da UFAL, que tornaram o dia a dia muito mais leve e foram essenciais durante esses anos, do grupo quigostosxs e grupo Mendeleev: Laís, Pedro, Mariana, Maysa, Lavínia, Thiago, Letícia, Tauane, Iago, Dave, Gabriela e Glenn. E também aos amigos da atlética Polaris e do Voleibol da Ufal.

Ao meu namorado, João Marcelo, que chegou quase no fim da minha graduação, mas se tornou indispensável por todo apoio, compreensão e reciprocidade. E a minhas amigas do colégio, Luísa e Manu, obrigada por estarem sempre ao meu lado.

Aos colegas de laboratório do grupo LPCelf e do grupo do TecNano, Gerard (em especial pelo suporte com as análises dos explosivos da POAL), Edu, Juliana, professora Lígia, Carol, Amanda, Luís, Jorge e Fred.

A Ana Ribeiro pelas análises no fluorímetro.

Ao professor Jonhatan, professor Demetrius e Jennifer pelas análises de FTIR, TG e DSC.

A UFAL e a CNPQ pelas bolsas de iniciação científica concedidas.

Aos professores e técnicos do Instituto de Química e Biotecnologia.

RESUMO

As nanofibras poliméricas produzidas por eletrofiação são consideradas promissoras, vantajosas e versáteis para atuarem como sensores portáteis na detecção de várias espécies químicas. Neste trabalho, nanofibras poliméricas fluorescentes foram preparadas pela técnica de eletrofiação utilizando a policaprolactona (PCL) como matriz polimérica e o 2,2'-(9,9-dioctil-9Hfluoreno-2,7-diil)bistiofeno (FBT) como fluoróforo. Os materiais obtidos foram caracterizados a partir das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de fluorescência (FL), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análises qualitativas de extinção da fluorescência (*quenching*) frente a compostos explosivos de interesse forense, dentre eles o explosivo nitroaromático TNT. A membrana formada pelo compósito PCL / FBT apresentou homogeneidade, ausência de defeitos visuais e emissão de luz azul ciano uniforme por todo material, o que sugere a homogênea distribuição do fluoróforo no polímero matriz. Nas análises de MEV, observou-se ausência de defeitos estruturais e diâmetro médio das fibras de 1046 ± 400 nm, quando aplicada a tensão de 17 kV no processamento. Os espectros de fluorescência registraram que o material apresenta propriedades fluorescentes com emissão em $\lambda = 528$ nm, quando excitada em 400 nm. A partir das análises de FTIR e DSC, verificou-se que a adição de FBT não alterou significativamente as características estruturais das membranas, que apresentaram propriedades similares às das nanofibras de PCL. No caso da análises termogravimétrica, foi observado que o compósito PCL / FBT apresentou um processo de degradação em duas etapas. Em relação a aplicação como sensor óptico fluorescente, a membrana foi submetida a testes frente a 5 compostos (TNT, HMX, PETN, emulsão e estopim), que foram gentilmente cedidos pelo laboratório da Perícia Oficial de Alagoas (POAL). A nanofibra exibiu o mecanismo de *quenching* após alguns minutos do contato com o TNT, que foi visível a olho nu com o auxílio de lâmpada de luz UV portátil ($\lambda = 365$ nm), resultando em uma redução na fluorescência 32,74 % após 12 minutos e de 51,74 % após 32 minutos, para $\lambda = 492$ nm. Portanto, aponta-se o compósito de PCL / FBT como um material promissor para ser utilizado como sensor óptico fluorescente portátil pela facilidade no processamento por eletrofiação e pelos resultados de *quenching* alcançados.

Palavras-chave: Polímeros. Eletrofiação. Fluorescência.

ABSTRACT

Polymer nanofibers produced by electrospinning are considered promising, advantageous and versatile for application as portable sensors in the detection of various chemical species. In this work, fluorescent polymer nanofibers were prepared by the electrospinning technique using polycaprolactone (PCL) as a polymer matrix and 2,2'-(9,9-dioctyl-9Hfluorene-2,7-diyl)bisthiophene (FBT) as fluorophore. The so-obtained materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM), fluorescence spectroscopy (FL), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and qualitative analysis of fluorescence extinction (quenching) towards explosive compounds of forensic interest, among them the nitroaromatic explosive TNT. The membrane formed by the PCL / FBT composite was homogeneous, with absence of visual defects and presented a uniform cyan blue light emission throughout the material, which suggests the homogeneous distribution of fluorophore into the polymer matrix. In the SEM analysis, there was an absence of structural defects and an average fiber diameter of 1046 ± 400 nm, when the 17 kV voltage was applied in the processing. The fluorescence spectra recorded that the material has fluorescent properties with emission at $\lambda = 528$ nm, when excited at 400 nm. From the FTIR and DSC analysis, it was found that the addition of FBT did not significantly alter the structural characteristics of the membranes, which showed properties, similar to those of neat PCL nanofibers. In the case of thermogravimetric analysis, it was observed that the PCL / FBT composite presented a degradation process in two stages. Regarding the application as a fluorescent optical sensor, the membrane was subjected to tests against 5 compounds (TNT, HMX, PETN, emulsion and an initiator), which were kindly provided by the laboratory of the Official Examination of Alagoas (POAL). The nanofiber exhibited the quenching mechanism after a few minutes of contact with TNT, which was visible to the naked eye with the aid of a portable UV lamp ($\lambda = 365$ nm), resulting in a 32.74 % reduction in fluorescence after 12 minutes and 51.74% after 32 minutes, to $\lambda = 492$ nm. Therefore, the PCL / FBT composite is pointed out as a promising material to be used as a portable fluorescent optical sensor due to its ease of electrospinning and the achieved quenching results.

Keywords: Polymers. Electrospinning. Fluorescence.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Classificação dos polímeros em relação à resistência à deformação sob a ação de esforços mecânicos.....	19
Figura 2 - 5 principais processos de fiação.	22
Figura 3 - Configuração básica para o processo de eletrofiação.....	24
Figura 4 - Etapas gerais do processo de eletrofiação.	25
Figura 5 - Estrutura química do policaprolactona (PCL).....	32
Figura 6 - Diagrama parcial de níveis de energia para um sistema luminescente....	37
Figura 7 - Estrutura química do FBT.	38
Figura 8 - Comparação entre os mecanismos <i>turn-off (quenching)</i> e <i>turn-on (unquenching)</i> , a forma da cadeia polimérica e o aumento da sensibilidade.	40
Figura 9 - Mecanismo do PET (transferência de elétrons fotoinduzida) para as nanofibras desenvolvidas por Wang <i>et al.</i> (2012).	44
Figura 10 - Membrana de PCL / FBT.	52
Figura 11 - Membranas de PCL, à esquerda, e de PCL / FBT, à direita, sob luz UV ($\lambda = 365$ nm).....	56
Figura 12 - Espectros de emissão das membranas de a) PCL e b) PCL / FBT e suas fotoluminescências quando expostos a luz UV em $\lambda = 365$ nm.	57
Figura 13 - Espectro de FTIR para o fluoróforo FBT em pó.	58
Figura 14 - Espectro de FTIR para a membrana de PCL / FBT.	59
Figura 15 - Espectro de FTIR para o FBT sólido, membrana de PCL e membrana de PCL / FBT.....	60
Figura 16 - Termograma TGA da membrana de PCL / FBT.....	61
Figura 17 - Curvas de DSC da membrana de PCL / FBT.....	62
Figura 18 - Espectros de emissão para as membranas.	66
Figura 19 - Espectros de emissão do <i>quenching</i> de fluorescência para a nanofibra de PCL / FBT após a exposição ao TNT, com tempo total igual a 5 h e 55 minutos.	67
Figura 20 - Membranas de PCL / FBT antes e depois do contato com TNT sob luz ambiente (à esquerda) e sob luz UV (à direita).	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo de parâmetros utilizados para a eletrofiação do PCL.	34
Tabela 2 - Alguns dos principais explosivos utilizados atualmente.	42
Tabela 3 - Parâmetros de solução selecionados.	46
Tabela 4 - Parâmetros de processamento e ambientais selecionados.	47
Tabela 5 - Tempo após a exposição ao TNT e respectiva redução da intensidade de emissão da membrana de PCL / FBT.	68

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Resumo dos efeitos dos parâmetros de solução na formação das fibras.	28
Quadro 2 - Resumo dos efeitos dos parâmetros de processamento na formação das nanofibras.....	31
Quadro 3 - Resumo dos efeitos dos parâmetros ambientais na formação das nanofibras.....	32
Quadro 4 - Micrografias das nanofibras de PCL / FBT.....	53
Quadro 5 - Micrografias e histograma de distribuição do diâmetro médio das fibras presentes nas mantas de 10% PCL / 2% FBT em Clorofórmio/ Metanol (4:1).....	54
Quadro 6 – Resultado dos testes de <i>quenching</i> para as membranas de PCL / FBT.	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2,4-DNT	2,4-dinitrotolueno
Atm	Atmosfera
CAc	Acetato de celulose
CH₃OH	Metanol
CHCl₃	Clorofórmio
cP	Centipoise
DA	Diacetileno
DMF	N, N-dimetilformamida
DNP	2,4-Dinitrofenol (DNP)
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DTG	1º derivada da curva de TG
eV	Elétron Volts
FBT	2,2'-(9,9-dioctil-9Hfluoreno-2,7-diil)bistiofeno
FL	Espectroscopia de fluorescência
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
GC / ECD	Cromatografia gasosa com detecção de captura de elétrons
HMX	Ciclotetrametileno-tetranitramina
HOMO	Orbital molecular de maior energia ocupado (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
IMS	Espectrometria de troca iônica
IFAL	Instituto Federal de Alagoas
kV	Quilovolts
LPCEIF/UFAL	Laboratório de polímeros condutores eletrocromicos e fluorescentes
LUMO	Orbital molecular de menor energia desocupado (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Mw	Massa molar
N&N	Nanociência e a nanotecnologia
nm	Nanômetro

PS	Poliestireno
PA	Ácido Pícrico
PA-6	Policaprolactama
PA-6,6	Poli(hexametileno-adipamida)
PAN	Poliacrilonitrila
PAni	Polianilina
PCL	Policaprolactona
PEO	Poli (óxido de etileno)
PVP	Polivinilpirrolidona
PET	Transferência de elétrons fotoinduzida
PETN	Pentaeritritol tetranitrato
PFO-PBAB	Poli [(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil) -co- (N, N'-difenil) -N, N'di (p-butil-oxi-fenil) -1,4-diaminobenzeno]]
POAL	Laboratório da Perícia Oficial de Alagoas
RDX	3,5-trinitroper-hidro-1,3,5-triazina
ATR	Reflexão total atenuada
rpm	Rotações por minuto
SDS	Agente porogênico
TBAB	Brometo de tetrabutílamônio
TBAH	Tetrabutílamônio hexafluorofosfato
TBAI	Orgânicos iodeto de tetrabutílamônio
Tc	Temperatura de cristalização
TEOS	Ortossilicato de tetraetil
Tf	Temperatura de fusão
TG	Curva de perda de massa
Tg	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise Termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
Ti	Temperatura inicial de degradação
TMOPP	Tetraquis (4-metoxifenil) porfirina
TNT	2,4,6-trinitrotolueno
Δm	Perda de massa
U.A.	Unidade arbitrária
UV	Ultravioleta

v/v	Volume / volume
WD	Distância da amostra
λ	Comprimento de onda
μm	Micrometro
Φ_f	Rendimento quântico de fluorescência relativa

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
2.	OBJETIVOS	17
2.1.	Objetivo Geral	17
2.2.	Objetivos Específicos	17
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1.	Polímeros	18
3.1.1.	Fibras e nanofibras poliméricas	19
3.2.	Técnicas de processamento de polímeros	20
3.2.1.	Técnicas de processamento de fibras	21
3.3.	Técnica de eletrofiação	23
3.3.1.	Princípio	23
3.3.2.	Parâmetros da solução	26
3.3.3.	Parâmetros de processamento	29
3.3.4.	Parâmetros ambientais	31
3.3.5.	Eletrofiação da policaprolactona (PCL)	32
3.4.	Nanofibras utilizadas como sensores ópticos	34
3.4.1.	Nanofibras como sensores ópticos fluorescentes	36
3.4.2.	Nanofibras fluorescentes para detecção de explosivos	41
4.	EXPERIMENTAL	46
4.1.	Materiais e reagentes utilizados	46
4.2.	Preparação da solução polimérica para eletrofiação	46
4.3.	Processamento das nanofibras pela técnica de eletrofiação	47
4.4.	Caracterização das membranas nanofibrosas	48
4.4.1.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	48
4.4.2.	Espectroscopia de fluorescência (FL)	49
4.4.3.	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	49
4.4.4.	Análise termogravimétrica (TGA)	49
4.4.5.	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	50
4.5.	Análises qualitativas para utilização das nanofibras como dispositivo óptico fluorescente frente a explosivos nitroaromáticos	50
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1.	Produção das nanofibras de PCL / FBT por eletrofiação	52
5.2.	Caracterização morfológica por MEV da nanofibra de PCL / FBT	53

5.3.	Caracterização por espectroscopia de fluorescência da nanofibra de PCL / FBT	56
5.4.	Caracterização por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	58
5.5.	Caracterização por análise termogravimétrica (TGA)	61
5.6.	Caracterização por calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	62
5.7.	Análises qualitativas para utilização das nanofibras como dispositivo óptico fluorescente frente a explosivos nitroaromáticos.....	63
5.7.1.	Espectroscopia de fluorescência após os testes de <i>quenching</i>	65
6.	CONCLUSÕES	70
	REFERÊNCIAS	71

1. INTRODUÇÃO

No final do século XX registrou-se um intenso crescimento e consolidação da nanociência e a nanotecnologia (N&N) proporcionando o desenvolvimento de novos materiais com propriedades diferenciadas e melhores. Atualmente, a N&N é um dos ramos da ciência que mais se desenvolve com altos investimentos em pesquisa proporcionando avanços para diversos setores como de segurança nacional, alimentício, farmacêutico, cosmético, saúde, meio ambiente e agrícola. Os materiais nanométricos baseiam-se no fato de que as propriedades da matéria dependem não só da composição e estrutura, mas também do tamanho e formato, de forma que as propriedades de materiais em escala nanométrica podem ser diferentes da escala macroscópica, originando novas oportunidades de aplicações para esses materiais (PASCHOALINO; MARCONE; JARDIM, 2010; ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

Dentre os materiais provenientes da N&N, o processamento de materiais poliméricos em escala nanométrica recebe constante atenção em razão dos polímeros apresentarem facilidade no processamento, produção com baixo custo, versatilidade de aplicações, facilidade de associação com outras substâncias e biocompatibilidade. Com relação as técnicas de processamento de polímeros, destaca-se a técnica de eletrofiação pela capacidade de fabricação de materiais em diâmetros de escala nanométrica, com flexibilidade, alta porosidade e elevada área superficial associados as vantagens de ser uma técnica de abordagem simples, econômica e com escala de produção significativa. A eficácia da eletrofiação em produzir materiais nanométricos é ampla e engloba os setores de sensores, catálise, agricultura, purificação de águas, engenharia tecidual médica, processamento de outros materiais a partir de precursores poliméricos e processamento de nanocompósitos de matriz polimérica e blendas (CALLISTER; RETHWISCK, 2012; CHOI *et al.*, 2017; (COSTA, R. G. F., 2012b; MANO; MENDES, 2004; XUE *et al.*, 2019).

No setor dos sensores, constata-se um crescente e rápido interesse no desenvolvimento de sensores químicos baseados em nanofibras poliméricas que sejam altamente sensíveis, seletivos e com rápido tempo de resposta para serem utilizados na detecção de vapores provenientes de explosivos, monitoramento ambiental e cuidados de saúde. Nessa perspectiva, as nanofibras eletrofiadas utilizadas como sensores ópticos de alto desempenho são consideradas vantajosas e versáteis pelo fato de apresentarem uma mudança na cor, fluorescência ou resistência

após o contato com o analito de interesse. A superfície exposta aprimorada (alta área superficial e elevada porosidade) e a possibilidade de incorporação com outros compostos como cromóforos, fluoróforos, polímeros conjugados, nanotubos de carbono e nanopartículas, são apontadas como vantagens da utilização das nanofibras eletrofiadas para sensores (CHOI *et al.*, 2017; COSTA, R. G. F. *et al.*, 2012a).

O desenvolvimento de sensores químicos para detecção de compostos de interesse forense, como vapores provenientes de explosivos, é crescente (CHOI *et al.*, 2017). O laboratório de polímeros condutores eletrocromicos e fluorescentes (LPCEIF/UFAL) tem uma parceria com a Polícia Federal e com a Perícia do Estado de Alagoas com o objetivo de desenvolver materiais poliméricos de interesse forense, como por exemplo para visualização de impressões digitais latentes (MAZZINI JÚNIOR, E. G. *et al.*, 2020; COSTA, C. V. *et al.*, 2020), detecção portátil e dessensibilização de explosivos e revelação de vestígios forenses sobre impressões digitais latentes.

Portanto, o objetivo deste trabalho é preparar nanofibras poliméricas, pela técnica de eletrofiação, incorporando um fluoróforo em um polímero opticamente inerte e realizar caracterizações por técnicas morfológicas, estruturais, espectroscópicas e térmicas, com a finalidade de utilizar este material como sensor óptico fluorescente na detecção qualitativa de explosivos nitroaromáticos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Preparar nanofibras de policaprolactona (PCL) modificadas com o fluoróforo 2,2'-(9,9-dioctil-9Hfluoreno-2,7-diil)bistiofeno (FBT), pela técnica de eletrofiação, para utilização como sensor óptico fluorescente na detecção qualitativa de explosivos nitroaromáticos.

2.2. Objetivos Específicos

- Produção de nanofibras eletrofiadas de PCL / FBT;
- Caracterização morfológica das nanofibras por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e determinação do diâmetro médio das nanofibras;
- Caracterização da fluorescência das nanofibras por espectroscopia de fluorescência (FL), caracterização estrutural por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), caracterização térmica por análise termogravimétrica (TGA) e por calorimetria diferencial de varredura (DSC);
- Realização de análises qualitativas visuais de *quenching* de fluorescência das membranas frente a explosivos nitroaromáticos e em seguida, caracterização por espectroscopia de fluorescência (FL).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Polímeros

A palavra polímero (“poly”+”mer”, muitas partes) vem do Grego e foi criada por Berzelius, em 1832, para designar compostos de pesos moleculares múltiplos, em contraposição ao termo isômero, que é utilizado para compostos de mesmo peso molecular porém de estruturas diferentes (MANO; MENDES, 2004).

Os polímeros mais popularmente conhecidos são os orgânicos, mas também existem polímeros inorgânicos e compostos híbrido orgânico-inorgânicos sendo desenvolvidos. Os polímeros orgânicos são macromoléculas compostas por estruturas que se repetem ao longo das cadeias. Essas unidades repetitivas são moléculas orgânicas pequenas, chamadas de monômeros, que são suscetíveis a reagir entre si formando a macromolécula. Para que uma micromolécula possa dar origem a um polímero é necessário que sua estrutura apresente, no mínimo, dois sítios suscetíveis que permitam o crescimento da cadeia. A maioria das moléculas poliméricas é composta por cadeias moleculares muito grandes com grupos laterais formados por muitos átomos (como C, H, O, Cl e S) ou grupos orgânicos (como metil, etil ou fenil) (CALLISTER; RETHWISCK, 2012).

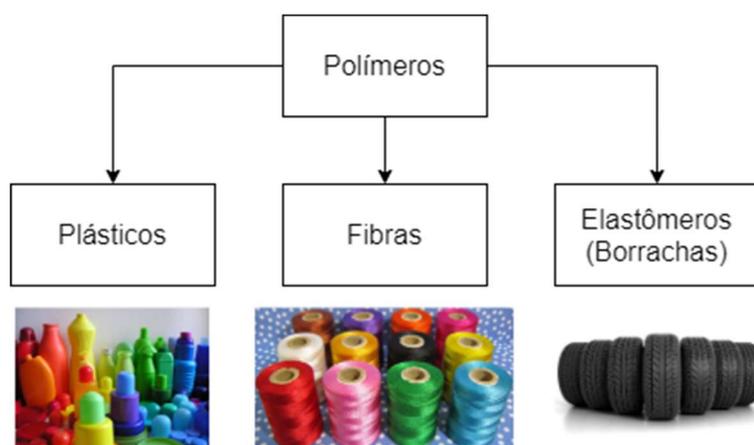
Os polímeros naturais e os artificiais são materiais conhecidos e utilizados há muitos séculos pela humanidade, como a madeira, borracha, algodão, lã, couro e seda. Com o avanço da tecnologia e as modernas ferramentas de pesquisa científica, os polímeros sintéticos foram desenvolvidos e revolucionaram o campo dos materiais no século XX, ocasionando um grandioso crescimento da Química de Polímeros (CALLISTER; RETHWISCK, 2012; MANO; MENDES, 2004).

Os polímeros podem ser classificados de diversas maneiras conforme o critério escolhido. Dentre as principais tem-se: quanto o comportamento mecânico do polímero (plástico, fibra ou borracha/elastômero), quanto a origem (natural, artificial ou sintético), quanto a reação de polimerização (adição, condensação, modificação de outro polímero), quanto a classificação industrial (termoplásticos ou termorrígidos), quanto a formação da cadeia macromolecular (homopolímeros ou copolímeros) e quanto a estrutura molecular (linear, ramificado ou reticulado/ligações cruzadas) (CALLISTER; RETHWISCK, 2012; MANO; MENDES, 2004).

Em relação a classificação quanto ao comportamento mecânico (**Figura 1**), além da delimitação pelo módulo elástico, os três materiais dessa classificação

apresentam características típicas. Os plásticos são materiais macromoleculares que, embora sólidos no estado final, em algum estágio do seu processamento, podem tornar-se fluido e moldável, por ação isolada ou conjunta de calor e pressão. Os elastômeros, chamados comumente de borrachas, são materiais que exibem elasticidade em longa faixa, à temperatura ambiente. E fibra é um termo geral que designa um corpo flexível, cilíndrico, com pequena seção transversal e com elevada razão entre o comprimento e o diâmetro (superior a 100) (MANO; MENDES, 2004).

Figura 1 - Classificação dos polímeros em relação à resistência à deformação sob a ação de esforços mecânicos.



Fonte: Autora, 2020.

3.1.1. Fibras e nanofibras poliméricas

As fibras são materiais que possuem um corpo flexível, cilíndrico, pequeno, de reduzida seção transversal e que são capazes de ser esticados na forma de longos filamentos com uma elevada razão entre o comprimento e o diâmetro, de no mínimo 100:1. As fibras podem ser poliméricas ou não, salientando-se que as fibras poliméricas correspondem a maior dos polímeros consumidos em no mundo (CALLISTER; RETHWISCK, 2012; MANO; MENDES, 2004).

As fibras são divididas em naturais (de origem vegetal, animal ou mineral) e sintéticas. As fibras vegetais mais comuns e importantes são as obtidas do algodão, retiradas de palmeiras, de eucalipto e linho e as fibras mais importantes de origem

animal são a lã e a seda. E as fibras sintéticas de grande interesse industrial são a policaprolactama (PA-6), poli(hexametileno-adipamida) (PA-6,6) também conhecida como nylon 6,6, poli(tereftalato de etileno), poliacrilonitrila (PAN) e acetato de celulose (CAc) (MANO; MENDES, 2004).

Em relação a produção de fibras sintéticas, a estrutura química do polímero apresenta grande influência sobre as características finais do produto quando o mesmo está sob a forma de fibra. Mano e Mendes (2004) apontam que a presença de anel aromático na cadeia impede ou reduz significativamente a flexibilidade e orientação, elevando a Tg (Temperatura de transição vítrea) e Tf (Temperatura de fusão), que pode dificultar alguns processos de fiação. Já as fibras que apresentam ligações de hidrogênio podem propiciar a formação de fibras mais resistentes mecanicamente, permitem orientação por estiramento e absorção de umidade pela fibra. Callister e Rethwisck (2012) evidenciam que as massas molares dos polímeros que compõem as fibras precisam ser elevadas, para o mesmo ser resistente e não quebrar durante o processo necessário de estiramento, com a exigência por cadeias lineares, sem ramificações, que sejam simétricas e que tenham unidades repetidas regulares. A presença de grupos polares melhora as propriedades de conformação das fibras devido ao aumento na cristalinidade e de forças intermoleculares entre as cadeias.

3.2. Técnicas de processamento de polímeros

Para alcançar a forma desejada de produto acabado ou semiacabado, os polímeros precisam passar por processos de transformação, de forma que a matéria prima passe por um estado fluido, que pode ser alcançado com aquecimento, pressão ou adição de outros líquidos, até assumir a forma desejada. Atualmente existem uma série de processamentos de polímeros e a sua escolha é baseada na natureza do mesmo e principalmente nas características que o produto final deve apresentar (MANO; MENDES, 2004).

De modo geral esses processos podem ser divididos em dois grandes grupos: quando a fluidez da massa polimérica é obtida pela adição de um solvente (dentre os mais notáveis tem-se a fiação seca, fiação úmida, eletrofiação, fiação em gel e imersão) ou quando a fluidez é obtida por aquecimento e/ou pressão (como o

vazamento, fiação por fusão, compressão, injeção, calandragem, extrusão, sopro e termoformação) (MANO; MENDES, 2004; XUE *et al.*, 2019).

3.2.1. Técnicas de processamento de fibras

A fiação é o processo na qual as fibras são conformadas a partir de um material polimérico bruto. Os processos mais relevantes para a produção de fibras são a fiação seca, a fiação úmida, fiação em gel, fiação por fusão e eletrofiação.

Na fiação seca, o polímero é dissolvido em um solvente volátil e a solução polímero-solvente é bombeada através de uma fieira (*spinneret*) para uma zona aquecida, as fibras são obtidas como resultado da evaporação do solvente auxiliada por uma corrente de ar quente podendo passar em seguida por um estiramento a frio para alinhamento das macromoléculas. É utilizada especificamente para polímeros pouco resistentes ao calor e sensíveis a solventes aquecidos (CALLISTER; RETHWISCK, 2012; MANO; MENDES, 2004; XUE *et al.*, 2019).

A fiação úmida ocorre em uma fieira que é submersa em banho químico e ocorre a extrusão do polímero para a banheira. As fibras são formadas pela passagem da solução polímero-solvente na fieira para um banho em um segundo solvente, que faz com que a fibra precipite. Baseia-se na modificação química do polímero, pois o mesmo se torna solúvel em água formando soluções muito viscosas, capazes de formar filamentos contínuos pela imersão em banhos de composição adequada, onde é recomposto o polímero original (CALLISTER; RETHWISCK, 2012; MANO; MENDES, 2004; XUE *et al.*, 2019).

A fiação em gel é usada para produzir fibras com alta resistência mecânica ou outras propriedades especiais fiando um polímero no estado gel, seguido de secagem no ar e resfriamento em banho líquido (XUE *et al.*, 2019).

Na fiação por fusão, o polímero é fundido até formar um líquido relativamente viscoso e extrudado através de uma placa chamada de fieira, que contém vários orifícios pequenos e circulares, para gerar filamentos viscosos que se solidificam por resfriamento e são enrolados em bobinas formando fibras (CALLISTER; RETHWISCK, 2012; MANO; MENDES, 2004; XUE *et al.*, 2019).

Durante estes 4 processos de fiação, os jatos são formados por forças de cisalhamento externas e/ou referente ao desenho mecânico ao passar pelas fieiras e as fibras são formadas após a solidificação dos jatos, por causa da precipitação ou

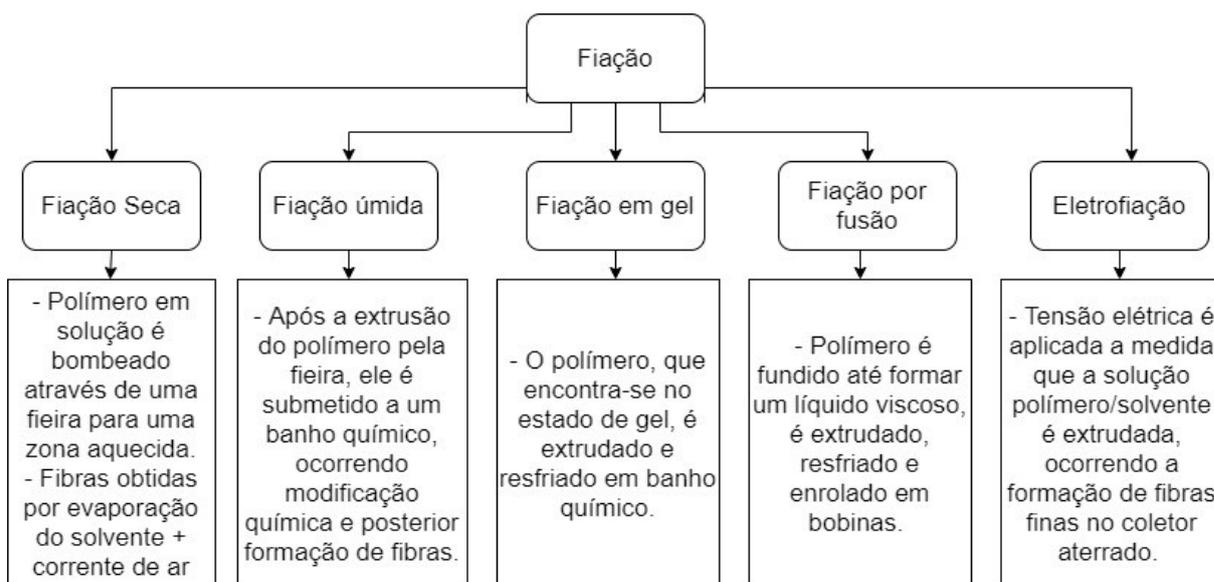
secagem. Os jatos são esticados apenas em uma extensão limitada originando a formação de fibras com um diâmetro entre 10 a 100 μm e mesmo com melhorias no desenho mecânico, esses processos não podem formar fibras com escala submicrométrica (XUE *et al.*, 2019).

Na eletrofiação, o polímero é dissolvido em um solvente (ou sistema de solventes), essa solução-polímero é colocada em uma seringa, em seguida é submetida a uma alta tensão (através de uma fonte de alimentação), com isso ocorre a formação do jato de eletrofiação, o solvente evapora e as fibras são formadas em uma placa coletora. Nesse processo, é possível produzir facilmente fibras ultrafinas com diâmetros na escala nanométrica, variando de dezenas de nanômetros a vários micrometros, de maneira que foi reportada a produção de nanofibras com diâmetro menor que 1 nm (XUE *et al.*, 2019).

O grande desafio atual da eletrofiação é aumentar a produtividade de fabricação e, diante disso, as linhas de produção vêm sendo projetadas e implementadas para fabricar nanofibras eletrofiadas em grandes volumes e de forma comercial (COSTA, R. G. F. *et al.*, 2012b; XUE *et al.*, 2019).

A **Figura 2** abaixo exhibe de forma condensada os 5 processos de fiação citados.

Figura 2 – 5 principais processos de fiação.



Fonte: Autora, 2021 - Adaptação de Callister; Rethwisck, 2012; Mano; Mendes, 2004; Xue *et al.*, 2019.

3.3. Técnica de eletrofiação

A técnica de eletrofiação foi inicialmente proposta por Formhal em 1938, e somente em 1990 vários grupos começaram a reinventá-la devido ao aumento da acessibilidade de microscópios eletrônicos com recursos de resolução em escala nanométrica e também o crescimento da nanociência e a nanotecnologia (N&N) que incentivaram a busca por materiais em escala nanométrica (COSTA, R. G. F. *et al.*, 2012b; XUE *et al.*, 2019).

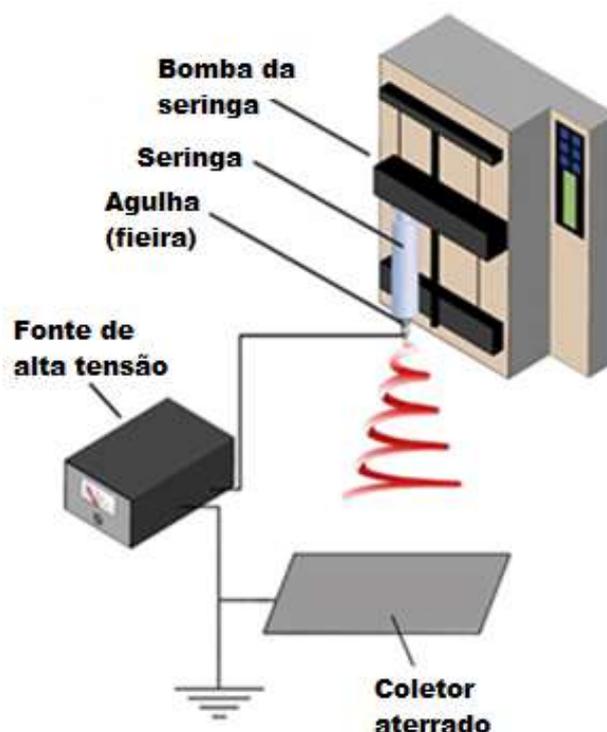
As nanofibras obtidas a partir da eletrofiação têm como característica principal a relação superfície/volume muito grande e a porosidade alta com um o tamanho de poro pequeno, o que faz com que elas tenham considerável destaque dentre os processos de produção (NITANAN *et al.*, 2012).

3.3.1. Princípio

A eletrofiação é um processo eletrohidrodinâmico no qual uma gota, de uma solução líquida, é submetida a uma tensão elétrica para gerar um jato, que é estirado e alongado gerando a fibra (XUE *et al.*, 2019).

A configuração básica da eletrofiação (**Figura 3**) é simples de tal forma que é acessível em quase todos os laboratórios. Os principais componentes são: uma fonte de alimentação de alta tensão, uma seringa (e se necessário, uma bomba de seringa), uma fieira (geralmente uma agulha hipodérmica com ponta cega), uma solução polimérica e um coletor aterrado.

Figura 3 - Configuração básica para o processo de eletrofiação.



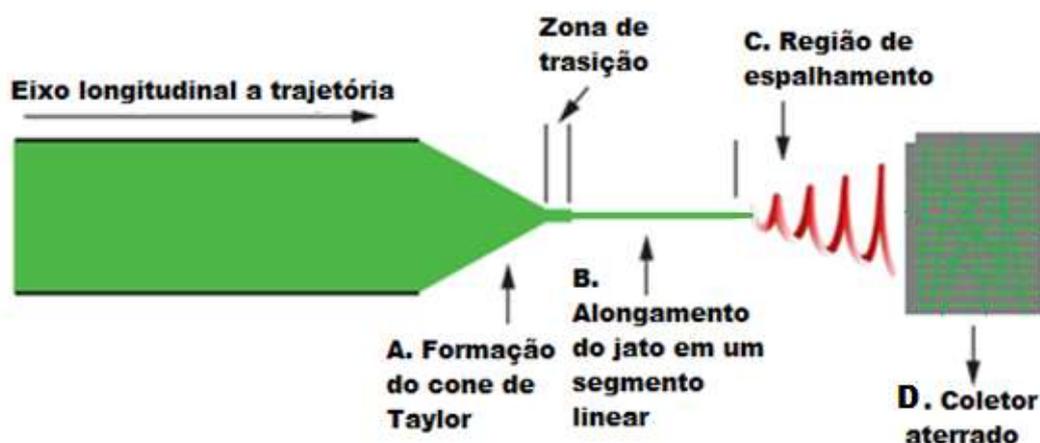
Fonte: Autora, 2020 – Adaptação de Xue *et al.*, 2019.

O líquido, presente na seringa, é extrudado pela fieira (agulha) para produzir uma gota pendente como resultado da tensão superficial. A fonte de alta tensão está conectada na fieira e com a eletrificação da mesma, a repulsão eletrostática entre as cargas da superfície que apresentam o mesmo sinal transformam a gota em um cone, chamado cone de Taylor, fazendo com que o jato carregado seja formado e ejetado para fora da fieira. Após isso o jato se estende em linha reta (segmento linear) e sofre em seguida movimentos vigorosos, como de um chicote, por causa de instabilidade à flexão (na região de espelhamento). Por fim, o jato é esticado em diâmetros mais finos, solidifica-se e deposita-se no coletor aterrado formando fibras sólidas (XUE *et al.*, 2019). A partir do campo elétrico aplicado, a eletrofiação promove a orientação molecular interna das moléculas orgânicas presentes (DI BENEDETTO *et al.*, 2008).

Deste modo, o processo de eletrofiação, de forma geral, pode ser dividido em 4 etapas (**Figura 4**):

- A. Carregamento da gota e formação do cone de Taylor;
- B. Extensão e alongamento do jato carregado ao longo de uma linha reta (segmento linear);
- C. Região de espalhamento: afinamento do jato na presença de um campo elétrico e crescimento da instabilidade de flexão elétrica;
- D. Solidificação e coleta do jato como fibra sólida no coletor aterrado.

Figura 4 - Etapas gerais do processo de eletrofiação.



Fonte: Autora, 2020 – Adaptação de COSTA, R. G. F. *et al.*, 2012.

A eletrofiação envolve uma série de parâmetros que podem ser variados a fim de encontrar as melhores condições que proporcionem o produto final com as características desejadas. COSTA, R. G. F. *et al.* (2012) afirma que é crucial ajustar estes parâmetros para se obter nanofibras com as morfologias e diâmetros de forma otimizada com qualidade e reprodutibilidade. Os parâmetros envolvidos são os de solução, processamento e ambientais.

3.3.2. Parâmetros da solução

A primeira etapa do processo de eletrofiação, considerada etapa preliminar ao processamento, é o preparo da solução polimérica contendo diferentes composições de polímeros e outros compostos. Os parâmetros incluem o peso molecular e concentração do polímero, a solubilidade, pressão de vapor, constante dielétrica do solvente, viscosidade, tensão superficial e condutividade elétrica da solução.

O peso molecular do polímero tem influência nos comportamentos reológicos¹ e propriedades elétricas da solução. De forma geral, para um bom processo deve-se utilizar polímeros que apresentem um alto peso molecular, favorecendo a formação de fibras longas e uniformes. Enquanto um baixo peso molecular gera problemas estruturais, chamados de *beads* (contas) que são aglomerados de material formados por causa da cadeia limitada emaranhada e que reduzem a área superficial da nanofibra, prejudicando propriedades (COSTA, R. G. F. *et al.*, 2012b; XUE *et al.*, 2019).

Para obter as fibras, uma concentração mínima da solução (viscoelasticidade) é necessária para alcançar o entrelaçamento da cadeia crítico e realizar a transição de *electrospray* (formação de gotículas) para eletrofiação (formação de fibras). Se a concentração for baixa, o grau de emaranhamento das cadeias é pequeno que causa uma capilar na extremidade do jato, seguida de um espalhamento eletrostático formando partículas esféricas ou fibras com contas ao invés de eletrofiação. Quando a concentração é alta, se torna difícil superar a força viscoelástica do líquido, e pode ocorrer um aumento no diâmetro das fibras. Dentro de uma faixa adequada, diminuir a concentração pode favorecer a formação de fibras mais finas (COSTA, R. G. F. *et al.*, 2012b; XUE *et al.*, 2019).

O solvente escolhido deve ser capaz de solubilizar todos os polímeros, assim como outros compostos presentes, e deve ter características físico-químicas ótimas para o processo de eletrofiação. A solubilidade do solvente influencia na formação de uma solução homogênea. É ideal que a solubilidade seja alta pois uma baixa

¹ Os comportamentos reológicos são relacionados as relações entre a tensão e deformação que os materiais poliméricos (no estado sólido, líquido ou em solução) são submetidos. Eles fornecem informações sobre estruturas e transições estruturais de polímeros de diferentes massas molares e sistemas poliméricos de diversas composições (SCHRAMM, 1994; SORBIE, 1991; *apud* VALENTIM, A. C. D. M. *et al.*, 2005).

solubilidade ocasionará em entupimento da fieira, instabilidade do jato, formação de *beads* e gotículas. A pressão de vapor, ou volatilidade, determina a taxa de evaporação e solidificação do jato. Quando a pressão de vapor é baixa, o jato pode solidificar imediatamente ao sair da fieira e assim não formar as fibras. E quando a pressão de vapor é alta as fibras vão estar molhadas quando chegarem ao coletor. A constante dielétrica do solvente controla a magnitude de repulsão eletrostática entre as cargas superficiais que residem no jato. Quando essa constante é alta, vai ser necessário uma tensão aplicada mais alta para obter um jato estável (XUE *et al.*, 2019).

A viscosidade e tensão superficial impactam na morfologia e tamanho das fibras. Uma viscosidade extremamente baixa não produz fibras, uma viscosidade baixa favorece a produção de fibras mais finas e quando a mesma é alta se torna difícil de ejetar o jato pela seringa. Quando o líquido é muito viscoso, a tensão elétrica precisa atingir um valor crítico capaz de gerar uma repulsão eletrostática forte o suficiente para superar a tensão superficial e a força viscoelástica do líquido.

A tensão superficial tem relação com a formação do cone de Taylor, uma vez que o mesmo é formado quando a voltagem aplicada (voltagem crítica) é suficientemente alta para fazer com que as forças eletrostáticas superem a tensão superficial da gota. Uma baixa tensão superficial pode favorecer a formação de fibras sem *beads* (COSTA, R. G. F. *et al.*, 2012b; XUE *et al.*, 2019).

A condutividade elétrica é importante pois dentro de uma faixa adequada, o aumento na condutividade pode favorecer a formação de fibras mais finas e sem defeitos devido a extensa flexão do jato. As soluções perfeitamente isolantes são difíceis de eletrofiar porque essa solução é incapaz de conduzir cargas do interior da solução para a superfície. E para soluções com condutividade elétrica alta demais é difícil gerar o cone de Taylor ou iniciar instabilidade a flexão como resultado da pobre repulsão eletrostática, uma vez que as cargas superficiais não podem ser acumuladas em gotículas condutoras ou jatos (COSTA, R. G. F. *et al.*, 2012b; XUE *et al.*, 2019).

Nitanan *et al.* (2012) ao otimizar os parâmetros de solução na eletrofiação, ressalta a influência que a condutividade e a viscosidade das soluções exibem na formação da morfologia das nanofibras obtidas, evidenciando a necessidade de medição desses parâmetros.

O resumo dos parâmetros de solução e sua influência na formação do material encontram-se no **Quadro 1**.

Quadro 1 - Resumo dos efeitos dos parâmetros de solução na formação das fibras.

Parâmetro	Influência na formação do material
Massa molar do polímero	Baixa: gera <i>beads</i> ao invés de fibras. Alta: reduz os <i>beads</i> .
Concentração do polímero	Baixa: formação de partículas finas e esféricas ou fibras com <i>beads</i> . Alta: tendência de aumento no diâmetro da fibra.
Solubilidade do solvente	Baixa: não produz fibras. Alta: é ideal para formação de produtos homogêneos.
Pressão de vapor ou volatilidade	Baixa: não produz fibras. Alta: formação de fibras molhadas no coletor.
Constante dielétrica do solvente	Baixa: formação de fibras com menor tensão. Alta: necessário uma tensão aplicada mais alta para obter um jato estável.
Viscosidade	Extremamente baixa: não produz fibras. Baixa: favorece a produção de fibras mais finas. Alta: difícil de ejetar o jato pela seringa.
Tensão superficial	Baixa: Formação de fibras sem <i>beads</i> . Alta: Necessidade de maior tensão para eletrofiar.
Condutividade elétrica	Baixa: Dificuldade em eletrofiar. Alta: Obtenção de fibras sem defeitos e mais finas. Extremamente alta: Dificuldade em eletrofiar.

Fonte: Autora, 2020 - Adaptação de Costa, R. G. F. *et al.*, 2012 e Xue *et al.*, 2019.

Controlar a morfologia e o diâmetro de cada fibra é fundamental para uma série de aplicações como no desenvolvimento de sensores, pois fibras mais finas, na escala nanométrica, originam sensores mais efetivos por possuírem uma superfície aprimorada disponível para interação com os analitos de interesse (CHOI *et al.*, 2017).

Uma forma de obter fibras com uniforme distribuição de diâmetro é realizar a adição de sais orgânicos à solução, porque ocorre uma diminuição na tensão superficial e aumento da condutividade da solução, de forma que sua utilização

diminui o diâmetro das fibras sem alterar propriedades ópticas (CHOI *et al.*, 2017). Wang *et al.* (2012) adicionou o sal orgânico tetrabutylamônio hexafluorofosfato (TBAH) na solução de eletrofiação de poliestireno (PS) e Pireno, aumentando a condutividade da solução, promovendo uma mudança de microfibras para nanofibras, obtendo um diâmetro de 120 ± 20 nm. Já Fasano *et al.* (2013) desenvolveu nanofibras de poli [(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil)-co-(N,N'-difenil)-N,N'di(p-butil-oxi-fenil)-1,4-diaminobenzeno]] (PFO-PBAB), em Clorofórmio (CHCl_3), com a adição dos sais orgânicos iodeto de tetrabutylamônio (TBAI) e brometo de tetrabutylamônio (TBAB) à solução. A utilização dos sais ocasionou na redução do diâmetro médio das fibras da ordem de micrometros para nanômetros (180 nm), e a presença do sal não alterou as propriedades ópticas das fibras do polímero conjugado com emissão azul.

A adição de polímeros conjugados a solução também é capaz realizar um efeito similar a adição de um sal orgânico. Picciani *et al.* (2009) observou que a adição de polianilina (PAni) altera significativamente as propriedades da solução de forma que foi capaz de diminuir a formação de *beads* originando fibras com diâmetros de 100 - 200 nm.

3.3.3. Parâmetros de processamento

Na segunda etapa para fabricação das fibras, o processamento, realiza-se a inserção da solução no sistema de eletrofiação. Os parâmetros de processo incluem a tensão aplicada, a distância de trabalho, a taxa de vazão, o tempo de aplicação da tensão elétrica e, se for utilizado um coletor rotatório, a velocidade de rotação do mesmo.

A tensão aplicada acarreta na quantidade de cargas a serem transportadas pelo jato, a magnitude de repulsão eletrostática entre as cargas e a força das interações entre o jato e o campo elétrico externo. A tensão aplicada precisa alcançar um valor chamado de tensão crítica, que dá início ao processo de eletrofiação. Em via de regra, após essa tensão crítica ser alcançada, ocorrerá a formação de fibras mais finas com o incremento da tensão aplicada (XUE *et al.*, 2019).

A distância entre a fieira e o coletor é chamada de distância de trabalho e estipula o estágio da instabilidade em que o jato é depositado no coletor aterrado, portanto, essa distância deve ser longa o suficiente para garantir a extensão e solidificação completa do jato e assim, formação das fibras. Se a distância for baixa

pode não ocorrer total evaporação do solvente e ainda promover a formação de *beads*. Se a distância for alta demais não será possível a estabilização do cone de Taylor e a solidificação do jato não formando fibras mais finas (COSTA, R. G. F. *et al.*, 2012b; XUE *et al.*, 2019).

A taxa de vazão com que o líquido sai da feira pode ser controlada por uma bomba de seringa. Com o aumento da vazão pode ocorrer um aumento no diâmetro da fibra e formação de *beads*, com isso busca-se utilizar uma baixa taxa de vazão na formação de fibras mais finas. Mesmo assim, se o fluxo aumentar, pode-se aumentar a tensão aplicada e aumentar a distância de trabalho para contrabalancear e garantir extensão e solidificação total do jato formando fibras de menor diâmetro mesmo com a alta vazão (XUE *et al.*, 2019).

O tempo de aplicação da tensão implica na quantidade de fibras que chegam até o coletor, resultando na espessura que o material nanofibroso terá ao final do processo. Um baixo tempo originará nanofibras de baixa espessura e um maior tempo um material de maior espessura (COSTA, R. G. F. *et al.*, 2012b).

O aumento na velocidade de rotação do coletor rotatório permite uma maior orientação das nanofibras e pode deslocar a distribuição de diâmetros para menores valores devido ao elevado estiramento imposto à nanofibra (COSTA, R. G. F. *et al.*, 2012b).

O resumo desses parâmetros e sua influência na formação do material encontram-se no **Quadro 2**.

Quadro 2 - Resumo dos efeitos dos parâmetros de processamento na formação das nanofibras.

Parâmetro	Influência na formação do material
Tensão aplicada	Baixa tensão: pode não ocorrer a formação das fibras. Alta tensão: favorece a formação de fibras mais finas.
Distância de trabalho	Baixa distância: formação de fibras molhadas no coletor ou <i>beads</i> . Alta distância: favorece a formação de fibras mais finas.
Vazão do líquido	Baixa vazão: formação de fibras mais finas. Alta vazão: favorece a formação de fibras de maior diâmetro e de <i>beads</i> .
Tempo de aplicação da tensão	Baixa: menor espessura do material nanofibroso. Alta: material final de maior espessura.
Velocidade de rotação do coletor	Ausência ou baixa rotação: fibras desorientadas. Aumento: fibras orientadas.

Fonte: Autora, 2020 - Adaptação de Costa, R. G. F. *et al.*, 2012 e Xue *et al.*, 2019.

3.3.4. Parâmetros ambientais

Fatores como a temperatura, umidade e composição do ar podem influenciar na formação e morfologia das nanofibras e por isso são considerados parâmetros ambientais da eletrofiação (COSTA, R. G. F. *et al.*, 2012b).

A umidade influencia na taxa de evaporação do solvente e na taxa de solidificação do jato. Quando a umidade é baixa existe a formação de fibras mais finas e mais secas pois o solvente pode evaporar facilmente. Quando a umidade é alta, o vapor d'água pode penetrar no jato alterando a morfologia e levando a formação de fibras porosas (COSTA, R. G. F. *et al.*, 2012b; XUE *et al.*, 2019).

A temperatura é considerada crucial para formação de fibras mais finas. Quando a temperatura está alta, existe uma diminuição da tensão superficial e viscosidade favorecendo a formação de fibras mais finas, porém também pode ocorrer

um aumento da evaporação do solvente limitando a extensão do jato (COSTA, R. G. F. *et al.*, 2012b; XUE *et al.*, 2019).

O resumo dos parâmetros ambientais e sua influência na formação do material encontra-se no **Quadro 3**.

Quadro 3 - Resumo dos efeitos dos parâmetros ambientais na formação das nanofibras.

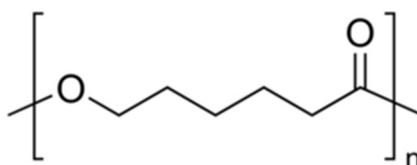
Parâmetro	Influência na formação do material
Umidade	Baixa umidade: Formação de fibras mais finas e secas. Alta umidade: Alteração na morfologia das fibras.
Temperatura	Alta temperatura: Pode favorecer a formação de fibras mais finas, mas também pode limitar a extensão do jato.

Fonte: Autora, 2020 - Adaptação de Costa *et al.*, 2012b; Xue *et al.*, 2019.

3.3.5. Eletrofiação da policaprolactona (PCL)

O polímero PCL (**Figura 4**) é um poliéster biodegradável que se destaca pela eficiência de custos, biocompatibilidade, alta solubilidade, boa miscibilidade com outros polímeros e baixa taxa de degradação em solução aquosa, com produtos de degradação não tóxicos. Ele vem sendo estudado para aplicações biomédicas, aplicações alimentícias e com destaque na engenharia tecidual, sendo utilizado como *scaffold* (KATSOGIANNIS; VLADISAVLJEVIĆ; GEORGIADOU, 2015; PRABHAKARAN *et al.*, 2008).

Figura 5 - Estrutura química do policaprolactona (PCL).



Fonte: Sigma Aldrich (2019).

O PCL é solúvel em tetrahidrofurano, clorofórmio, cloreto de metileno, tetracloreto de carbono, benzeno, tolueno, ciclo-hexanona di-hidropirano e 2-nitropropano, e parcialmente solúvel em acetona, 2-butanona, acetato de etila, acetonitrila e dimetil fumarato. Para a eletrofiação do PCL, a solução pode conter um solvente único ou mistura de solventes como clorofórmio / metanol, cloreto de metileno / metanol, cloreto de metileno / N,N-dimetilformamida, cloreto de metileno / tolueno ou tetrahidrofurano / N,N-dimetilformamida (LIVERANI; BOCCACCINI, 2016). Nesse caso, o clorofórmio é o solvente mais utilizado por apresentar estabilidade e reprodutibilidade no processo.

Katsogiannis, Vladislavljević e Georgiadou (2015) realizaram o estudo da eletrofiação do PCL utilizando diferentes solventes para avaliar o efeito das propriedades do solvente (condutividade, tensão superficial e viscosidade) no tamanho e na morfologia das fibras de PCL. A utilização de clorofórmio como único solvente levou a formação de fibras com diâmetro médio de 600 nm, mas sem uniformidade e com *beads*, que pode ser explicada pela baixa constante dielétrica do mesmo. A utilização de tetrahidrofurano como solvente único apresentou fibras com diâmetro médio de 1460 nm com fibras irregulares e sem uniformidade, porém o mesmo não apresentou *beads* por causa da alta constante dielétrica do tetrahidrofurano

A utilização de metanol com o clorofórmio na solução pode melhorar a eletrofiabilidade e morfologia. Ishii *et al.* (2005) utilizaram clorofórmio e metanol na proporção 1:1, formando fibras uniformes com diâmetro médio de 250 nm. Schnell *et al.* (2007) utilizaram uma solução de clorofórmio e metanol 3:1, obtendo fibras com diâmetro médio 559 ± 300 nm. Prabhakaran *et al.* (2008) utilizaram 1:3 de clorofórmio/metanol obtendo fibras uniformes com diâmetro médio de 350 ± 83 nm. Mazzini Junior *et al.* (2020) utilizaram a proporção de 4:1 (v / v) Clorofórmio / Metanol e foi possível alcançar nanofibras com diâmetro entre $207 \text{ nm} \pm 85$ a $346 \text{ nm} \pm 158$ nm.

No trabalho de Mazzini Junior *et al.* (2020) também é possível verificar que ao utilizar a tensão aplicada de 10 kV, obteve-se a presença de *droplets* (gotas) para toda a faixa de distância de trabalho aplicada. Só foi possível obter fibras com ausência de defeitos ao utilizar a distância de trabalho de 12 cm e a tensão aplicada entre 12 a 20 kV.

Li *et al.* (2007) utilizou N, N-dimetilformamida e tetrahidrofurano na proporção 1:1 na produção de fibras de PCL. O diferencial foi a utilização de um coletor rotatório, variando a velocidade de rotação de 0 até 7000 rpm. Para a velocidade 0, obteve-se fibras com diâmetro médio de 438 ± 156 nm e 33,3 % de alinhamento e para a velocidade de 7000 rpm, obteve-se 519 ± 127 nm e com alinhamento das fibras de 94 %. As fibras apresentam uniformidade de diâmetro e sem presença de *beads*.

A **Tabela 1** exhibe, de forma resumida, os principais parâmetros e resultados desses materiais desenvolvidos a partir da eletrofiação do PCL.

Tabela 1 - Resumo de parâmetros utilizados para a eletrofiação do PCL.

Autor	% do Polímero	Solvente (Proporção)	Eletrofiabilidade	Voltagem (kV)	Distância (cm)	Diâmetro médio das NFs (nm)
Konstantinos <i>et al.</i> 2015	PCL 10 wt %	Clorofórmio	Ruim (-)	15	20	600 sem uniformidade e com <i>beads</i>
Ishii <i>et al.</i> 2005	PCL 10 wt %	Clorofórmio / Metanol 1:1	Boa (+)	12	20	250
Schnell <i>et al.</i> 2007	PCL 9 wt %	Clorofórmio / Metanol 3:1	Boa (+)	20	20	559 ± 300
Mazzini Júnior <i>et al.</i> 2020	PCL 9 wt %	Clorofórmio / Metanol 4:1	Boa (+)	12, 15, 17, 20	12 cm	P/ 12kV 346 ± 158 ; P/ 15kV 360 ± 152 ; P/ 17kV 318 ± 135 ; P/ 20kV 207 ± 85
Prabhakaran <i>et al.</i> 2008	PCL 12 wt %	Clorofórmio / Metanol 1:3	Boa (+)	12	12	350 ± 83
Li <i>et al.</i> 2007	PCL 14 wt %	DMF / THF 1:1	Boa (+)	15	20	438 - 519

Fonte: Autora, 2020.

3.4. Nanofibras utilizadas como sensores ópticos

Choi *et al.* (2017), aponta o crescente interesse no desenvolvimento de sensores químicos altamente sensíveis, seletivos e com rápido de tempo de resposta, dentre eles, os sensores ópticos de alto desempenho apresentam crescente atratividade em virtude da facilidade de uso, de forma que esses materiais exibem

uma mudança na cor ou fluorescência, após o contato com o analito de interesse, propiciando o uso em aplicações portáteis.

Os cromóforos e fluoróforos orgânicos, polímeros conjugados e nanofibras opticamente ativas têm sido amplamente explorados e as vantagens mais desejadas são a forte absorção óptica, alto rendimento quântico de fotoluminescência, sintonização das bandas de absorção e emissão e a boa processabilidade por métodos de solução. É desejável que a variação na propriedade (cor ou fluorescência) seja facilmente detectada até mesmo a olho nu, seja rápida e fabricada com materiais de baixo custo (CHOI *et al.*, 2017).

As nanofibras eletrofiadas vem apresentando resultados bastante satisfatórios para detecção de analitos, pois apresentam uma superfície exposta aprimorada com recursos ópticos que podem ser projetados para serem alterados na presença de um composto químico de interesse. A versatilidade da eletrofiação na fabricação de sensores, de forma geral, está no fato de que inúmeros compostos podem ser incorporados e eletrofiados juntos à solução polimérica, dando origem, a um material com alta área superficial, porosidade e a funcionalidade propiciada pela incorporação desses compostos capazes de interagir com o analito (COSTA *et al.*, 2012; CHOI *et al.*, 2017).

As nanofibras opticamente ativas podem ser desenvolvidas essencialmente de 3 formas: incorporando cromóforos/fluoróforos/biocromóforos/*quantum dots* em polímeros transparentes e opticamente inertes; utilizando polímeros conjugados, que podem absorver/emitir intrinsecamente luz, como constituintes da fibra; ou através de funcionalização química do polímero anexando nanosistemas opticamente ativos à superfície do mesmo (CHOI *et al.*, 2017).

A incorporação de pequenas moléculas orgânicas tradicionais em polímeros inertes é utilizada devido a facilidade de incorporação nas fibras poliméricas, possibilidade de serem projetadas e sintetizadas para se adequar a aplicação e apresentam rendimentos quânticos de alta fluorescência, mas como desvantagem elas são mais propensas a fotodegradação (GUAN *et al.*, 2015). Inúmeras moléculas orgânicas opticamente ativas podem ser incorporadas em nanofibras eletrofiadas (CHOI *et al.*, 2017).

O polímero inerte, em maior quantidade, fornece a matriz da fibra e afeta principalmente a morfologia e propriedades mecânicas, enquanto a molécula orgânica, em uma menor quantidade em comparação a matriz, fornece a

funcionalidade óptica. Choi *et al.* (2017) salienta que as soluções de eletrofição devem ser projetadas para preservar o máximo possível das propriedades de absorção ou emissão das moléculas utilizadas, de maneira que, a escolha do solvente no preparo da solução de eletrofição é um ponto crítico pois um solvente pode induzir mudanças espectroscópica.

Yonn; Chae; Kim, (2007) produziram uma nanofibra eletrofiada utilizando o monômero de diacetileno (DA) como cromóforo, o poli (óxido de etileno) (PEO) como polímero matriz inerte e o ortossilicato de tetraetil (TEOS) como melhorador de estabilidade das fibras resultantes. Assim, foi desenvolvido um sensor colorimétrico que apresenta alteração na banda de absorção (mudança de cor) nas fibras após o contato com compostos orgânicos voláteis, permitindo a detecção de diferentes solventes à olho nu, que é relevante para monitoramento ambiental e espécies perigosas a saúde.

A utilização de polímeros conjugados na estrutura das nanofibras opticamente ativas é relevante pois esses materiais exibem propriedades semicondutoras, absorção e emissão no UV, no visível e no infravermelho próximo, apresentam o efeito “fio molecular”, tem sensibilidade óptica amplificada e fotoestabilidade aprimorada. Porém a produção de fibras eletrofiadas de polímeros conjugados pode ser difícil, pois esses compostos possuem como dificuldade a baixa solubilidade, viscoelasticidade, peso molecular relativamente baixo e a espinha dorsal quase rígida que desfavorecem a formação das redes de polímeros emaranhados necessária para obtenção de jatos eletrificados estáveis desejados no processo. Apesar disso, métodos específicos estão sendo desenvolvidos para realizar a produção de forma fácil e reprodutível, como variar a composição da solução, incorporar polímeros conjugados em polímeros opticamente inertes e fabricação de fibras *core-shell* (GUAN *et al.*, 2015; CHOI *et al.*, 2017).

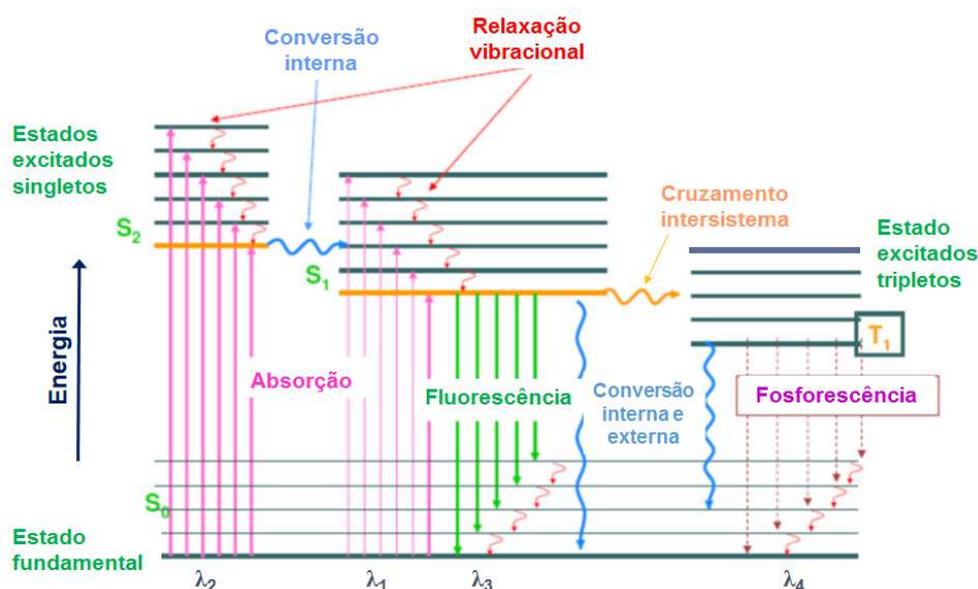
3.4.1. Nanofibras como sensores ópticos fluorescentes

A luminescência, ou fotoluminescência, é o fenômeno que alguns materiais apresentam ao absorver energia e então emitir luz visível. Os fótons da luz emitida são gerados a partir de transições eletrônicas no sólido, de modo que, quando um elétron é promovido para um estado de energia excitado, há absorção de energia, e quando o elétron decai para um estado de menor energia, ocorre emissão de luz

visível, dentro das condições de $1,8 \text{ eV} < h\nu < 3,1 \text{ eV}$. A energia absorvida (como a luz ultravioleta) causa transições da banda de valência para a banda de condução (CALLISTER; RETHWISCK, 2012).

A luminescência pode ser classificada como fluorescência, quando a reemissão ocorre em tempos muito menores que um segundo e se completa em nanossegundos após o momento da excitação, e como fosforescência, quando a reemissão ocorre em tempos mais longos e pode se estender por minutos ou horas após o final da radiação (CALLISTER; RETHWISCK, 2012; SKOOG, 2006). A **Figura 6** exibe um diagrama parcial de níveis de energia, também chamado de diagrama de Jablonski, para um sistema luminescente.

Figura 6 - Diagrama parcial de níveis de energia para um sistema luminescente.



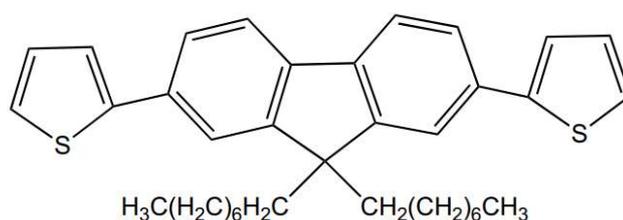
Fonte: Skoog *et al.* (2009) apud Almeida, 2016.

Os compostos que contêm anéis aromáticos, alguns compostos carbonílicos alicíclicos e alifáticos, moléculas e polímeros conjugados apresentam emissão fluorescente. As estruturas que apresentam anéis fundidos frequentemente fluorescem pois a fluorescência é particularmente favorecida em moléculas rígidas, uma vez que diminui a velocidade da relaxação não-radiativa (ou vibracional) possibilitando a relaxação por fluorescência, como por exemplo a molécula do fluoreno que é mantida rígida pelo anel central. Os heterocíclicos mais simples, como

a piridina, o furano, o tiofeno e o pirrol, não apresentam fluorescência molecular (SKOOG, 2006; LAKOWICZ, 2006)

Os derivados de fluoreno, além de deterem de eficiência de fotoluminescência, exibem boa solubilidade, alta estabilidade química e térmica e mobilidade de portador de carga (KUO; WANG; CHEN, 2008; NOGUEIRA *et al.*, 2019). Um exemplo de derivado de fluoreno é o 2,2'-(9,9-dioctil-9Hfluoreno-2,7-diil)bistiofeno (FBT) (**Figura 7**) e é o fluoróforo empregado neste trabalho. O FBT foi utilizado também por Fu *et al.* (2013) para produzir um sensor óptico para vapores de metanfetamina, apresentando alta seletividade e sensibilidade. Em contato com os vapores de metanfetamina, a fluorescência do FBT muda de azul fraco para azul brilhante em 5 minutos, com um aumento de 6,4 vezes. Fu *et al.* (2013) também constatou que o FBT apresenta fotoestabilidade em ar, característica que é vantajosa para fabricação de sensores eficientes e duradouros.

Figura 7 - Estrutura química do FBT.



Fonte: Autora (2020).

A detecção química baseada na fluorescência pode ocorrer através de dois mecanismos: o mecanismo *turn off* ou desativação e o mecanismo *turn on* ou ativação. Os sensores do tipo fluorescência *turn off*, são fundamentados no princípio em que a exposição ao analito irá induzir uma redução na intensidade de emissão, chamado de mecanismo de *quenching*. Enquanto para os sensores *turn on*, a exposição ao analito induz um aumento na intensidade de emissão, chamado mecanismo de *unquenching* (CHOI *et al.*, 2017; FU *et al.*, 2013; LAKOWICZ, 2006; THOMAS; JOLY; SWAGER, 2007; WANG *et al.*, 2012).

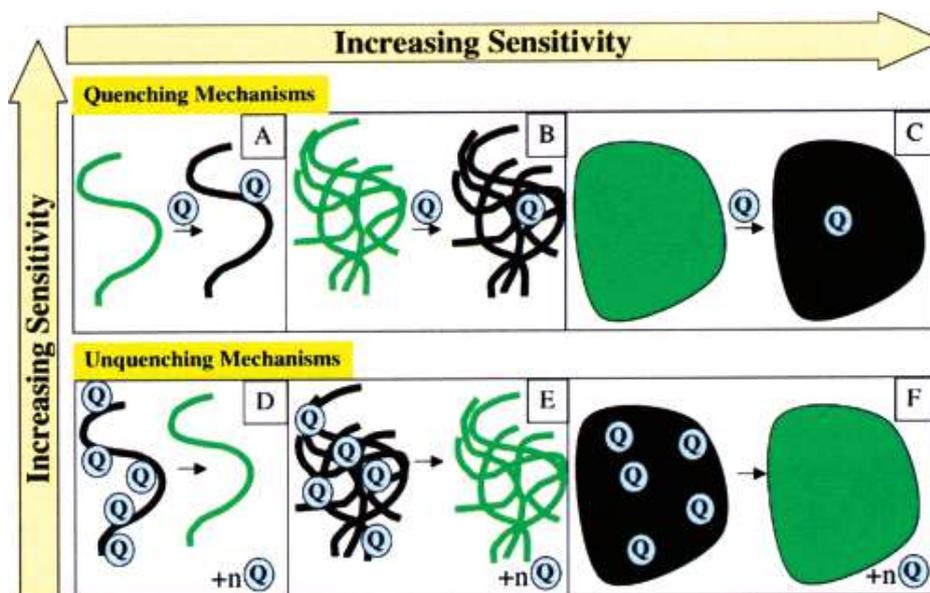
Para detecção de ultratraços, o mecanismo considerado mais adequado é o mecanismo *turn-off/quenching* com alto nível de dimensionamento. Enquanto para

detecção menos sensível, em que a concentração do analito pode ser maior, o mais apropriado é o mecanismo *turn-on/unquenching* (THOMAS; JOLY; SWAGER, 2007)

A **Figura 8** exibe a uma comparação entre os mecanismos de ativação e desativação. Primeiro, o eixo vertical mostra que o mecanismo *quenching* é geralmente mais eficiente que o *unquenching*, uma vez que na ativação, muitos compostos *quenchers* (compostos que promovem a redução na intensidade de emissão do material, representados na **Figura 8** com a letra Q), precisam ser removidos para que seja observado um aumento na intensidade de emissão, enquanto na desativação, uma baixa presença de compostos *quenchers* prontamente ocasiona a redução na intensidade de emissão. E o mecanismo *turn on* nem sempre é mais fácil de detectar, quando comparado ao *turn off*. Embora, para detecção de traços em ambientes complicados, os sensores de ativação podem apresentar melhor sensibilidade visto que existem interferências ambientais que causam um *quenching* acidental, gerando um falso positivo (THOMAS; JOLY; SWAGER, 2007)

No que diz respeito ao eixo horizontal da **Figura 7**, para ambos os mecanismos, quando as cadeias dos polímeros estão em solução (parte A ou D) o sistema exibe menor sensibilidade porque a dimensionalidade do transporte de *exciton* é reduzida, por outro lado quando as cadeias estão organizadas em filmes finos (parte C e F) a sensibilidade aumenta à medida que as cadeias são montadas em estruturas que fornecem ao *exciton* caminhos adicionais de migração de energia apresentando maior eficiência. Além disso os filmes e fibras luminescentes apresentam outras vantagens em relação a análises baseadas em solução, dentre elas destaca-se a boa estabilidade e portabilidade, detecção em tempo real, forma e tamanho ajustáveis, ampla utilização na detecção de gás / vapor e possibilidade de reciclagem (GUAN *et al.*, 2015; THOMAS; JOLY; SWAGER, 2007).

Figura 8 - Comparação entre os mecanismos *turn-off* (*quenching*) e *turn-on* (*unquenching*), a forma da cadeia polimérica e o aumento da sensibilidade.



Fonte: Thomas; Joly; Swager, (2007).

Guan *et al.* (2015) realça, em sua revisão de literatura, que o desempenho dos sensores de filmes luminescentes depende da espessura do filme, uma vez que a difusão dos analitos alvo no sensor é lenta quando os filmes apresentam uma estrutura rígida e não porosa. Além da espessura, a estrutura porosa de um material influi muito no aumento da sensibilidade. Nesse sentido, eletrofição é capaz de alcançar a formação de nanofibras com alta estrutura porosa e flexibilidade necessária utilizando vários materiais, diferentemente de métodos de *drop-casting* e *spin-coating*.

As nanofibras eletrofiadas podem ser utilizadas como sensores ópticos fluorescentes baseando-se nessa mudança da intensidade de emissão, induzida pela interação entre o analito alvo e a fibra. Essa alteração pode ocorrer pela transferência de energia ou pela transferência de elétrons entre os compostos químicos que vão ser detectados e as moléculas ativas ou nanopartículas incorporadas nas fibras. Esses sensores vêm sendo utilizados para detectar íons metálicos, biomoléculas e compostos nitroaromáticos (CHOI *et al.*, 2017).

3.4.2. Nanofibras fluorescentes para detecção de explosivos

Os explosivos são compostos capazes de reagir rapidamente produzindo uma grande quantidade de energia na forma de calor e um grande volume de gases. Esses compostos possuem grupos explosóforos em sua composição química, como os grupos nitro, nitrito, éster de nitrato, azo, azida, fulminato e clorato, que vão liberar essa energia quando sensibilizados por um acionador químico ou mecânico (JUNIOR, A. E. B., 2017).

A análise de explosivos é uma preocupação mundial pois os explosivos podem ser utilizados de forma legal pelas empresas de mineração, de fogos de artifício e de munições bélicas, porém eles também são utilizados de forma ilícita, ao serem utilizados em explosões para assaltar caixas eletrônicas e em ataques terroristas, sendo assim esses materiais são de grande interesse em investigações criminais, ciências forenses e segurança internacional (JUNIOR, A. E. B., 2017; THOMAS; JOLY; SWAGER, 2007).

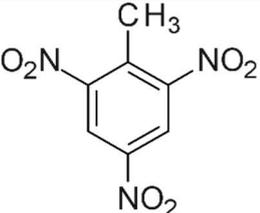
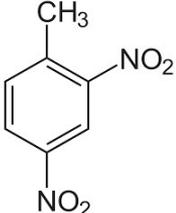
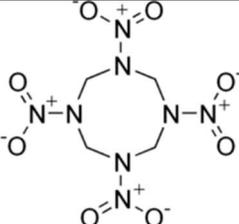
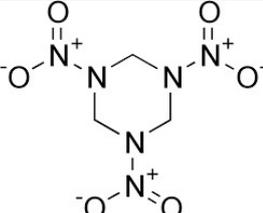
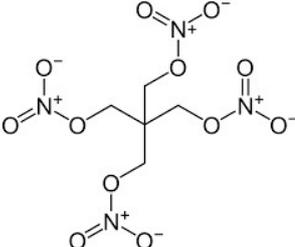
Em relação a classificação, os explosivos podem ser divididos de várias maneiras. Uma delas é a classificação quanto a velocidade de detonação, que subdivide esses materiais em altos explosivos, baixos explosivos, pirotécnicos e explosivos comerciais (). A maioria dos altos explosivos é composta por compostos orgânicos altamente nitrados, como os nitroaromáticos TNT e 2,4-DNT que são os principais explosivos militares, as nitraminas, como o RDX, ou nitratos, como o PETN. (JUNIOR, A. E. B., 2017; THOMAS; JOLY; SWAGER, 2007).

Na **Tabela 2**, agrupam-se os 5 principais alto explosivos. Esses compostos, possuem o grupo funcional nitro (NO_2), que é classificado como um grupo desativador muito forte pois são grupos aceptores de elétrons, dessa forma eles retiram elétrons do anel aromático pelo efeito indutivo retirador de elétrons, tornando o anel menos reativo (reage mais lentamente em substituições eletrofilicas) do que o benzeno e orientam a posição meta para o ataque de um eletrófilo. O efeito indutivo do substituinte nitro ocorre pois o grupo nitro ligado ao anel carrega uma carga parcial positiva interferindo na densidade eletrônica do anel, aumentando a carga positiva no anel (SOLOMONS; FRYLHLE, 2001).

Dessa forma, a presença do grupo nitro torna os compostos altamente nitrados deficientes em elétrons (capazes de aceitar elétrons), o que possibilita a detecção desses materiais por métodos como cromatografia gasosa acoplada à detecção de

captura de elétrons (GC / ECD) e a espectrometria de troca iônica (IMS). Essa característica também torna possível a detecção por meio de sensores ópticos baseados no mecanismo de transferência de elétrons fotoinduzida (PET, em inglês), de forma que os nitroexplosivos podem eficientemente extinguir a fluorescência de fluoróforos (CHOI *et al.*, 2017; DEMIREL; DAGLAR; BAYINDIR, 2013; THOMAS; JOLY; SWAGER, 2007; WANG *et al.*, 2012; XU *et al.*, 2011; YANG *et al.*, 2011).

Tabela 2 – Alguns dos principais explosivos utilizados atualmente.

Nome	Informações básicas	Estrutura	$P_{\text{vap, 25}^\circ}$ C/Torr
2,4,6-Trinitrotolueno (TNT)	Um dos principais explosivos militares e componentes das minas terrestres não explodidas em todo o mundo.		$5,50 \cdot 10^{-6}$
2,4-dinitrotolueno (2,4-DNT)	Também é um dos principais explosivos militares e componentes das minas terrestres não explodidas em todo o mundo.		$2,63 \cdot 10^{-4}$
Ciclotetrametile no-tetranitramina (HMX)	É uma nitroamina cíclica altamente explosiva, quimicamente relacionada com o RDX.		$3,01 \cdot 10^{-15}$
Ciclotrimetilenot rinitramina (RDX)	Componente de explosivos plásticos altamente energéticos, como C-4.		$3,30 \cdot 10^{-9}$
PETN (Tetranitrato de pentaeritrina)	É um dos mais poderosos altos explosivos conhecidos. É utilizado principalmente como potenciador.		$1,16 \cdot 10^{-8}$

Fonte: Autora, 2020 – Adaptado de SUN, WANG e LEI, 2015.

Pequenas moléculas conjugadas e polímeros conjugados podem ser utilizados na detecção de compostos nitroaromáticos. Os polímeros conjugados fluorescentes são considerados as principais estruturas em detecção de explosivos devido à sua migração eficiente de *excitons* ao longo da cadeia do polímero, esse efeito é chamado de amplificação de sinal de fio molecular, de forma que a partir de uma única interação da molécula explosiva (*quencher*) com o polímero fluorescente, ocorre uma extinção de fluorescência (*quenching*) de longo alcance, assim uma quantidade extremamente mínima de explosivo pode causar uma redução mensurável na emissão de luz (FLIR, 2020; WANG *et al.*, 2012).

Em 1998, Yang e Swager utilizaram o mecanismo de *quenching* de fluorescência para desenvolver um filme de polímero conjugado para detectar vapores de TNT. Com isso, a empresa ICx Nomadics desenvolveu uma série de versões de dispositivos sensores, chamados de Fido, baseados na alta seletividade desse polímero desenvolvido por Yang e Swager (1998) para detecção de TNT e 2,4-DNT. Esse aparelho permite o monitoramento em tempo real (THOMAS; JOLY; SWAGER, 2007). Diversas versões dos detectores Fido foram sendo desenvolvidas ao longo dos anos baseando-se na modificação estrutural do polímero, outras empresas como a V também entraram no mercado de detectores consolidando o sistema de detecção de explosivos baseados em sensores de polímeros conjugados.

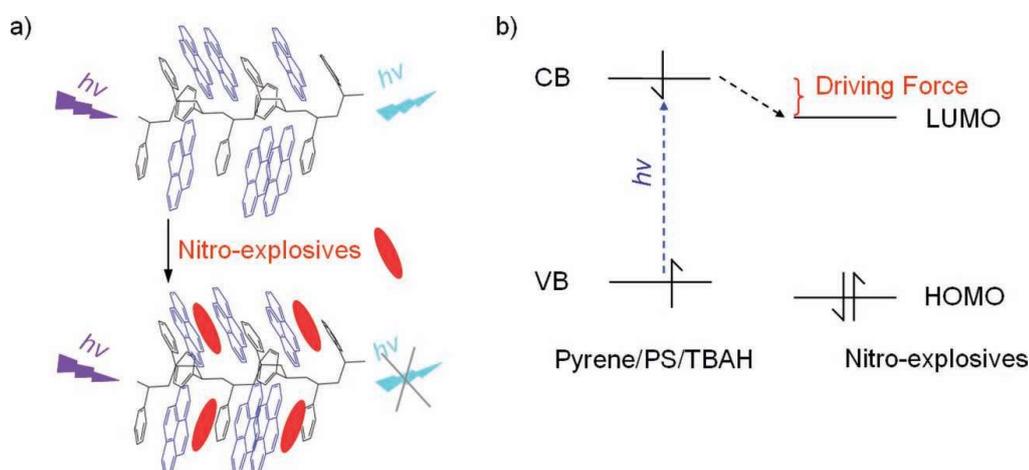
Long *et al.* (2009) desenvolveu o primeiro trabalho de detecção de explosivos a partir de nanofibras de polímeros conjugados, utilizando o PS dopado com o polímero conjugado e SDS (agente porogênico, para formação de poros). Nesse caso, não foi possível eletrofiar o polímero conjugado sozinho devido às limitações de peso molecular e solubilidade, então foi utilizado o PS como matriz. A intensidade de fluorescência, para $\lambda = 420$ nm, decaiu na presença de 2,4-DNT. O artigo fez uma comparação entre o material obtido por eletrofiação e por *spin-casting*. A nanofibra eletrofiada apresentou uma estrutura porosa e uma relação área/volume da superfície cerca de 1-2 ordens de magnitude maior que o filme por *spin-casting*, que são características consideradas favoráveis para a aplicação em detecção.

Yang *et al.* (2011) também desenvolveu nanofibras fluorescentes eletrofiadas para detecção de explosivos nitroaromáticos, utilizando a dopagem simples de utilizar TMOPP como a pequena molécula fluoróforo, PS como matriz e um agente porogênico. Obteve-se nanofibras com um diâmetro médio de 300–400 nm. O teste de quenching foi realizado em vapores saturados de explosivos e após 40 minutos

obteve-se uma extinção de fluorescência de 38 % para DNT, 17 % para o DNP, 4 % para TNT e 2 % para PA, de forma que para o TNT e PA a manta apresentou baixos valores de quenching devido à baixa pressão de vapor, concluindo-se que a sensibilidade a esses analitos está na faixa de ppb para o TNT e ppt para o PA. A sensibilidade também foi analisada para soluções aquosas.

Wang *et al.* (2012) produziu o sensor óptico fluorescente para detectar contaminantes explosivos presentes nas mãos por contato direto ou enterrados com um tempo de resposta de minutos, baseado em nanofibras de PS dopado com o fluoróforo pireno. A nanofibra de PS dopada com pireno, ao ter contato com vapores de explosivos nitroaromáticos exibe um rápido e notável *quenching* por causa do mecanismo de PET, ilustrado na **Figura 9**. Na parte a) da **Figura 9**, o fluoróforo pireno, presente na nanofibra, ao absorver energia devido a exposição de uma lâmpada de luz ultravioleta, emite luz visível na forma de fluorescência, devido a transições eletrônicas. Já quando a membrana entra em contato com o explosivo, a nanofibra não exibe fluorescência, pois ocorre uma transferência do elétron presente na banda de condução (orbital molecular LUMO) do fluoróforo que migra para a banda de condução (orbital molecular LUMO) da molécula nitroaromática (parte b) da **Figura 9**), em virtude dos nitroexplosivos apresentarem baixas energias de LUMO que podem aceitar o elétron.

Figura 9 - Mecanismo do PET (transferência de elétrons fotoinduzida) para as nanofibras desenvolvidas por Wang *et al.* (2012).



Fonte: Wang *et al.* (2012).

Além da detecção de TNT e DNT, o trabalho Wang *et al.* (2012) destaca que também foi possível detectar RDX, HMX, e PETN com um maior desempenho do que relatado por outros trabalhos por causa da conformação das moléculas de pireno e dos substituintes fenila do PS, formando um empilhamento π do PS com o pireno, que permitiu à migração eficiente de *excitons* de longo alcance, e a estrutura porosa obtida conseguindo um amplificado *quenching* e aumentando o sinal de detecção de nitroexplosivos para ppb e ppt. Essa eficiência amplificada alcançada pela utilização do PS como matriz não foi alcançada quando se utilizou o PEO, PVP e PAN, pelo fato desses polímeros não apresentarem elétrons π .

4. EXPERIMENTAL

4.1. Materiais e reagentes utilizados

O polímero utilizado como matriz foi a policaprolactona (PCL), com massa molar $M_w = 70.000 \text{ g/mol} - 90.000 \text{ g/mol}$, adquirido pela Sigma Aldrich na forma de *pellets*. O fluoróforo utilizado foi o 2,2'-(9,9-dioctil-9H-fluoreno-2,7-diil)bistiofeno (FBT), da Sigma Aldrich. E os solventes utilizados foram o clorofórmio (CHCl_3), da Qhemis, e o metanol (CH_3OH), da Dinâmica Química Contemporânea Ltda.

4.2. Preparação da solução polimérica para eletrofição

Para obtenção da nanofibra de PCL/FBT, as metodologias de Schnell *et al.* (2007), Li *et al.* (2007) e Mazzini Júnior *et al.* (2020) foram utilizadas como base para a escolha da proporção empregada. Preparou-se uma solução de 10 % de PCL (0,1 g/mL) e 2 % de FBT em relação a porcentagem de PCL (0,002 g/mL) em uma mistura de Clorofórmio/Metanol (na proporção 4:1). A solução foi isolada com papel alumínio e mantida sob agitação, durante 48 horas, para alcançar total homogeneidade. Após esse tempo, seguiu-se para a etapa do processamento por eletrofição da solução.

Tabela 3 - Parâmetros de solução selecionados.

Parâmetros de solução	Valor selecionado
Massa molar do polímero matriz	70.000 g/mol – 90.000 g/mol
Concentração dos componentes	Polímero = 10 % (0,1 g/mL) e Fluoróforo = 2 % (0,002 g/mL)
Solubilidade do solvente	FBT e PCL são solúveis em Clorofórmio e Metanol
Pressão de vapor ou volatilidade	Clorofórmio = 0,209 atm à 20 °C (CHEMCO, 2020) e Metanol = 0,128 atm à 20 °C (SIGMA ALDRICH, 2020)
Viscosidade dos solventes	Clorofórmio = 0,563 cP à 20 °C (CHEMCO, 2020) e Metanol = 0,597 cP à 20 °C (SIGMA ALDRICH, 2020)
Constante dielétrica do solvente, tensão superficial e condutividade elétrica da solução	Não estudadas neste trabalho

Fonte: Autora (2020).

4.3. Processamento das nanofibras pela técnica de eletrofiação

Na etapa de processamento a solução preparada anteriormente foi inserida no sistema de eletrofiação para obtenção das fibras. O sistema encontrava-se dentro de uma capela e constituiu-se de uma fonte de alta tensão (com variação de 0 a 30 kV) com fios conectores de ponta jacaré para o polo positivo e outro para o negativo, suporte universal e pinça para fixação da seringa de vidro (10 mL) com agulha (40 mm x 1,2 mm) em uma posição vertical, com o conector do polo positivo plugado a agulha, e a uma certa distância (distância de trabalho) colocou-se o coletor vertical, recoberto por papel alumínio para obtenção das fibras formadas a cada processamento, com o polo negativo da fonte de alta tensão conectado ao coletor.

As soluções para formação das fibras de PCL / FBT, foram submetidas a variação da tensão aplicada (12, 17 e 20 kV) e variação do tempo de aplicação da tensão (60, 180 e 600 segundos). A distância de trabalho foi de 12 cm e monitorou-se os parâmetros ambientais (umidade e temperatura), de forma que eles foram realizados à temperatura ambiente e quando a umidade relativa estava abaixo de 50 %.

Tabela 4 - Parâmetros de processamento e ambientais selecionados.

Parâmetros de processamento	Valor selecionado
Tensão aplicada	12, 17 e 20 kV
Distância de trabalho	12 cm
Vazão do líquido	2,7 mL/min.
Tempo de aplicação da tensão	60, 180 e 600 segundos
Velocidade de rotação do coletor	Não estudada neste trabalho
Parâmetros Ambientais	Valor selecionado
Umidade	Abaixo de 50 % UR
Temperatura	Temperatura ambiente (Entre 20 a 25 °C)

Fonte: Autora (2020).

4.4. Caracterização das membranas nanofibrosas

Para caracterizar o compósito obtido, utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a espectroscopia de fluorescência (FL), a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), a análise termogravimétrica (TGA) e a calorimetria diferencial de varredura (DSC). As análises de MEV, FTIR, TGA e DSC foram realizadas no Instituto Federal de Alagoas (IFAL), sob a supervisão do Prof. Dr. Johnnatan Duarte, e as análises de FL foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais (LCMMAT/UFAL), sob supervisão do professor Eduardo Fonseca e com o auxílio da Técnica Ana Rúbia Batista Ribeiro.

4.4.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com o intuito de avaliar as características morfológicas e de geometria, como a dispersão e homogeneidade das fibras, a presença de defeitos estruturais como os *beads* (contas) e aglomerados, a variação do diâmetro médio com o desvio padrão, a orientação e o alinhamento das fibras, utilizou-se a MEV. Essa técnica tem sido a mais utilizada para analisar as nanofibras pelo fato de fornecer uma visão mais geral da amostra e ser capaz de obter imagens de nanofibras com diâmetros de no mínimo 200 nm. Quando deseja-se visualizar nanofibras com diâmetro entre 10 a 50 nm ou deseja-se observar a distribuição de nanopartículas dispersas nas fibras, pode-se utilizar a microscopia eletrônica de transmissão (MET) (COSTA, R. G. F. *et al*, 2012).

As análises foram feitas no equipamento da marca Tescan, utilizando como parâmetros voltagem de 10 kV, distância da amostra (WD) de 9 mm e *view field* de 20,1 μm , 50 μm e 141 μm , e nesse microscópio fez-se necessário realizar um recobrimento de ouro nas amostras a partir de um metalizador da marca Quorum, modelo Q150R ES.

Os valores de diâmetro médio das fibras foram mensurados com o *software ImageJ 1.52a* a partir das micrografias de MEV. Para cada amostra selecionou-se 100 valores de diâmetros das fibras e com o *software Origin* gerou-se a distribuição do diâmetro das fibras em relação a frequência com que estes ocorreram na amostra, construindo assim um histograma para cada micrografia.

4.4.2. Espectroscopia de fluorescência (FL)

O espectro de fluorescência, obtido a partir da FL, pode nos informar sobre reações no estado excitado do fluoróforo. O espectro de emissão de fluorescência exibe a intensidades de fluorescência em função do comprimento de onda de emissão, quando o comprimento de onda da luz de excitação é fixado. Uma das características importantes da fluorescência é a detecção de alta sensibilidade e poder fornecer informações sobre processos moleculares, como por exemplo interações entre moléculas de solvente com fluoróforos (LAKOWICZ, 2006).

Neste trabalho foi utilizado o espectrofluorímetro de modelo Fluorolog 3 e marca Horiba-Jobin Yvon. O espectro de emissão foi obtido para a faixa de comprimento de onda entre 450 nm até 750 nm, com um comprimento de onda de excitação de 400 nm, à temperatura ambiente por detecção frontal (30°) e abertura da fenda de 5 nm. Com o software *Origin* tratou-se os gráficos gerados pelo equipamento.

4.4.3. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR é utilizada para elucidar a estrutura molecular e a identidade dos grupos funcionais presentes nas nanofibras. É possível a avaliar a presença da porcentagem do fluoróforo no polímero matriz e assim, estudar se existe interações intermoleculares entre os dois materiais, bem como avaliar a influência do processamento por eletrofiação na estrutura química dos materiais eletrofiados (COSTA, R. G. F. *et al*, 2012).

O espectrofotômetro empregado foi o da Thermo Scientific de modelo FTIR Nicolet iS 10 e utilizou-se a técnica de reflexão total atenuada (ATR), na faixa do infravermelho médio, realizando 16 varreduras de comprimento de onda entre 600 cm⁻¹ até 4000 cm⁻¹.

4.4.4. Análise termogravimétrica (TGA)

Na análise termogravimétrica ou termogravimetria, a massa da amostra é medida em função da temperatura e essa análise pode fornecer várias informações como estabilidade térmica, estabilidade oxidativa, composição de sistemas multicomponentes, vida útil estimada de um produto, entre outros dados. Uma

amostra submetida a TGA, pode sofrer perdas de massa, como decomposição, evaporação, redução ou dessorção, e/ou ganho de massa, como oxidação ou absorção (COSTA, R. G. F. *et al*, 2012).

O perfil de TGA pode ser afetado por diversos parâmetros, como fatores instrumentais ou características da amostra. O equipamento utilizado foi o TGA-50 Thermogravimetric Analyzers da Shimadzu. A amostra, com massa de 1,151 g, foi colocada em uma célula de platina, em uma atmosfera de nitrogênio de fluxo de 50 mL/min. O método dinâmico foi escolhido, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, para um intervalo de 25 a 800 °C.

4.4.5. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A DSC é uma técnica em que a diferença entre as potências elétricas, em uma amostra e um material de referência, é medida em função do tempo e da temperatura. As análises de DSC são muito úteis pois permitem a obtenção de dados referentes a alterações químicas ou físicas na amostra. A amostra irá passar por eventos endotérmicos, como aquecimento, transição vítrea, evaporação e fusão, ou por eventos exotérmicos, como oxidação, cristalização, combustão, entre outros processos (MATOS, J.R., 2017).

O Differential Scanning Calorimeter DSC-60 da Shimadzu foi o equipamento utilizado para obter as curvas das fibras de PCL / FBT. Sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min, a amostra, com massa igual a 1,18 g, foi aquecida a uma taxa de 10 °C / min, para o intervalo de 21 °C a 180°C.

4.5. Análises qualitativas para utilização das nanofibras como dispositivo óptico fluorescente frente a explosivos nitroaromáticos

De maneira a investigar a aplicabilidade das nanofibras como sensores ópticos fluorescentes para compostos explosivos de interesse forense, realizou-se testes de *quenching* frente a explosivos nitroaromáticos.

Para realização do teste de *quenching*, investigou-se o comportamento da extinção da fluorescência para 5 compostos: TNT, HMX, PETN, emulsão e estopim, que foram cuidadosamente cedidos pelo laboratório da POAL. Seguindo a

metodologia proposta por Wang *et al.* (2012) para detecção de impressões digitais contaminadas por partículas explosivas por contato direto, produziu-se nanofibras durante um tempo de processamento 10 minutos, com o objetivo de destacar a membrana do papel alumínio, e recortou-se em formato padrão de aproximadamente 2x2 cm. De posse das mantas recortadas, colocou-se uma pequena quantidade residual de amostra explosiva, da forma pura em que foi encontrada pela POAL, sobre o dedo, com luva nitrílica, e em seguida o dedo foi pressionado rapidamente na manta nanofibrosa.

Verificou-se, de forma visual, o resultado com auxílio da excitação por lâmpada de luz UV portátil ($\lambda = 365 \text{ nm}$), após 5 minutos e até no máximo 4 dias para verificar a mudança durante um período maior. Além da análise de FL das membranas antes dos explosivos abordada em 4.4.2, utilizou-se a FL para obter os espectros após a exposição pelo toque frente ao explosivo (após 4 dias de exposição) e para realizar o estudo dos espectros de emissão em virtude da exposição ao TNT sólido ao longo do tempo (estudo cinético).

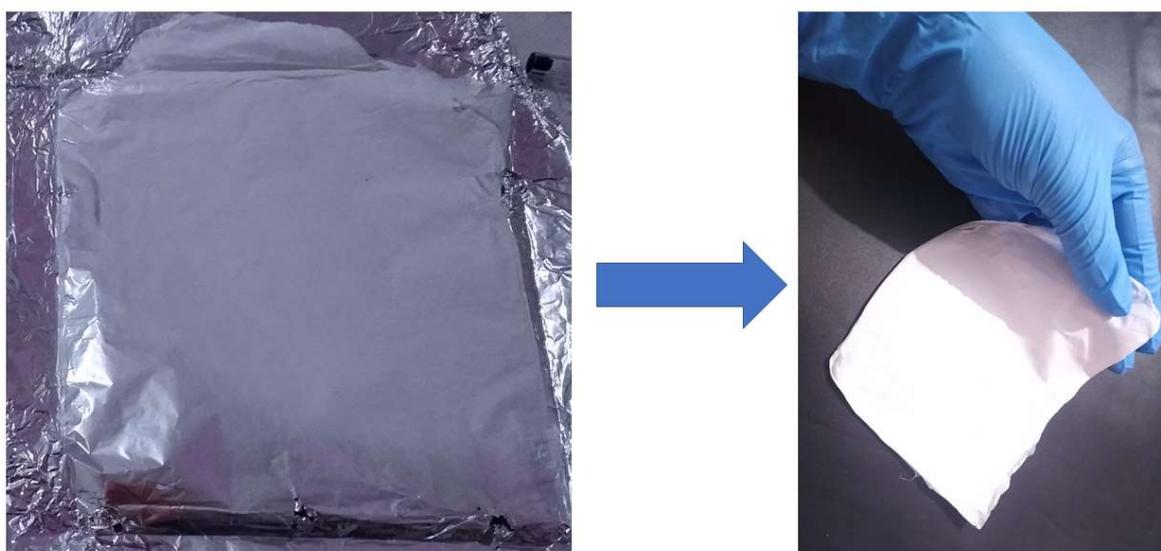
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Produção das nanofibras de PCL / FBT por eletrofição

Com os parâmetros de solução definidos, a solução polimérica foi submetida a variação da tensão elétrica aplicada, a partir de uma fonte alta tensão, durante o processamento por eletrofição. Para os três potenciais utilizados (12 kV, 17 kV e 20 kV), foi observado, em escala macroscópica, que as membranas apresentaram superfície homogênea e ausência de defeitos estruturais visuais e constatou-se que a tensão aplicada de 17 kV foi a que originou melhor resultado visual. A **Figura 10** exibe a membrana de 17 kV no coletor de papel alumínio e após a retirada do mesmo.

Além da tensão elétrica aplicada, outro parâmetro de processo avaliado foi o tempo de eletrofição, que permite originar um material mais espesso ou mais fino no coletor. Assim, preparou-se amostras mais finas, ao aplicar o tempo de 60 segundos, para serem utilizadas na visualização das fibras pela técnica de MEV, e preparou-se amostras mais grossas, aplicando o tempo de 600 segundos, que demonstraram uma maior facilidade em desprender do papel alumínio, portanto foram utilizadas para os testes de *quenching* e demais caracterizações.

Figura 10 – Membrana de PCL / FBT.

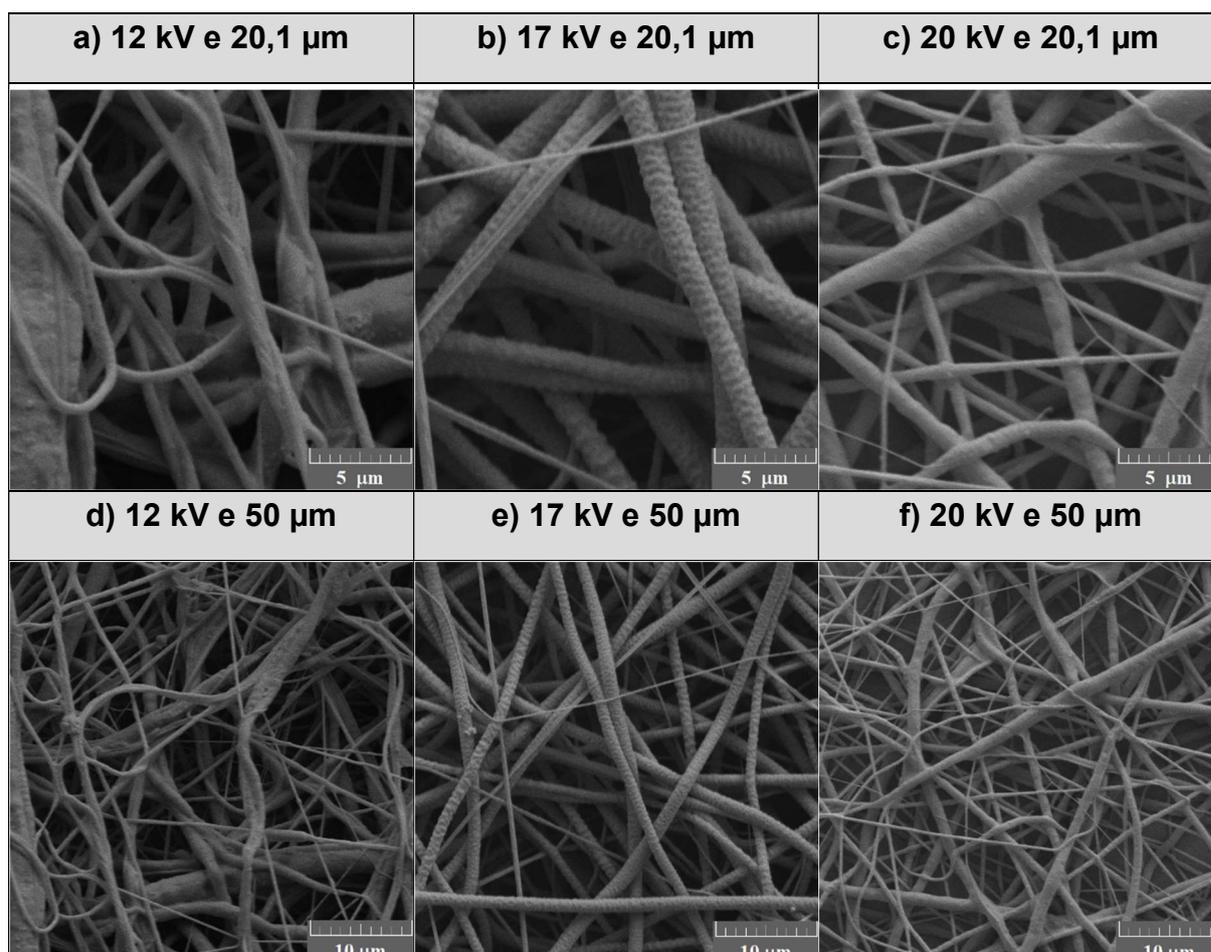


5.2. Caracterização morfológica por MEV da nanofibra de PCL / FBT

Controlar a morfologia na escala de fibra individual é essencial para desenvolver sensores eficazes, uma vez que fibras com menor diâmetro são mais desejadas por apresentarem superfície aprimorada disponível para interação com os analitos (CHOI *et al.*, 2017). Assim, a caracterização por MEV é importante para avaliar a necessidade de realizar modificações no preparo da solução polimérica ou no processamento por eletrofição, para dessa forma, alcançar a morfologia desejada.

As membranas eletrofiadas, obtidas a partir da variação dos três potenciais, foram submetidas a análise de MEV. O **Quadro 4** exibe as micrografias para os três potenciais (12 kV, 17 kV e 20 kV) e com a variação de *view field* (realizada no microscópio) de 20,1 μm e 50 μm , para a melhor visualização da morfologia das fibras.

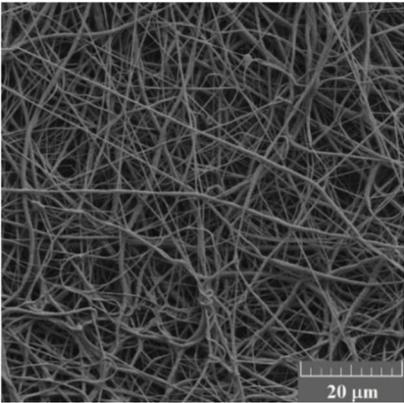
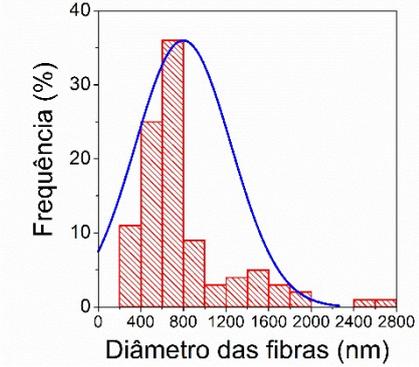
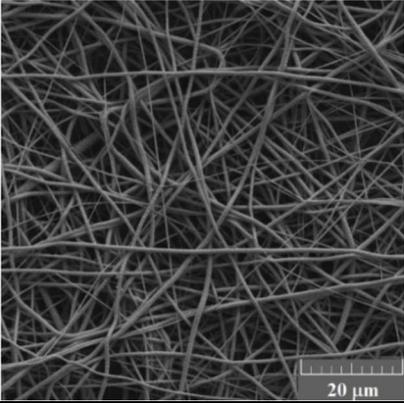
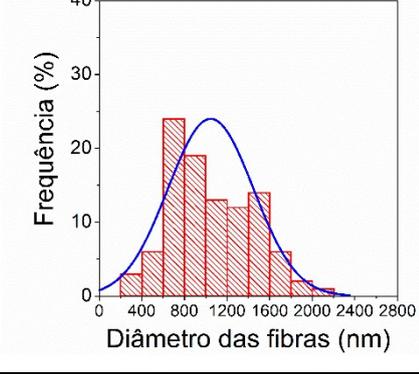
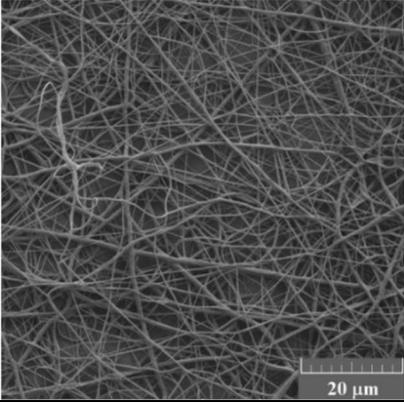
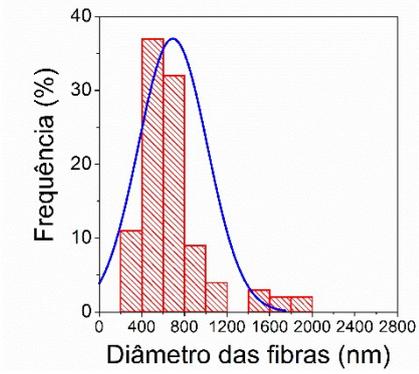
Quadro 4 - Micrografias das nanofibras de PCL / FBT.



Fonte: Autora, 2020.

O **Quadro 5** exibe as micrografias, em escala de 141 μm e os respectivos histogramas com a curva normal.

Quadro 5 - Micrografias e histograma de distribuição do diâmetro médio das fibras presentes nas mantas de 10% PCL / 2% FBT em Clorofórmio/ Metanol (4:1).

Parâmetro	Micrografia	Histograma
12 kV		
17 kV		
20 kV		

Fonte: Autora, 2020.

Para as três tensões utilizadas e para os três *view fields* variados, é possível identificar que as fibras, de forma geral, apresentaram pouquíssimos defeitos (presença de *beads*) ou de fibras quebradas. Para a tensão aplicada de 12 kV, as micrografias não apresentaram *beads*, mas apresentaram emaranhados e presença de fibras com diâmetros heterogêneas, que pode ser justificado pela baixa tensão aplicada. Para a tensão aplicada de 17 kV, pode-se observar uma grande diferença visual em relação as tensões de 12 kV e 20 kV, de forma que a membrana apresentou claramente uma maior uniformidade visual das fibras, com ausência de *beads*, ausência de aglomerados e com boa formação volumétrica para o tempo e volume que foram utilizadas no processamento. Por fim, para a micrografia referente a tensão aplicada de 20 kV, percebe-se a presença de fibras menores e com ausência de *beads*, mas com a presença de alguns aglomerados.

No tocante ao diâmetro médio das fibras obtidos a partir do histograma, as fibras obtidas com uma tensão aplicada de 12 kV apresentaram diâmetro médio de 797 ± 450 nm, com a tensão aplicada de 17 kV o diâmetro médio foi de 1046 ± 400 nm, e com tensão aplicada de 20 kV o diâmetro médio obtido foi de 690 ± 324 nm. Para os histogramas de 12 kV e 20 kV, a maioria dos valores encontra-se no intervalo entre 400 a 1000 nm, enquanto para o histograma de 17 kV, existe uma maior variabilidade dos valores de diâmetro localizando-se na faixa de 400 a 1600 nm.

Mazzini Junior (2020) desenvolveu nanofibras a partir de 9% de PCL puro que apresentaram diâmetros médios de 346 ± 158 nm (para 12 kV), 318 ± 135 nm (para 17 kV) e 207 ± 85 nm (para 20 kV). Ao incorporar fluoróforos na matriz PCL, ele obteve nanofibras de 9 % PCL / 2 % de dansil cadaverina com diâmetros médios de 702 ± 336 nm (para 12 kV), 431 ± 189 nm (para 17 kV) e 252 ± 97 nm (para 20 kV) e também obteve nanofibras de 9 % PCL / 2 % de dansil glicina com diâmetros médios de 363 ± 307 nm (para 12 kV), 229 ± 185 nm (para 17 kV) e 224 ± 22 nm (para 20 kV).

À vista disso, as nanofibras desse trabalho apresentaram maior diâmetro do que as reportadas por Mazzini Junior (2020). Isso pode ser explicado em virtude da concentração de polímero matriz utilizada para produzir as nanofibras de PCL / FBT ter sido maior o que proporcionou um aumento na viscosidade da solução ocasionado o aumento no diâmetro médio. **Esse aumento também pode ser devido ao tamanho dos fluoróforos, visto que o FBT é uma molécula grande quando comparado aos fluoróforos dansil cadaverina e dansil glicina.** E embora os valores reportados por

Mazzini Junior (2020) terem apresentado diâmetros menores, as fibras obtidas por ele apresentaram maior quantidade de *beads*, que não foram observadas neste trabalho.

Apesar de ser o histograma com maior variabilidade, optou-se por continuar o desenvolvimento do estudo da membrana de PCL / FBT com a tensão aplicada de 17 kV por seu resultado visual macroscópico, ausência de defeitos, uniformidade visual e seu diâmetro médio se encontrar na escala de nanômetros. Dessa maneira, as caracterizações e testes abordados em seguida foram realizadas apenas com as membranas obtidas por 17 kV.

5.3. Caracterização por espectroscopia de fluorescência da nanofibra de PCL / FBT

A princípio, o comportamento de luminescência a olho nu foi investigado com auxílio da excitação por lâmpada de luz UV portátil (para $\lambda = 365$ nm). Verificou-se que as membranas contendo apenas PCL não apresentam fluorescência (polímero opticamente inerte), enquanto as membranas de PCL / FBT exibiram a fluorescência azul ciano, característica do fluoróforo FBT (FU *et al.*, 2013). A **Figura 11** exibe uma fotografia das mantas, uma ao lado da outra para evidenciar a diferença na exibição da fluorescência, de forma que a manta de PCL estava do lado esquerdo da imagem e a manta de PCL / FBT, do lado direito da imagem. Pontuou-se, para as 3 tensões aplicadas, a presença de fluorescência uniforme de FBT por toda a manta, o que sugere a homogênea distribuição do fluoróforo no polímero matriz, assim como Wang *et al.* (2012) observou nas mantas de pireno dopadas com PS.

Figura 11 - Membranas de PCL, à esquerda, e de PCL / FBT, à direita, sob luz UV ($\lambda = 365$ nm).

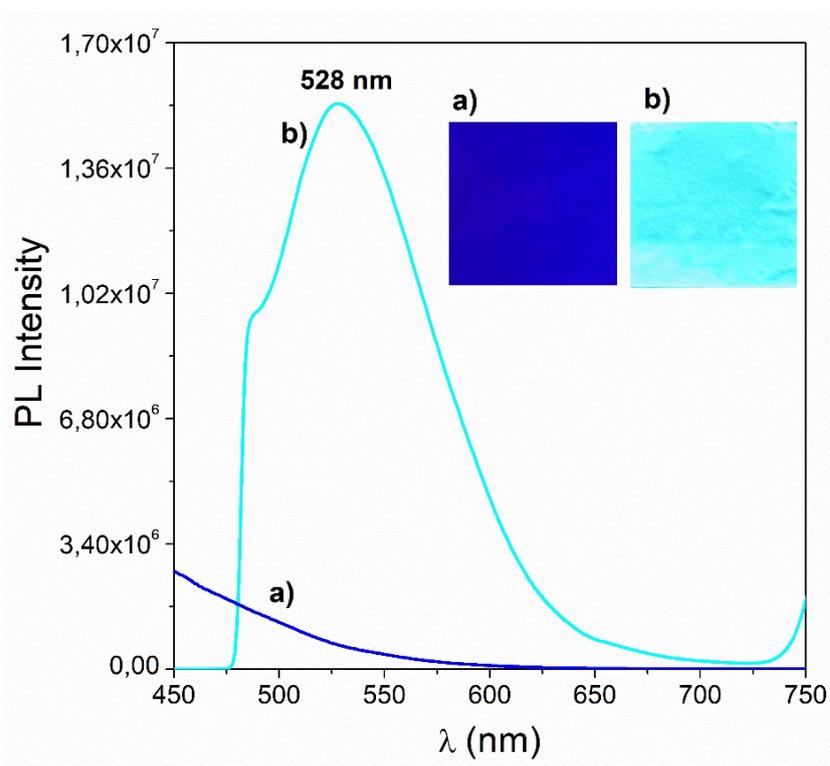


Fonte: Autora, 2020.

Em relação as propriedades de luminescência do monômero FBT, Nogueira *et al.* (2019) investigaram o comportamento do FBT em solução de N-metil-2-pirrolidona (NMP), de forma que o espectro de emissão exibiu duas bandas em 454 e 490 nm, quando excitado em 355 nm. Já Fu *et al.* (2013), investigaram as propriedades luminescentes do FBT em solução de THF e no estado sólido de filme, observando que o comprimento de emissão máximo foi em 404 nm para o FBT em solução e em 414 nm para o FBT em filme. Nesse caso, o rendimento quântico de fluorescência relativa para o FBT foi de $\Phi_f = 0.156$ em THF, com 9,10-difenilantraceno como padrão.

A **Figura 12** exibe os espectros de fluorescência para as mantas de PCL e de PCL / FBT, obtidos para a faixa de comprimento de onda de 450 nm até 750 nm com um comprimento de onda de excitação em 400 nm. Nessa faixa, o PCL não exibe fluorescência, enquanto que o composto de PCL / FBT exibe fluorescência com uma banda referente a máxima emissão em $\lambda = 528$ nm. Constata-se então a eficiente incorporação do FBT no polímero matriz PCL.

Figura 12 - Espectros de emissão das membranas de a) PCL e b) PCL / FBT e suas fotoluminescências quando expostos a luz UV em $\lambda = 365$ nm.

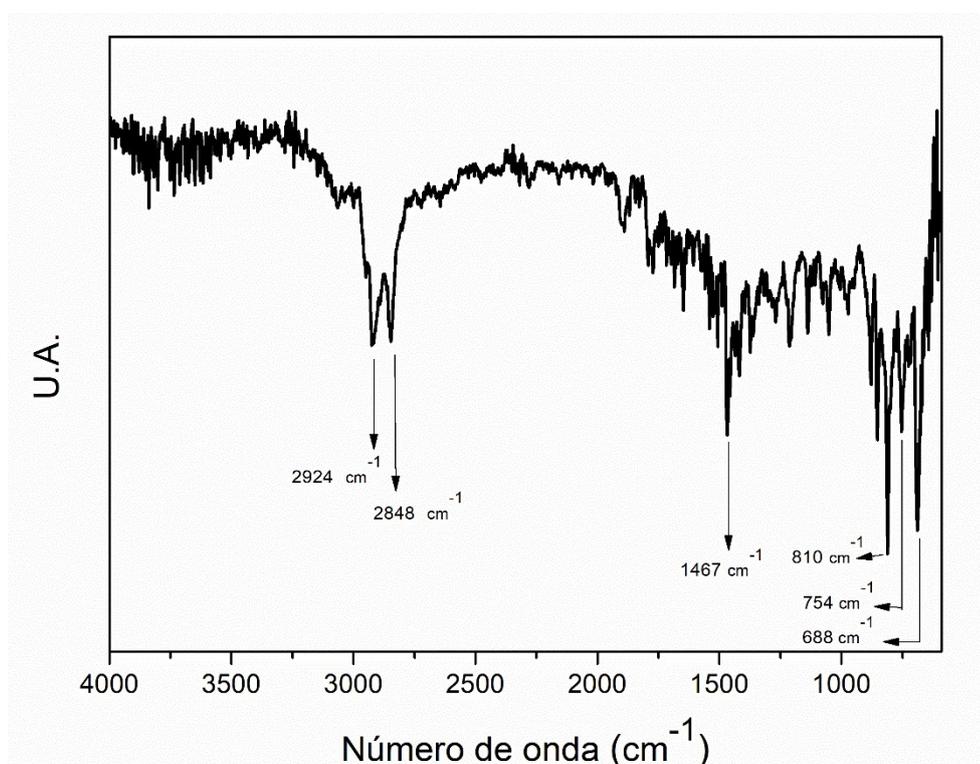


Fonte: Autora, 2020.

5.4. Caracterização por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para realizar a caracterização estrutural para o compósito PCL / FBT, efetuou-se primeiro a caracterização para o fluoróforo FBT, visto que o espectro de absorção na região do infravermelho para a membrana de PCL foi realizado por Mazzini Junior *et al.* (2020). A **Figura 13** exibe o espectro de FTIR para o FBT.

Figura 13 - Espectro de FTIR para o fluoróforo FBT em pó.



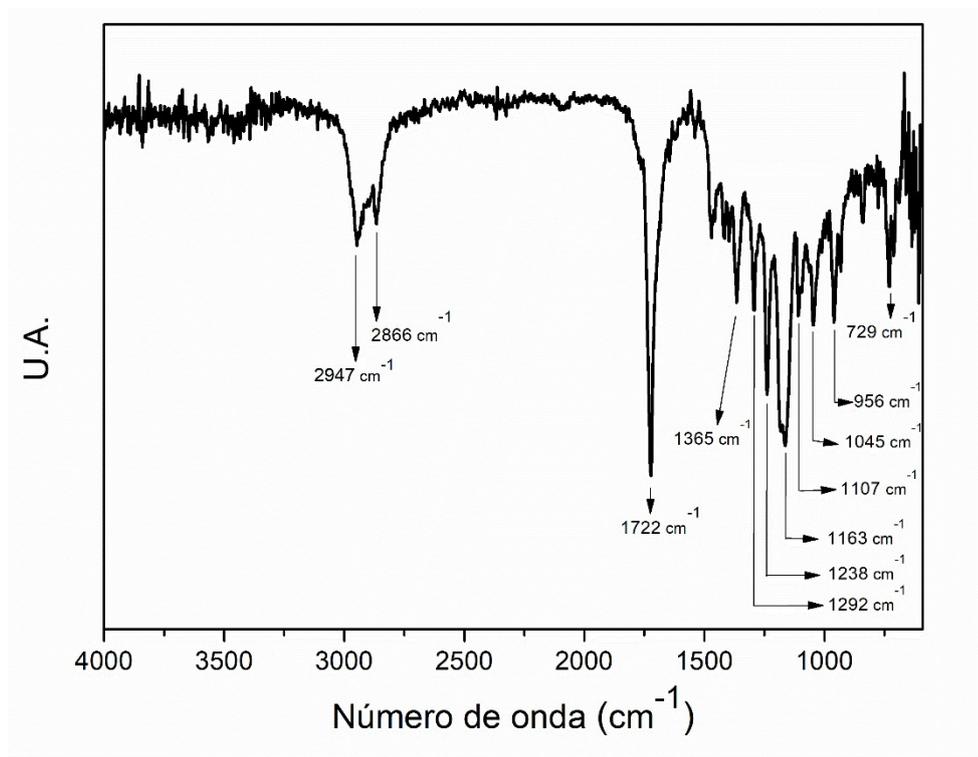
Fonte: Autora, 2020.

Nesse espectro, identifica-se as bandas em 2924 e 2848 cm⁻¹ relativas ao alongamento C-H assimétrico e simétrico, respectivamente. Entre 1600 a 1450 pode-se observar absorções de estiramento da ligação C=C do anel aromático e em 1465 cm⁻¹ pode-se observar absorção de dobramento característica do CH₂, em virtude das ligações duplas em anéis, por serem frequentemente simétricas ou quase simétricas, absorverem com menor intensidade do que aquelas que não estão em anéis, atribuiu-se o 1467 cm⁻¹ ao dobramento da ligação CH₂ (PAIVA *et al.*, 2010). Em 810 e 754 e

cm^{-1} são observadas as bandas de vibrações de dobramento fora do plano para o C-H aromático (PAIVA *et al.*, 2010; CHEN EM *et al.*, 2016). Por fim, em 688 cm^{-1} identifica-se o hidrogênio alfa do anel tiofeno (CIHANER; ALGI, 2008).

O espectro de FTIR para a membrana de PCL / FBT é apresentado na **Figura 14**.

Figura 14 – Espectro de FTIR para a membrana de PCL / FBT.



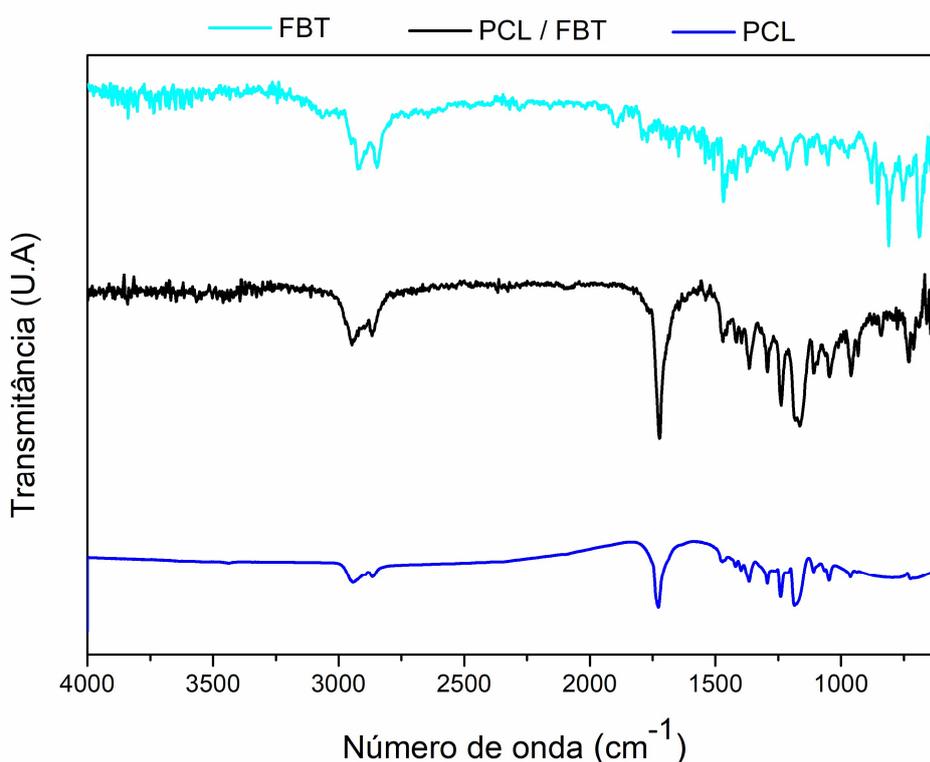
Fonte: Autora, 2020.

Em 2946 cm^{-1} verifica-se o alongamento assimétrico CH_2 e em 2866 cm^{-1} o alongamento simétrico CH_2 . Em 1722 cm^{-1} , observa-se o sinal forte e intenso referente a vibração de alongamento do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$), característica devido ao momento dipolar existente na carbonila. Na região da impressão digital da molécula, faixa de 1500 até 600 cm^{-1} , observa-se no espectro a região de ligações simples, e os ésteres apresentam duas ou mais bandas, que ocorrem na faixa de 1300 a 1000 cm^{-1} , logo a banda em 1238 cm^{-1} é atribuída ao alongamento assimétrico da ligação $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ e a banda em 1163 cm^{-1} é devido ao alongamento simétrico da ligação $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. O pico em 729 cm^{-1} é atribuído ao movimento de *rocking* associado com quatro ou mais

grupos CH₂ em uma cadeia aberta (denominada banda de cadeia longa) (MAZZINI JUNIOR *et al.*, 2020; PAIVA *et al.*, 2010).

A **Figura 15** exibe os espectros de FTIR para o FBT sólido, para a membrana de PCL e para a membrana de PCL / FBT, em uma só gráfico. Apesar de algumas bandas serem sobrepostas no espectro da membrana de PCL / FBT, é possível identificar as principais características do FBT no composto de PCL / FBT, porém em virtude da concentração de FBT ser bastante baixa em relação ao polímero matriz PCL, observa-se com mais evidência as bandas relativas ao PCL. Para o composto, não ocorreu a presença de novas bandas de absorção.

Figura 15 - Espectro de FTIR para o FBT sólido, membrana de PCL e membrana de PCL / FBT.

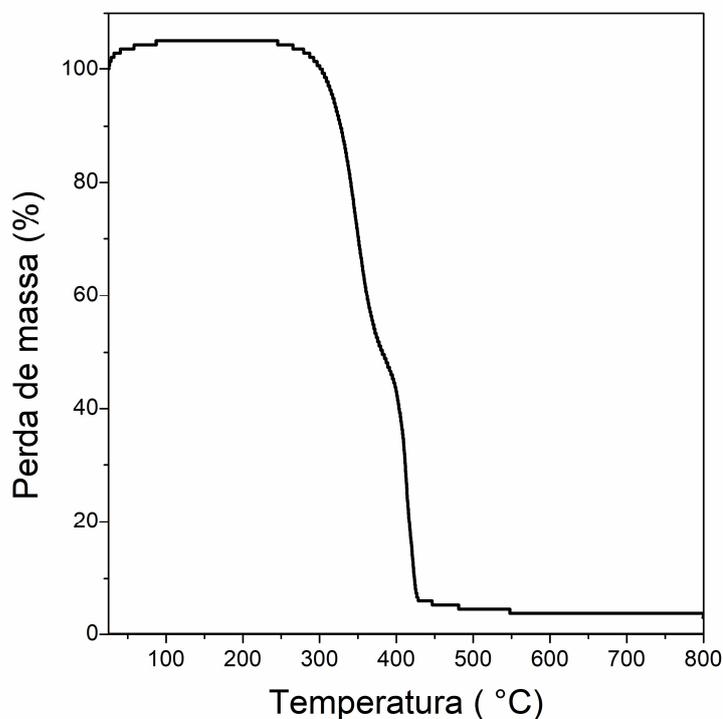


Fonte: Autora, 2020.

5.5. Caracterização por análise termogravimétrica (TGA)

A influência da adição de 2 % do fluoróforo FBT na estabilidade térmica da membrana de PCL / FBT foi investigada pela TGA. A **Figura 16** apresenta a curva da perda de massa (TG). Com a curva de TG pode-se quantificar cada perda de massa e com a DTG determina-se a temperatura que ocorre a maior queda da massa naquele evento.

Figura 16 – Termograma TGA da membrana de PCL / FBT.



Fonte: Autora, 2020.

A partir da **Figura 14**, identificam-se duas etapas de perda de massa para o compósito PCL / FBT. A partir de, aproximadamente, 280 °C iniciou-se a 1ª perda de massa, resultando em uma redução de 56,33 % (0,761 mg) e em aproximadamente 385 °C iniciou-se a 2ª perda de massa com redução de 44,48 % (0,601 mg).

A TGA da nanofibra eletrofiada de PCL puro foi realizada por Mazzini Junior *et al.* (2020), e em tal caso, a perda de massa dessa membrana aconteceu em um único estágio com 96,68 % de perda (Δm), apresentou uma temperatura inicial de

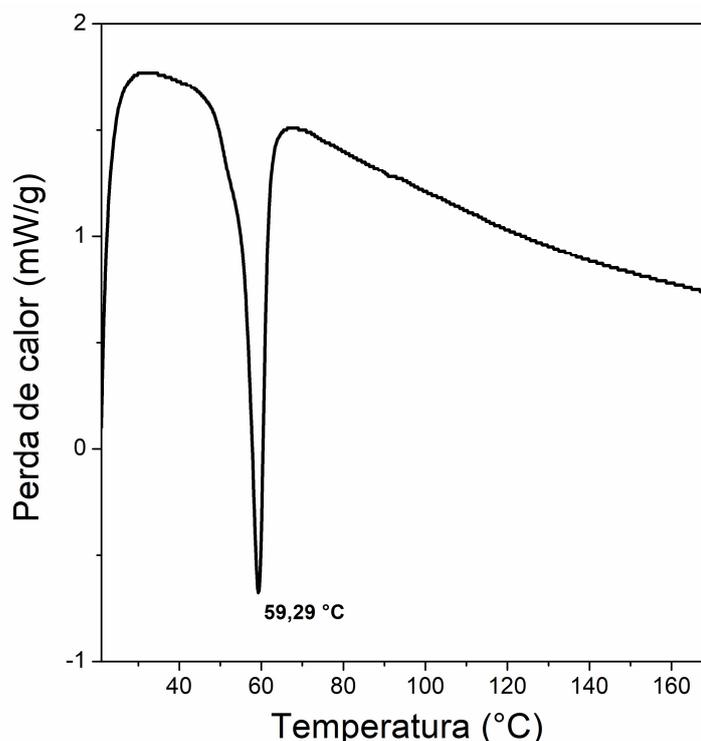
degradação (Ti) de 258,20 °C, estabilidade até 380 °C e a completa degradação ocorreu em aproximadamente 410 °C.

Diante disso, percebe-se que a adição de 2 % do FBT na membrana de PCL resultou em um processo de degradação térmica em duas etapas, ao invés da única etapa do PCL puro. Essa situação também foi observada por Mazzini Junior et al. (2020) ao incorporar fluoróforos derivados de dansila na nanofibra de PCL.

5.6. Caracterização por calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A TGA, abordada no tópico anterior, e a DSC são técnicas utilizadas para avaliar o efeito do processamento nas propriedades do material. Com a DSC é possível visualizar zonas de transições e reações dos polímeros. A temperatura de transição vítrea (Tg) para a membrana eletrofiada de PCL ocorre em, aproximadamente, - 60 °C, a temperatura de fusão (Tf) entre 58 a 64 °C e a temperatura de cristalização (Tc) ocorre em, aproximadamente, 34 °C (MAZZINI JÚNIOR, 2020). A **Figura 17** exibe a curva de DSC para o compósito PCL / FBT.

Figura 17 – Curvas de DSC da membrana de PCL / FBT.

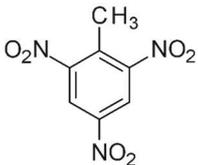
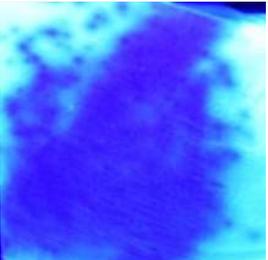
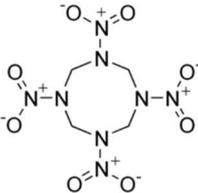
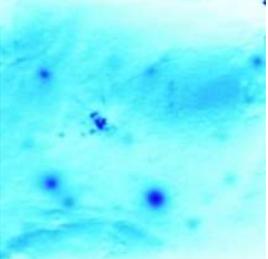
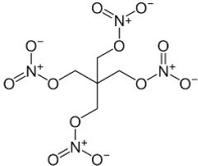
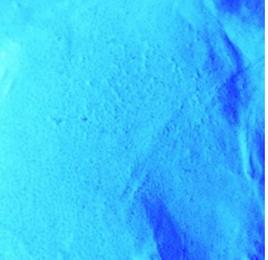
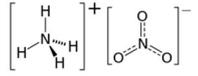
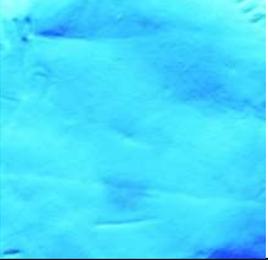
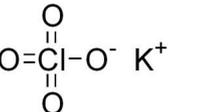
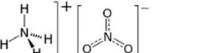
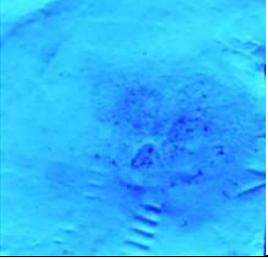


A partir da curva de DSC da membrana de PCL / FBT, observa-se um único pico endotérmico referente a T_f e verifica-se que a adição de 2 % do fluoróforo não modificou essa temperatura, que se manteve em torno de 59 °C. No trabalho de Mazzini Junior, E. G. também foi possível observar que a adição de 2 e 5 % de fluoróforo na membrana de PCL não modificou de forma significativa na T_f , que manteve-se em 57,08 °C e 56,97 °C, dessa forma não ocorreu interferência na cristalinidade do PCL e proporcionando a formação de cristais com volume equivalente. **POR QUÊ?**

5.7. Análises qualitativas para utilização das nanofibras como dispositivo óptico fluorescente frente a explosivos nitroaromáticos

O comportamento da extinção da fluorescência foi investigado para 5 compostos: o TNT (2-metil-1,3,5-trinitrobenzeno), o HMX (ciclotetrametileno-tetranitramina), o PETN (tetranitrato de pentaeritrina), a emulsão (com composição variável que pode conter nitrato de amônia, guanidina e ureia) e o estopim (também com composição variável que pode conter nitratos). O **Quadro 6** exibe a imagem das membranas de PCL / FBT, quando excitada com luz UV ($\lambda = 365$ nm), antes da exposição ao explosivo e após 4 dias de exposição após a exposição de resíduos do explosivo sólido. A exposição foi com apenas uma pequena quantidade residual da amostra explosiva, da forma pura em que foi encontrada pela POAL, para alcançar a forma mais prática de aplicação portátil.

Quadro 6 – Resultado dos testes de *quenching* para as membranas de PCL / FBT.

Explosivo		Membrana antes da exposição	Membrana após de 4 dias de exposição
Nome	Estrutura		
TNT			
HMX			
PETN			
Emulsão			
Estopim	 		

Fonte: Autora, 2020.

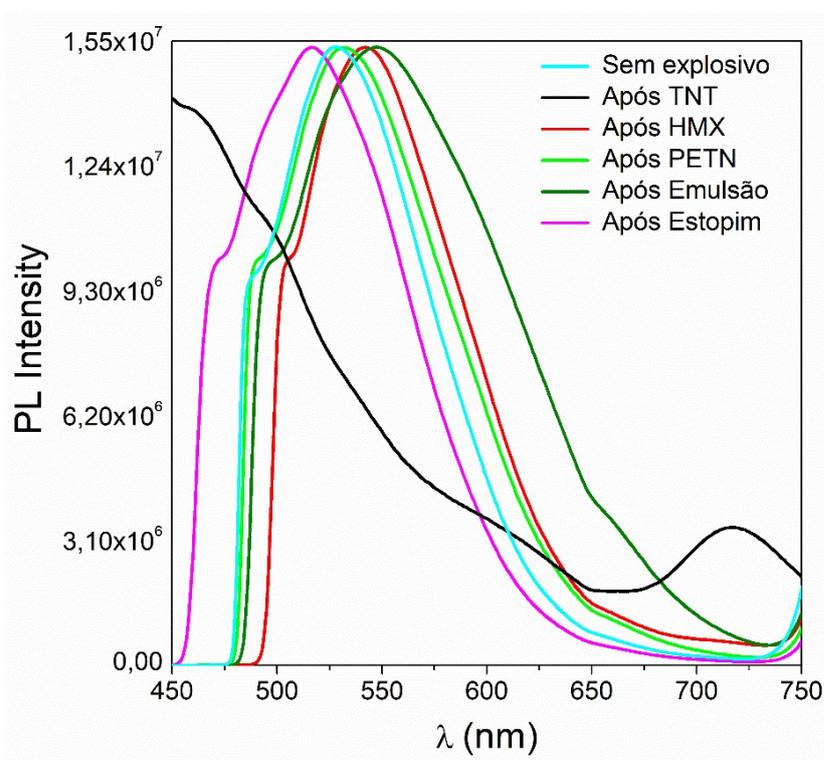
A atuação da membrana de PCL / FBT como sensor óptico fluorescente para explosivos nitroaromáticos é baseada na fluorescência, de modo que a exposição ao analito irá induzir uma redução na intensidade de emissão (mecanismo *turn off*). A mancha escura evidente na nanofibra após o contato com TNT exhibe esse mecanismo de *quenching* da fluorescência (**Quadro 6**). Esse mecanismo é atribuído à transferência de elétrons fotoinduzida (PET) da molécula rica/doadora em elétrons (FBT) para a molécula deficiente/aceptora em elétrons (TNT). O elétron presente na banda de condução (orbital molecular LUMO) do FBT migra para a banda de condução (orbital molecular LUMO) da molécula nitroaromática, em virtude dos nitroexplosivos apresentarem baixas energias de LUMO que podem aceitar o elétron (CHOI *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2012; XU *et al.*, 2011; DEMIREL *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2011).

Esse mesmo *quenching* não ocorre após o contato da nanofibra com o HMX e o PETN, e isso pode ser justificado pois os explosivos nitroaromáticos possuem elétrons π para facilitar suas ligações intercalativas diferentemente dos explosivos nitramina e nitroéster. Para a emulsão e o estopim, que podem conter nitratos inorgânicos, o mecanismo de *quenching* não ocorreu, ou ocorreu de forma pequena, uma vez que as energias LUMO dos sais de nitrito e nitrato inorgânicos são muito altas para transferência de elétrons energeticamente favoráveis, o que pode explicar essa ausência de *quenching* (WANG *et al.*, 2012; DEMIREL *et al.*, 2013; XU *et al.*, 2011).

5.7.1. Espectroscopia de fluorescência após os testes de *quenching*.

No 4º dia de exposição aos analitos, as membranas foram submetidas a FL para quantificar a redução na fluorescência. O espectro de emissão foi obtido na mesma faixa abordada anteriormente de λ entre 450 nm até 750 nm com um comprimento de onda de excitação de 400 nm. A **Figura 18** exhibe o espectro de emissão para as membranas sem contato com explosivo e para as membranas ao contato do TNT, HMX, PETN, emulsão e estopim.

Figura 18 - Espectros de emissão para as membranas.

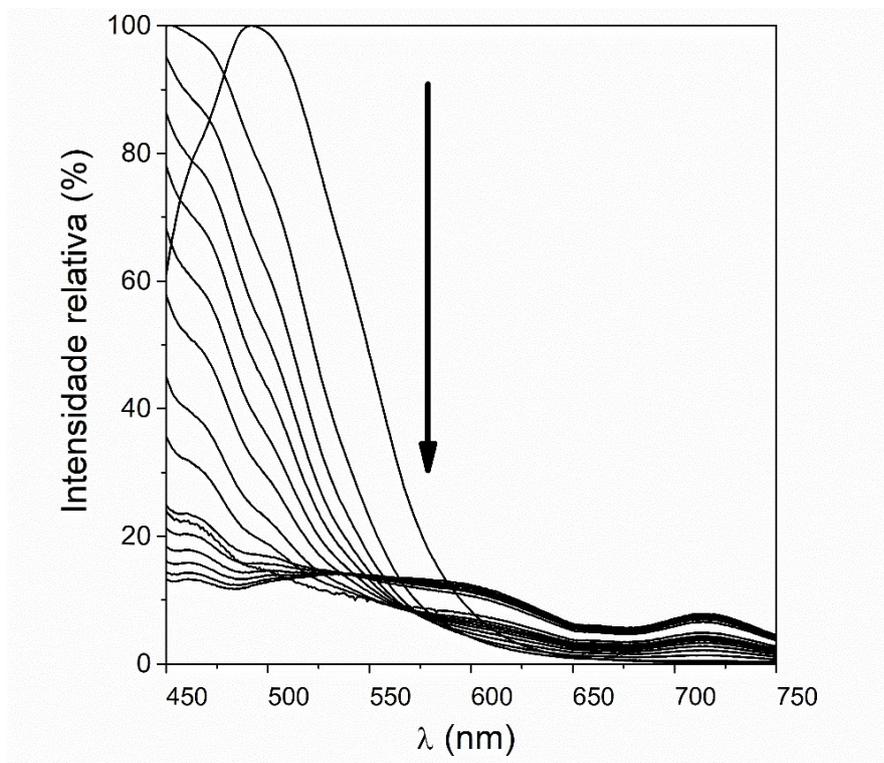


Fonte: Autora, 2020.

Os espectros de fluorescência da **Figura 18** confirmam as análises visuais de que o mecanismo de *quenching* apenas ocorreu de forma significativa após o contato da nanofibra com o explosivo nitroaromático TNT. Porém para as amostras em contato com o HMX, a emulsão e o estopim ocorreu um discreto deslocamento do pico máximo de emissão.

A **Figura 19** exhibe os espectros de fluorescência referente ao estudo do *quenching* de fluorescência para o contato do TNT sólido com a membrana de PCL / FBT, de forma que cada espectro é referente a um determinado tempo após a exposição.

Figura 19 – Espectros de emissão do *quenching* de fluorescência para a nanofibra de PCL / FBT após a exposição ao TNT, com tempo total igual a 5 h e 55 minutos.



Fonte: Autora, 2020.

O tempo total da investigação durou 5 h e 55 minutos e destaca-se que ocorreu a redução na intensidade de emissão (para $\lambda = 492$ nm) de 18,92 % após 2 minutos, 32,74 % após 12 minutos, 51,74 % após 32 minutos, 67,54 % após 1 h e 2 minutos, 79,69 % após 2h e 2 minutos e 87,76 % após o tempo total de 5h e 55 minutos. A **Tabela 5** apresenta esses resultados na forma de tabela.

Tabela 5 – Tempo após a exposição ao TNT e respectiva redução da intensidade de emissão da membrana de PCL / FBT.

Tempo após a exposição	Redução da intensidade de emissão
2 minutos	18,92 %
12 minutos	32,74 %
32 minutos	51,74 %
1 h e 2 minutos	67,54 %
2h e 2 minutos	79,69 %
5h e 55 minutos	87,76 %

Fonte: Autora, 2020.

Na literatura, foi reportado sensores de TNT utilizando a interação do sensor, baseado em nanofibras, com vapores de TNT por Wang *et al.* (2012), Demirel *et al.* (2013) e Xu B. *et al.* (2011). Wang *et al.* (2012) alcançou um *quenching* de fluorescência de 52 % em 10 minutos, para $\lambda = 470$ nm, Demirel *et al.* (2013) alcançou 95 % em 60 segundos, para $\lambda = 471$ nm, e Xu B. *et al.* (2011) obteve 60 % de *quenching* em 10 minutos. Apesar da membrana de PCL / FBT apresentarem redução de intensidade menor que as reportadas, vale destacar que o TNT utilizado neste trabalho estava em estado sólido com o objetivo de ser utilizado com um sensor portátil e rápido, enquanto que para os reportados o TNT encontrava-se no estado de vapor após um tempo de equilíbrio em uma cubeta.

Na **Figura 20** pode-se observar a diferença entre as membranas com e sem explosivo quando em luz ambiente (à esquerda) e quando em luz UV (à direita). Quando submetida a luz ambiente, a membrana não exibe diferença visual ao ter contato com o TNT. Já quando exposta luz UV (para $\lambda = 365$ nm), a nanofibra, após 5 minutos do contato com o explosivo, já começa a exibir o a redução na intensidade de emissão, apresentando uma eficiência de extinção visível a olho nu e rápida.

Figura 20 - Membranas de PCL / FBT antes e depois do contato com o TNT sob luz ambiente (à esquerda) e sob luz UV (à direita).



Fonte: Autora, 2020.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível realizar a produção de nanofibras de PCL modificadas com o fluoróforo FBT através da técnica de eletrospinação. As membranas obtidas apresentaram as características desejadas: homogeneidade, ausência de defeitos visuais e além de serem facilmente destacáveis do suporte.

Através da microscopia, foi possível apontar a formação de nanofibras com pouquíssimos defeitos estruturais, para as três tensões utilizadas. Constatou-se a satisfatória incorporação do FBT junto ao PCL e a formação de fibras com diâmetro médio entre 690 a 1046 nm. A incorporação do fluoróforo na matriz polimérica também foi evidenciada através da FL, de forma que as propriedades luminescentes da membrana foram alcançadas, destacando a presença uniforme de fluorescência azul ciano em todo material, sob luz UV.

Observou-se que a adição de 2 % de FBT não modificou o espectro de FTIR e nem a curva de DSC da membrana de PCL / FBT, mantendo assim as características majoritárias do PCL. Na TGA, identificou-se um processo de degradação em duas etapas.

Conclui-se que a membrana apresenta características promissoras para ser utilizada como sensor óptico fluorescente portátil para o contato com o explosivo sólido TNT, uma vez que, apresentou o mecanismo de *quenching* da fluorescência (*turn off*) visível a olho nu sob luz UV em poucos minutos, destacando a redução de 32,74 % após 12 minutos e de 51,74 % após 32 minutos.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, A. K. A. **Síntese e caracterização espectroeletróquímica de derivados eletrocromáticos e fluorescentes de polipirrol e politiofeno**. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2016.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCK, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8º ed. Rio de Janeiro: LTC, tradução Sérgio Murilo Stamile Soares, revisão técnica José Roberto Moraes d'Almeida, 2012.
- CIHANER, A.; ALGI, F. A processable rainbow mimic fluorescent polymer and its unprecedented coloration efficiency in electrochromic device. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 5, p. 2574–2578, 2008.
- CHOI, S. J. *et al.* Electrospun Nanostructures for High Performance Chemiresistive and Optical Sensors. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 302, n. 8, p. 1–37, 2017.
- CHEN EM, M. C. *et al.* PF/CLAY hybrid materials: A simple method to modulate the optical properties. **Polímeros**, v. 26, n. 1, p. 38–43, 2016.
- CHEMCO. **FISPQ - Ficha de informações de segurança de produto químico: Clorofórmio para análise (P.A.)**. Disponível em: <<http://www.dbi.ufla.br/biologiacelular/wp-content/uploads/Clorof%C3%B3rmio.pdf>>. Acesso em: 08/11/2020.
- COSTA, R. G. F. *et al.* Eletrofiação de polímeros em solução: parte II: aplicações e perspectivas. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 178–185, 13 mar. 2012a.
- COSTA, R. G. F. *et al.* Eletrofiação de Polímeros em Solução: parte I: fundamentação Teórica. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 170–177, 8 maio 2012b.
- COSTA, C. V. *et al.* Bilayer systems based on conjugated polymers for fluorescence development of latent fingerprints on stainless steel. **Synthetic Metals**, v. 262, n. March, p. 116347, 2020.
- DA SILVA, A. J. C. **Preparação e caracterização de um copolímero multieletrocromático para aplicação em dispositivos ópticos**. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2012.
- DA SILVA, A. J. C. **Preparação e Caracterização Espectroscópica de Copolímeros Eletrocromáticos e Fluorescentes Derivados de Pirrol e Oligômeros de Tiofeno para Aplicação em Dispositivos Eletrocromáticos e Diodos Emissores de Luz Orgânicos (OLEDs)**. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2016.
- DEMIREL, G. B.; DAGLAR, B.; BAYINDIR, M. Extremely fast and highly selective detection of nitroaromatic explosive vapours using fluorescent polymer thin films. **Chemical Communications**, v. 49, n. 55, p. 6140–6142, 2013.

DI BENEDETTO, F. *et al.* Patterning of light-emitting conjugated polymer nanofibres. **Nature Nanotechnology**, v. 3, n. 10, p. 614–619, 2008.

FASANO, V. *et al.* Bright light emission and waveguiding in conjugated polymer nanofibers electrospun from organic salt added solutions. **Macromolecules**, v. 46, n. 15, p. 5935–5942, 2013.

FLIR. **Tecnologia TrueTrace**. Disponível em: <<https://www.flir.com/es/discover/threat-detection/explosives/true-trace/>>. Acesso em: 13 abr. 2020.

FU, Y. *et al.* Fluorene–thiophene-based thin-film fluorescent chemosensor for methamphetamine vapor by thiophene–amine interaction. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 180, p. 2–7, 2013.

GUAN, W. *et al.* Luminescent films for chemo- and biosensing. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 19, p. 6981–7001, 2015.

ISHII, O. *et al.* In vitro tissue engineering of a cardiac graft using a degradable scaffold with an extracellular matrix-like topography. **Journal of Thoracic and Cardiovascular Surgery**, v. 130, n. 5, p. 1358–1363, 2005.

JUNIOR, A. E. B. **Análise direta de vestígios de explosivos empregando espectroscopia vibracional: uma proposta e auxílio à perícia**. Dissertação (Mestrado em Química - Química Analítica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

KATSOGIANNIS, K. A. G.; VLADISAVLJEVIĆ, G. T.; GEORGIADOU, S. Porous electrospun polycaprolactone (PCL) fibres by phase separation. **European Polymer Journal**, v. 69, p. 284–295, 2015.

KUO, C. C.; WANG, C. T.; CHEN, W. C. Highly-aligned electrospun luminescent nanofibers prepared from polyfluorene/PMMA blends: Fabrication, morphology, photophysical properties and sensory applications. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 293, n. 12, p. 999–1008, 2008.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**, 3rd Edition, Joseph R. Lakowicz, Springer editor, 2006.

LI, W. J. *et al.* Engineering controllable anisotropy in electrospun biodegradable nanofibrous scaffolds for musculoskeletal tissue engineering. **Journal of Biomechanics**, v. 40, n. 8, p. 1686–1693, 2007.

LIVERANI, L.; BOCCACCINI, A. R. Versatile production of poly(Epsilon-caprolactone) fibers by electrospinning using benign solvents. **Nanomaterials**, v. 6, n. 4, 2016.

LONG, Y. *et al.* Electrospun nanofibrous film doped with a conjugated polymer for DNT fluorescence sensor. **Macromolecules**, v. 42, n. 17, p. 6501–6509, 2009.

MATOS, J.R. **Determinação da curva de aquecimento - T, Análise térmica diferencial - DTA, Calorimetria exploratória diferencial - DSC**. 2017. Disponível em: <

https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4124935/mod_resource/content/1/DSC%20parte1-2017-Gabriel%20-%20DTA-DSC%20introdu%C3%A7%C3%A3o.pdf>. Acesso em: 05/11/2020.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2º ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2004.

MAZZINI JÚNIOR, E. G. **Nanofibras eletrofiadas de policaprolactona com derivados de dansila**. Tese (Doutorado em Materiais) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2020.

DA SILVA, A. J. C. **Preparação e caracterização de um copolímero multieletrôcrômico para aplicação em dispositivos ópticos**. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2012.

MAZZINI JÚNIOR, E. G. *et al.* Fluorescent polymer nanofibers based on polycaprolactone and dansyl derivatives for development of latent fingerprints. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 46, p. 12–15, 2020.

NITANAN, T. *et al.* Effects of processing parameters on morphology of electrospun polystyrene nanofibers. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 29, n. 2, p. 173–181, 2012.

NOGUEIRA, F. A. R. **Síntese e caracterização de derivados de polipirrol para aplicação em dispositivos eletroquímicos**. Dissertação (mestrado em Química e Biotecnologia) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.

NOGUEIRA, F. A. R. *et al.* Transmissive to dark electrochromic and fluorescent device based on poly(fluorene-bisthiophene) derivative. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 12, p. 2702–2711, 2019.

PAIVA, D. L. *et al.* **Introdução à espectroscopia**. 4º ed. São Paulo: Cengage Learning, revisão técnica Paulo Sergio Santos, 2010.

PASCHOALINO, M. P.; MARCONE, G. P. S.; JARDIM, W. F. Os nanomateriais e a questão ambiental. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 421–430, 2010.

PICCIANI, P. H. S. *et al.* Development of Conducting Polyaniline/Poly(lactic acid) Nanofibers by Electrospinning Paulo. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 744–753, 2009.

PRABHAKARAN, M. P. *et al.* Surface modified electrospun nanofibrous scaffolds for nerve tissue engineering. **Nanotechnology**, v. 19, n. 45, 2008.

SCHNELL, E. *et al.* Guidance of glial cell migration and axonal growth on electrospun nanofibers of poly- ϵ -caprolactone and a collagen/poly- ϵ -caprolactone blend. **Biomaterials**, v. 28, n. 19, p. 3012–3025, 2007.

Sigma Aldrich. **Metanol**. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/322415?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 08/11/2020.

Sigma Aldrich. **FTIR da Policaprolactona.** Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/spectra/ftir/FTIR002053.PDF>>. Acesso em: 11/11/2020.

SKOOG. **Fundamentos de Química Analítica.** 8º ed. Tradução da 8ª edição norte-americana, editora Thomson, 2006.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica 1.** 7º ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2000.

SUN, X.; WANG, Y.; LEI, Y. Fluorescence based explosive detection: From mechanisms to sensory materials. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 22, p. 8019–8061, 2015.

THOMAS, S. W.; JOLY, G. D.; SWAGER, T. M. Chemical sensors based on amplifying fluorescent conjugated polymers. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 4, p. 1339–1386, 2007.

UYAR, T.; BESENBACHER, F. Electrospinning of uniform polystyrene fibers: The effect of solvent conductivity. **Polymer**, v. 49, n. 24, p. 5336–5343, 2008.

VALENTIM, A. C. D. M.; FAUSTO, E.; GARCIA, R. B. Avaliação do comportamento reológico de polímeros em solução e emulsão para aplicação em reservatórios de petróleo. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás n. 3, p. 0–5, 2005.

WANG, Y. *et al.* Novel signal-amplifying fluorescent nanofibers for naked-eye-based ultrasensitive detection of buried explosives and explosive vapors. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 17, p. 3547–3555, 2012.

XU, B. *et al.* Selective detection of TNT and picric acid by conjugated polymer film sensors with donor-acceptor architecture. **Macromolecules**, v. 44, n. 13, p. 5089–5092, 2011.

XUE, J. *et al.* Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. **Chemical Reviews**, v. 119, n. 8, p. 5298–5415, 2019.

YANG, Y. *et al.* A facile and sensitive fluorescent sensor using electrospun nanofibrous film for nitroaromatic explosive detection. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 32, p. 11895–11900, 2011.

YOON, J.; CHAE, S. K.; KIM, J. M. Colorimetric sensors for volatile organic compounds (VOCs) based on conjugated polymer-embedded electrospun fibers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 11, p. 3038–3039, 2007.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): quo vadis? **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013.