



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Juliana Priscila Dreyer

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS FLUORESCENTES POR CO-
ELETROFIAÇÃO DE SOLUÇÕES POLIMÉRICAS COM IODETO DE (4-[4-
(DIMETILAMINO)ESTIRIL]-1-METILPIRIDÍNIO)**

Florianópolis

2019

Juliana Priscila Dreyer

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS FLUORESCENTES POR CO-ELETROFIAÇÃO DE SOLUÇÕES POLIMÉRICAS COM IODETO DE (4-[4-(DIMETILAMINO)ESTIRIL]-1-METILPIRIDÍNIO)

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr Edson Minatti

Coorientador: Prof. Dr. Ismael C. Bellettini

Florianópolis

2019

Ficha de identificação da obra

Dreyer, Juliana Priscila

Produção e Caracterização de Membranas Fluorescentes por Co-eletrofiação de Soluções Poliméricas com Iodeto de (4-[4 (dimetilamino)estiril]-1-metilpiridínio). / Juliana Priscila Dreyer ; orientador, Edson Minatti, coorientador, Ismael Casagrande Bellettini, 2019.
199 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Química. 2. eletrofiação. 3. nanofibras. 4. materiais fluorescentes. I. Minatti, Edson . II. Bellettini, Ismael Casagrande. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Juliana Priscila Dreyer

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS FLUORESCENTES POR CO-ELETROFIAÇÃO DE SOLUÇÕES POLIMÉRICAS COM IODETO DE (4-[4-(DIMETILAMINO)ESTIRIL]-1-METILPIRIDÍNIO)

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Edvani C. Muniz, Dr.
Universidade Estadual de Maringá

Prof.(a) Juliana Eccher, Dr(a).
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.(a) Daniela Z. Mezalira, Dr(a).
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutora em química.

Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado
Coordenador do Programa

Prof. Dr. Edson Minatti
Orientador

Florianópolis, 5 de julho de 2019

Este trabalho é dedicado aos meus pais,
Sueli e Icelcio Dreyer, sem eles eu nada
seria.

Se nós queimarmos nossas asas
Voando muito perto do sol
Se o momento de glória
Acabar antes de ter começado
Se o sonho for vencido --
Apesar de tudo estar perdido
Nós pagaremos o preço,
Mas não contaremos o custo

Quando a poeira baixar
E a vitória for negada
Um cume muito alto
Um rio largo demais
Se nós mantivermos o nosso orgulho --
Embora o paraíso esteja perdido
Nós pagaremos o preço
Mas não contaremos o custo

E se a música parar
Só restará o som da chuva
Toda a esperança e glória
Todo o sacrifício em vão
Se o amor remanescer
Mesmo tudo estando perdido
Nós pagaremos o preço
E não contaremos o custo

E se o amor remanescer
Mesmo tudo estando perdido
Nós pagaremos o preço
Mas não contaremos o custo

E se o amor remanescer...

Bravado – Rush

(tradução livre)

AGRADECIMENTOS

Nenhum trabalho é feito por uma só pessoa. Neste trabalho tive ajuda de tantos que peço desculpa se por ventura esquecer-me de alguém.

Agradeço aos meus pais, Sueli e Icelcio, que mesmo de longe sempre me deram apoio, incentivo aos estudos, ajuda financeira, me consolaram em momentos de tristeza, enfim, foram os melhores pais do mundo. Aos meus irmãos, Renato e Carlos e minhas cunhadas Daisy e Bruna, por todo apoio.

Agradeço ao meu orientador prof. Dr. Edson Minatti pela oportunidade de trabalhar no laboratório de polímeros e surfactantes em solução – Polissol e com o eletrofiador e ao meu coorientador prof. Dr. Ismael C. Bellettini pela amizade, compreensão e todo auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

Não há palavras que agradeçam todo o apoio e ajuda que tive do prof. Dr. Vanderlei G. Machado, por todos os conselhos, conversas, discussões de resultados, interesses em minhas intermináveis conversas de ideias e também por toda a ajuda na escrita, sem a qual não seria possível concluir este trabalho.

Agradeço à prof. Dra. Alessandra Fonseca, minha primeira orientadora e quem me aconselhou a seguir a pesquisa. Todos os conselhos e aprendizados que nunca serão esquecidos.

Ao Lucas por todo carinho, atenção e paciência desde o período da minha qualificação. Dias e dias de leve desespero ficaram sempre mais leves com seu abraço. *“Nestas linhas com o tempo crescerás. E enquanto nesta terra houver um se, Meus versos vivos te farão viver.”* William Shakespeare.

O mestrado me trouxe um irmão, que durante o período me auxiliou nos experimentos, mas o mais importante, sempre se mostrou atencioso e um dos maiores amigos que se possa ter: agradeço ao Gilmar.

Já o doutorado, me trouxe duas irmãs, não apenas de consideração emocional, mas minhas irmãs científicas. Todo convívio foi essencial, não só pelas nossas intermináveis conversas, choros, desabafos e cervejas, como também por toda colaboração científica imprescindível para a realização desse trabalho. Agradeço imensamente Rafa e Fran.

Ao maior amigo de quase dez anos químicos: Idejan. Outra parte da minha laranja científica e aquele que a conversa rendia boas risadas e muita contribuição científica.

Agradeço aos meus amigos Samira, Lele, Jonas, Afonso, Ana, Ana Paula, Gui, Gustavo, Jeferson, Laís, Luis, Radja, Jair, por todas as palavras de consolo, risadas, amizade, abraços e principalmente por lidar com a minha diária capacidade de surtar.

Agradeço a todos integrantes e ex-integrantes do Polissol, Leandro, Celso, Adriana, Vanderléia, Alexandra, Miriã, Misael, Carlos, Eduardo, Dudu, Kamilla, Vanderlei e Andrés.

Agradeço também a todos os integrantes do Polimat, Mari, Júnior, Rodrigo, Mauro, Natália, Otávio. Aqueles que sempre socorriam nos meus momentos de necessidade, seja pelo empréstimo de um polímero, de um equipamento, como com uma boa conversa. *In memoriam* Mauro jamais será esquecido.

Agradeço a Leandro Nandi e à Central de Análises-EQA pela disponibilidade em realizar as análises de ângulo de contato.

À Juliana Eccher e Michele por disponibilizarem tempo e equipamento para as análises de rendimento quântico absoluto.

À professora Dra. Rosely Peralta e aos alunos Giliandro, Daniele, Alana e todos do Labinc por disponibilizarem o espectrômetro de IR para as análises de IR/ATR e por disponibilizarem o espectrofluorímetro no período de manutenção do equipamento do Polissol.

Agradeço à Natália e a Central de Análises-QMC pelas análises de DSC, TGA, e NMR.

Agradeço imensamente a todos do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – UFSC. Em especial agradeço a Deise, Thais, Susane e Eliana pelos treinamentos nos microscópios e auxílios no preparo de amostras.

Agradeço a todos responsáveis pela minha formação na UFSC, técnicos e professores.

Agradeço aos órgãos de fomento: Coordenação de Apoio a Pesquisa – CAPES e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, por todo financiamento que tornou este trabalho possível.

Agradeço a UFSC, toda estrutura essencial ao desenvolvimento do projeto.

Jamais chegaria até aqui sem todos os meus professores, que desde a pré-escola contribuem para meu aprendizado mesmo com todos os obstáculos da profissão, vocês continuam formando doutores. *“Nossos professores serão sempre nossos professores, ainda que nos tornemos nós os professores”* – Saulo Pessato.

RESUMO

A produção de membranas poliméricas por eletrofição permite a formação de materiais ultrafinos, porosos e com altas áreas superficiais. Moléculas que emitem fluorescência podem ser usadas para diversas aplicações, como sondas de sinalizadores biológicos, de poluentes, de substâncias nocivas, podem ajudar em diagnósticos e para produzir dispositivos óticos. Porém, essas moléculas apresentam limitações em solução devido a dispersão energética para o solvente. Em vista disso, nesta Tese, estudou-se a produção de membranas fluorescentes por eletrofição de vários sistemas poliméricos a fim de comparação. Esses sistemas foram associados fisicamente à sonda fluorescente iodeto de (4-[4-(dimetilamino)estiril]-1-metilpiridínio) (**DSMI**), assim como seu precursor não metilado o 4-[4-(dimetilamino)-estiril piridina] (**DMASP**). A associação da **DSMI** com as soluções para eletrofição dos sistemas poliméricos resultou na formação de membranas altamente fluorescentes com rendimentos quânticos de até 76,9 vezes maior do que em solução aquosa. As misturas físicas polímeros-sonda tiveram como desvantagem a lixiviação do corante para solução, com isso, o precursor **DMASP** foi usado para ancorar a sonda covalentemente em xerogel de sílica (**XSB30**) e nas cadeias poliméricas da **EHEC**. Através do resultados obtidos foi possível avaliar as características fluorescentes de membranas poliméricas produzidas por co-eletrofição com moléculas fluorescentes o que poderá dar continuidade a trabalhos que visam a produção de sistemas óticos para aplicação em dispositivos óticos de alta eficiência.

Palavras-chave: eletrofição, nanofibras, materiais fluorescentes, xerogel de sílica, materiais híbridos.

ABSTRACT

The production of polymer membranes by electrospinning allows formation of ultrafine, porous materials with high surface areas. Fluorescent molecules can be used for variety of applications, such as biological signaling probes, pollutants, harmful substances, in diagnostics because they exhibit specific behaviors in particular environments or can be used to produce optical devices. However, these molecules have limitations in solution due to energy dispersion for solvents. In this Thesis, the production of fluorescent membranes was studied by electrospinning of several polymers for comparison. These systems were physically associated to the fluorescence probe (4-[4-(dimethylamino)styryl]-1-methylpyridinium) iodite (**DSMI**), as well as its precursor 4-[4-(dimethylamino)styryl pyridine] (**DMASP**). The association of the **DSMI** with the electrospinning solutions resulted in formation of highly fluorescent membranes with quantum yields of up to 76.9 times higher than that obtained in aqueous solution. The physical polymer-probe mixtures had the disadvantage of dye leaching to solution, further in ethanol, which indicated some limitation of use of the membranes as a sensor in solution. Thus, the precursor **DMASP** was used to anchor the probe chemically in silica xerogel (**XSB30**) and **EHEC** polymer chains. Through the results obtained, it was possible to evaluate the fluorescence characteristics of polymer membranes produced by co-electrospinning with fluorescent dyes, which may continue work aimed at the production of optical systems for application in high efficiency optical devices.

Keywords: eletrospinning, nanofibers, fluorescent materials, silica xerogel, hybrids materials.

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	37
1.1. JUSTIFICATIVA.....	37
1.2.ELETROFIAÇÃO.....	38
<u>1.2.1 Parâmetros da solução.....</u>	40
<i>1.2.1.1 Tensão superficial.....</i>	<i>40</i>
<i>1.2.1.2 Concentração da solução.....</i>	<i>42</i>
<i>1.2.1.3 Viscosidade.....</i>	<i>42</i>
<i>1.2.1.4 Condutividade da solução.....</i>	<i>44</i>
<i>1.2.1.5 Constante Dielétrica.....</i>	<i>45</i>
<u>1.2.2 Parâmetros do processo.....</u>	46
<i>1.2.2.1 Voltagem aplicada.....</i>	<i>46</i>
<i>1.2.2.2 Distância do injetor ao coletor.....</i>	<i>47</i>
<i>1.2.2.3 Taxa de vazão.....</i>	<i>48</i>
<i>1.2.2.4 Natureza do coletor.....</i>	<i>48</i>
<u>1.2.3 Parâmetros ambientais.....</u>	49
1.3. APLICAÇÕES DAS MICRO- E NANOFIBRAS.....	50
1.4. MOLÉCULAS FLUORESCENTES E SUA APLICAÇÃO NA CONSTRUÇÃO DE DISPOSITIVOS ÓTICOS.....	53
1.5. POLÍMEROS.....	55
2. OBJETIVOS.....	64
2.1. OBJETIVOS GERAIS.....	64
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	64
3. METODOLOGIA.....	66
3.1 REAGENTES E POLÍMEROS.....	66

3.2. INSTRUMENTAÇÃO.....	66
3.3. SÍNTESE DO PRECURSOR DMASP E DA SONDA DSMI	69
3.4. FORMAÇÃO E MODIFICAÇÃO DO XEROGEL (XSB30).....	70
3.4. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES.....	71
3.5. ELETROFIAÇÃO DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS.....	72
3.6. RETICULAÇÃO DAS NANOFIBRAS DE PEO/SA	73
3.7. FUNCIONALIZAÇÃO DA EHEC COM DMASP E PMB	73
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	75
4.1. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS A PARTIR DA ELETROFIAÇÃO.....	77
4.1.1. SISTEMA PEO	77
4.1.2 SISTEMA PEO/SA	82
4.1.3. RETICULAÇÃO DAS NANOFIBRAS DE PEO/SA	86
4.1.4. SISTEMA CA	89
4.1.5. SISTEMA PMMA	93
4.1.5. SISTEMA PMMA/EHEC	95
4.1.6. SISTEMA PCL/PLA	100
4.1.7. CONCLUSÕES PARCIAIS.....	104
4.2. SÍNTESE E ESTUDO EM SOLUÇÃO DA SONDA FLUORESCENTE DSMI E SEU PRECURSOR NÃO METILADO DMASP.....	106
4.2.1. SÍNTESE.....	106
4.2.2. ESTUDO EM SOLUÇÃO.....	107
4.2.3. ESTUDO EM MEIO MICELAR.....	109
4.2.4. CONCLUSÕES PARCIAIS.....	115

4.3. PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS FLUORESCENTES A PARTIR DA CO-ELETROFIAÇÃO: UM ESTUDO DA MISTURA FÍSICA COM CORANTES.....	116
4.3.1. ELETROFIAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE PEO/SA/DSMI.....	116
4.3.2. ELETROFIAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE CA/DSMI.....	118
4.3.3. ELETROFIAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE PCL/PLA/DSMI.....	121
4.3.4. CONCLUSÕES PARCIAIS.....	127
4.4. ALTERNATIVA PARA EVITAR A LIXIVIAÇÃO I: CO-ELETROFIAÇÃO COM XEROGEL MODIFICADO.....	128
4.4.1. MODIFICAÇÃO DO XEROGEL (XSB30).....	128
4.4.2. ELETROFIAÇÃO XSB30-DMASP E XSB30-MB COM PEO/SA.....	130
4.4.3. DISPERSÃO DO XEROGEL EM DIFERENTES SISTEMAS: EFEITO DA HIDROFOBICIDADE.....	136
4.4.4. ESTUDO DE LIXIVIAÇÃO.....	139
4.4.5. CONCLUSÕES PARCIAIS.....	141
4.5. ALTERNATIVA PARA EVITAR A LIXIVIAÇÃO II: MODIFICAÇÃO DE CADEIA POLIMÉRICA.....	142
4.5.1. MODIFICAÇÃO DA EHEC.....	142
4.5.2. CO-ELETROFIAÇÃO DAS EHECs MODIFICADAS COM PMMA.....	143
4.5.3. POSSÍVEL APLICAÇÃO DAS NANOFIBRAS DE EHEC-MB/PMMA COMO SENSORES ÓTICOS DE CN ⁻	145
4.5.4. CONCLUSÕES PARCIAIS.....	147
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	149
6. REFERÊNCIAS.....	151
7. APÊNDICE A - MATERIAL SUPLEMENTAR.....	166

8. APÊNDICE B - CARACTERIZAÇÕES TÉRMICAS E POR IR/ATR.....174

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema do equipamento usado na eletrofição.....	39
Figura 2 - Esquema representando o Cone de Taylor.....	39
Figura 3 - Esquema representando a influência de uma carga pontual na tensão superficial da solução. As setas pretas indicam o vetor da força da tensão superficial e as setas azuis indicam o vetor da tensão elétrica. Primeiramente não há influência da tensão elétrica ($T=0$), após aplicar uma tensão ($T\neq 0$), a gota deforma-se até assumir uma forma cônica na tensão crítica ($T=T_c$), quando a tensão aplicada supera esta tensão crítica ($T>T_c$) há a prospecção da solução até o coletor.....	41
Figure 4 - Representação esquemática da influência da concentração na formação do jato na eletrofição e sua consequência na formação do coletado: formação de partículas por eletro spray; fibras com contas por eletrofição e; fibras por eletrofição.....	42
Figure 5 - Esquema representando a influência da viscosidade da solução no jato da eletrofição. A região azul representa o solvente usado, a região preta representa concentração de polímero.....	44
Figure 6 - Representação esquemático do alongamento da solução injetada através da repulsão eletrostática entre cargas da solução e a carga pontual no injetor.....	45
Figura 7 - Membranas de nanofibras de (A) PLA sendo removidas de uma folha de alumínio e de (B) PMMA/EHEC sendo removidas de uma folha de papel manteiga.....	49
Figure 8 - Representação esquemática do trabalho desenvolvido por Di Benedetto et. al. (2008) onde a molécula 6-NO ₂ -BIPS é eletrofiada com PMMA para produção de nanofibras que funcionam como dispositivo “liga-desliga” através da abertura da molécula que passa do estado sem coloração (desligado) para o estado violeta (ligado). Os círculos representam as nanofibras de PMMA-6-NO₂-BIPS obtidas.....	52
Figura 9 - Estrutura química para as sondas fluorescentes DSMI e MB	54
Figura 10 - Exemplo de estruturas de monossacarídeo (carboidrato), dissacarídeo e polissacarídeo.....	55
Figura 11 - Estrutura química do poli(metil metacrilato) (PMMA).....	56
Figura 12 - Estrutura química da poli- ϵ -caprolactona (PCL).....	56
Figura 13 - Estrutura química do poli(ácido láctico) (PLA).....	57
Figura 14 - Representação estrutural do PEO	58
Figura 15 - Representação estrutural do SA . Em destaque G, bloco composto por unidades β -D-guluronato conjuntas (verde) e M, bloco composto por unidades α -L-manuronato conjuntas (rosa).....	60
Figura 16 - Representação da coordenação dos íons Ca^{2+} com os blocos G-G do alginato de sódio formando a estrutura denominada caixa de ovo, reduzindo os graus de liberdade das cadeias poliméricas.....	60

Figura 17- Representação estrutural do CA.....	61
Figura 18 - Representação estrutura da EHEC.....	62
Figura 19 - Equipamento eletrofiador e descrição de algumas regiões importantes.....	68
Figura 20 - Estrutura química do DMASP.....	70
Figura 21 - Estrutura química do precursor não metilado da merocianina de Brooker, PMB.....	71
Figura 22 - Micrografias de SEM para as nanofibras obtidas de PEO (4%, m/m) em água na distância de 11 cm e vazão de 0,25 mL h ⁻¹ nas tensões de 7 kV, 8 kV e 9 kV (A, B e C); na distância de 11 cm e vazão de 0,50 mL h ⁻¹ nas tensões de 7 kV, 8 kV e 9 kV (D, E e F); na distância de 13 cm e vazão de 0,25 mL h ⁻¹ nas tensões de 7 kV, 8 kV e 9 kV (G, H e I) e; na distância de 13 cm e vazão de 0,50 mL h ⁻¹ nas tensões de 7 kV, 8 kV e 9 kV (J, K e L).....	78
Figura 23- Membranas de PEO eletrofiadas a partir de soluções com mistura água/etanol (1:4 m/m) (A) e água (B). As condições usadas na eletrofição foram: 7 kV, vazão de 0,25 mL h ⁻¹ e distância injetor-coletor de 13 cm.....	80
Figure 24 - Micrografias de SEM para as nanofibras obtidas para as soluções de PEO (4% m/m) aquoso (A) e com proporções de etanol/água de (B) 2:3; (C) 3:2 e (D) 4:1. As condições usadas na eletrofição foram: 7 kV, vazão de 0,25 mL h ⁻¹ e distância injetor-coletor de 13 cm.....	81
Figure 25 - Micrografias de SEM das nanofibras produzidas a partir da mistura PEO/SA nas voltagens de 8 kV (A); 10 kV (B); 12 kV (C) e 14 kV (D). As eletrofições foram feitas com distância de 13 cm e vazão de 0,25 mL h ⁻¹	83
Figure 26 - Micrografias de SEM das nanofibras produzidas da mistura PEO/SA da borda ao centro do coletado. As letras indicam a sequência de imagens referentes a borda até o centro. As barras brancas indicam a escala de 10 μm. As condições da eletrofição foram: distância de 13 cm, tensão aplicada de 8 kV e vazão de 0,25 mL h ⁻¹	85
Figure 27 - Ilustração exemplificando a intensidade do campo elétrico através das linhas de campo. O círculo azul com polaridade positiva indica a carga pontual aplicada no injetor.....	85
Figure 28 - Micrografias de SEM das nanofibras de PEO/SA reticuladas com CaCl ₂ em solução aquosa (A) e (B) etanólica. As nanofibras reticuladas foram aquelas obtidas pela melhor condição de eletrofição: 13 cm de distância, tensão aplicada de 8 kV e vazão de 0,25 mL h ⁻¹	87
Figure 29 - IR/ATR por transmissão das amostras de polímero em pó de PEO (A), SA (B) e das nanofibras de PEO/SA antes (C) e após a reticulação (D).....	88
Figura 30 - Micrografias de SEM para as nanofibras de CA em acetona/água (4:1) na distância do coletor ao injetor de 10 cm, nas vazões de 0,5 mL h ⁻¹ (A, C, E, G, I e K) e 1,0 mL h ⁻¹ (B, D, F, H, J e L) nas respectivas voltagens de 7 kV, 8 kV, 9 kV, 10 kV, 11 kV e 12 kV. A barra branca na imagem corresponde à escala de 5 μm.....	91

- Figura 31** - Membrana composta das nanofibras de **CA** eletrofiadas a partir de 15% do polímero (m/m) em mistura de acetona/água 4:1 nas condições: 0,5 mL h⁻¹ de vazão, 8 kV aplicados no injetor e distância de 10 cm.....92
- Figura 32** - Micrografias de **SEM** das nanofibras de **PMMA** em **DMF** nas concentrações de 5% (A), 8% (B), 10% (C) e 12% (D). Obtidas pelas condições de eletrofição: 0,5 mL h⁻¹ de vazão, 7 kV aplicados no injetor e distância de 13 cm.....94
- Figura 33** - Membrana de nanofibras obtidas de **PMMA** 12% em **DMF**.....94
- Figura 34** - Curva de **TGA** (A) e **DrTGA** (B) para o **PMMA** comercial em pó (vermelho) e para as nanofibras de **PMMA** (12%).....95
- Figura 35** - Micrografias de **SEM** do coletado da eletrofição de **CTABr-EHEC** nas condições: 15 cm de distância, voltagem de 20 kV e vazão de 0,25 mL h⁻¹.....96
- Figura 36** - Micrografias de **SEM** das nanofibras de **PMMA/EHEC** nos percentuais de 5% e 2,5% (A e B), de 5% e 2% (C e D), de 10% e 0,5% (E) e 10% e 1,5% (F). As condições da eletrofição foram 13 cm de distância, vazão de 0,5 mL h⁻¹ e tensões aplicadas no injetor de 7 kV (A, C, E e F), 14 kV (B) e 12 kV (D).....97
- Figura 37** - Imagens das medidas de ângulo de contato para as nanofibras de **PMMA** 12% (A), para as nanofibras da mistura **PMMA/EHEC** com menor quantidade de **EHEC** (B, 10% de **PMMA** e 0,5% de **EHEC**) e com maior quantidade de **EHEC** (C, 5% de **PMMA** e 2,5% de **EHEC**, na voltagem aplicada no injetor de 14 kV). As outras condições para a eletrofição podem ser vistas na **Tabela 6**. t = tempo que passou do momento em que a gota foi liberada sobre a membrana.....99
- Figura 38** - Membrana de nanofibras eletrofiadas de **PMMA/EHEC** obtidas a partir da blenda de 5% de **PMMA** e 2% de **EHEC** para a tensão aplicada no injetor de 12 kV. Nas condições de 13 cm de distância, voltagem de 9 kV e vazão de 0,5 mL h⁻¹.....100
- Figura 39** - Micrografias de **SEM** para as nanofibras obtidas da blenda **PCL/PLA** para a vazão de 0,5 mL h⁻¹ nas distâncias de 7 cm com voltagens aplicadas no injetor de 7,5 kV (A), 8,5 kV (B) e 9,5 kV (C); de 10 cm com voltagens aplicadas no injetor de 7,5 kV (C), 8,5 kV (D) e 9,5 kV (E); de 13 cm com voltagens aplicadas no injetor de 7,5 kV (F) e 8,5 kV (G) e; de 16 cm com voltagens aplicadas no injetor de 7,5 kV (H), 8,5 kV (I).....101
- Figura 40** - Micrografias de **SEM** para as nanofibras obtidas da blenda **PCL/PLA** para a vazão de 2,5 mL h⁻¹ nas distâncias de 7 cm com voltagem aplicada no injetor de 8,5 kV (A); de 10 cm com voltagem aplicada no injetor de 7,5 kV (B) e; de 16 cm com voltagens aplicadas no injetor de 8,5 kV (C), 9,5 kV (D), 10,5 kV (E), 15 kV (F).....102
- Figura 41** - Micrografias de **SEM** para as nanofibras obtidas da blenda **PCL/PLA** mostrando os espaços causados pelo vapor d'água para as condições de eletrofição de 10 cm de distância, 0,25 mL h⁻¹ e 7,5 kV (A); para as nanofibras obtidas de **PLA** (15%) mostrando os mesmos espaços causados pelo vapor d'água para as condições de eletrofição de 13 cm distância, 0,5 mL h⁻¹ e 7,5 kV (B) e; para o coletado de **PCL** (15%) nas condições de eletrofição 13 cm de distância, 0,5 mL h⁻¹ e 7,5 kV (C). Todas as soluções foram feitas com clorofórmio/metanol (6,5:3,5 m/m).....104

Figura 42 - Membranas obtidas das nanofibras de **PCL/PLA** (A) comparada a membrana obtida por **PLA 15%** n mesma mistura de solventes clorofórmio/metanol (6,5:3,5) nos parâmetros: vazão de $0,5 \text{ mL h}^{-1}$, tensão aplicada no injetor de $8,5 \text{ kV}$ e distância de 13 cm104

Figura 43 - Espectro de emissão de fluorescência ($\lambda_{\text{ex}} = 480 \text{ nm}$) com a adição de concentração de **DSMI** em etanol seco (A), curva de intensidade de fluorescência versus concentração de **DSMI** (B) e fotografia das soluções em etanol seco da **DSMI** (C) nas concentrações de $1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ (a), $2,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (b) e $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (c) sob luz ambiente com incidência de laser com $\lambda_{\text{em}} = 405 \text{ nm}$107

Figura 44 - Espectros de absorção (A) e emissão de fluorescência da **DSMI** (B) em diferentes solventes e as respectivas soluções sob luz ambiente (C) e sob luz no UV (D, 365 nm). $[\text{DSMI}] = 2,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$108

Figura 45 - Representação esquemática das rotações possíveis nas ligações da **DSMI** (A) e das representações das formas predominantes de ressonância, benzenóide (B) e quinoidal (C).....109

Figura 46: Representação esquemática dos surfactantes **CTABr**, **SDS** e **SDBS** coco unidades monoméricas anfifílicas (cabeça polar e calda apolar) formando as estruturas denominadas micelas.....110

Figura 47 - Espectros de adição de concentração de surfactante em **DSMI** e curvas de intensidade da sonda versus concentração de surfactante para **SDS** (A e B), **SDBS** (C e D) e **CTABr** (E e F). E foto dos frascos contendo **DSMI** em água, em solução aquosa de **CTABr** ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), em solução aquosa de **SDS** ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) e em solução aquosa de **SDBS** ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) sob luz ambiente (G) e luz no UV (H, 365 nm). $[\text{DSMI}] = 2,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $\lambda_{\text{ex}} = 448 \text{ nm}$ (água), $\lambda_{\text{ex}} = 482 \text{ nm}$ e 483 nm (**SDS** e **SDBS**) e $\lambda_{\text{ex}} = 456 \text{ nm}$ (**CTABr**) $V = 700 \text{ V}$ e slit de emissão e excitação de 5 nm112

Figura 48 - Espectros de adição de concentração de surfactante em **DMASP** e curvas de intensidade da sonda versus concentração de surfactante para **SDS** (A e B), **SDBS** (C e D) e **CTABr** (E e F). E foto dos frascos contendo **DMASP** em água, em solução aquosa de **CTABr** ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), em solução aquosa de **SDS** ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) e em solução aquosa de **SDBS** ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) sob luz ambiente (G) e luz no UV (H, 365 nm). $[\text{DMASP}] = 2,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$ (água), $\lambda_{\text{ex}} = 476 \text{ nm}$ (**SDS** e **SDBS**) e $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$ (**CTABr**) $V = 700 \text{ V}$ e slit de emissão e excitação de 5 nm113

Figura 49 - Esquema representando a eletrofiação da mistura **PEO/SA/DSMI** em água, a micrografia de **SEM** das nanofibras (A), a micrografia de fluorescência sobreposta a micrografia de transmissão (B, imagem de fluorescência composta da emissão ao excitar a amostra com lasers no verde $\lambda_{\text{ex}} = 480$ e no azul $\lambda_{\text{ex}} = 515 - 560 \text{ nm}$) e micrografia de fluorescência no modo confocal sobreposta a micrografia de transmissão (C, imagem de fluorescência composta da emissão ao excitar a amostra com lasers no azul $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$ e no verde $\lambda_{\text{ex}} = 514 \text{ nm}$). As colorações são escolhidas para aumentar o contraste nas imagens.....117

Figura 50 - Espectros de emissão de fluorescência da **DSMI** em dicloroetano (**DCE**) em preto e das nanofibras de **PEO/SA/DSMI** em vermelho (A); das nanofibras de **PEO/SA/DSMI** antes da reticulação em vermelho e após a reticulação em preto (B) e; das nanofibras **PEO/SA/DSMI** (em vermelho) ao serem imersas em etanol (espectros em

preto) (C). Fotos das membranas de **PEO/SA/DSMI** sob luz ambiente (D) e sob luz no UV (E, 365 nm). $\lambda_{ex} = 517$ nm (**DCE**), $\lambda_{ex} = 488$ nm (para as nanofibras de **PEO/SA/DSMI**) $V = 700$ V e slit de emissão e excitação de 5 nm.....118

Figura 51 - Micrografias de **SEM** (A) e confocal sobreposta a micrografia de transmissão (B, imagem de fluorescência composta das imagens de emissão ao excitar a amostra com lasers no azul $\lambda_{ex} = 488$ nm (C) e no verde $\lambda_{ex} = 514$ nm (D)) obtidas para as nanofibras de **CA/DSMI**. As colorações são escolhidas para aumentar o contraste nas imagens.....119

Figura 52 - Termogramas de **DSC** obtidos para as amostras de **CA** em pó (A), nanofibras de **CA** (B) e nanofibras de **CA/DSMI**.....120

Figura 53 - Espectros de emissão de fluorescência da **DSMI** em dicloroetano (**DCE**) em preto e das nanofibras de **CA/DSMI** em vermelho (A); das nanofibras de **CA/DSMI** antes da reticulação em vermelho e após a reticulação em preto (B) e; das nanofibras **CA/DSMI** (em vermelho) ao serem imersas em etanol (espectros em preto) (C). $\lambda_{ex} = 517$ nm (**DCE**), $\lambda_{ex} = 488$ nm (para as nanofibras de **CA/DSMI**) $V = 700$ V e slit de emissão e excitação de 5 nm.....121

Figura 54 - Micrografias de **SEM** (A) e confocal sobreposta a micrografia de transmissão (B, imagem de fluorescência composta das imagens de emissão ao excitar a amostra com lasers no azul $\lambda_{ex} = 488$ nm (C) e no verde $\lambda_{ex} = 514$ nm (D)) e micrografias de confocal sobrepostas a micrografias de transmissão com maiores aumentos (imagem de fluorescência composta das imagens de emissão ao excitar a amostra com lasers no azul $\lambda_{ex} = 488$ nm e no verde $\lambda_{ex} = 514$ nm), obtidas para as nanofibras de **PCL/PLA/DSMI**. As colorações são escolhidas para aumentar o contraste nas imagens.....123

Figura 55 - Soluções de **PLA** e **PCL** (15%) em clorofórmio/metanol (6,5:3,5) com dissolução da **DSMI** (A), pequenos filmes destas soluções secas em placa de vidro sob incidência UV (365 nm) (B) e espectros de emissão destes filmes [**PCL** em vermelho ($\lambda_{ex} = 474$ nm) **PLA** em preto ($\lambda_{ex} = 480$ nm)] $V = 700$ V e slit de emissão e excitação de 2,5 nm.....124

Figura 56 - Micrografias de confocal sobrepostas a micrografias de transmissão (imagem de fluorescência composta das imagens de emissão ao excitar a amostra com lasers no azul $\lambda_{ex} = 488$ nm e no verde $\lambda_{ex} = 514$ nm). As colorações são escolhidas para aumentar o contraste nas imagens.....126

Figura 57 - Micrografias de **SEM** das nanofibras de **PEO/SA/DMASP** (A), **CA/DMASP** (B) e **PCL/PLA/DMASP** (C). Os parâmetros para a eletrofição foram os mesmos otimizados para a **DSMI**.....126

Figura 58 - Soluções de **MB** em diferentes solventes sob luz ambiente: (a) água; (b) metanol; (c) álcool isopropílico e; (d) clorofórmio.....129

Figura 59 - Micrografias de **SEM** para o xerogel (**XSB30**) antes (A a C) e após as modificações com **DMASP** (D a F) e **PMB** (G a J).....129

Figura 60 - Micrografias de **SEM** para as nanofibras de **XSB30/PEO/SA** (A e B), de **XSB30-DMASP/PEO/SA** (C e D) de **XSB30-MB/PEO/SA** (E e F).....130

Figura 61 - Foto da membrana de **XSB30-DMASP/PEO/SA** sob luz ambiente (A) e sob luz no UV (B, 365 nm), micrografia de confocal (C, ao ser excitada com laser azul, $\lambda_{ex} = 488$ nm) e micrografia de confocal sobrepostas a micrografia de transmitância (D, a micrografia de fluorescência foi obtida ao ser excitada com laser azul, $\lambda_{ex} = 488$ nm). Foto da membrana **XSB30-MB/PEO/SA** sob luz ambiente (E) e sob luz no UV (F, 365 nm), micrografia de confocal (G, ao ser excitada com laser verde, $\lambda_{ex} = 514$ nm) e micrografia de confocal sobrepostas a micrografia de transmitância (H, a micrografia de fluorescência foi obtida ao ser excitada com laser verde, $\lambda_{ex} = 524$ nm). As colorações são escolhidas para aumentar o contraste nas imagens.....132

Figura 62 - Representação esquemática da composição de uma nanofibra de **XSB30-MB/PEO/SA** mostrando algumas interações dos grupos da **MB** com os oxigênios do **PEO** e **COO⁻** do **SA**.....133

Figura 63 - Foto da membrana de **XSB30-DMASP/PEO/SA reticuladas** sob luz no UV (A, 365 nm), micrografia de **SEM** (B), de confocal ao ser excitada com laser azul, $\lambda_{ex} = 488$ nm (C) e de confocal ao ser excitada com laser verde, $\lambda_{ex} = 514$ nm (D). Foto da membrana **XSB30-MB/PEO/SA reticuladas** sob luz no UV (E, 365 nm), micrografia de **SEM** (F), de confocal ao ser excitada com laser violeta, $\lambda_{ex} = 405$ nm (G) e de confocal ao ser excitada com laser verde, $\lambda_{ex} = 514$ nm (H). As colorações são escolhidas para aumentar o contraste nas imagens.....134

Figura 64 - Espectros de emissão de fluorescência para as nanofibras de **XSB30-DMASP/PEO/SA** antes (vermelho) e após a reticulação (A) e, espectros de emissão para as nanofibras de **XSB30-MB/PEO/SA** antes (vermelho) e após a reticulação (B). **XSB30-DMASP/PEO/SA** $\lambda_{ex} = 514$ nm e **XSB30-MB/PEO/SA** $\lambda_{ex} = 400$ nm, V = 700 V e slit de emissão e excitação de 5 nm.....135

Figura 65 - Imagens obtidas para as medidas de ângulo de contato para o **XSB30** (A) e para as nanofibras reticuladas de **XSB30-DMASP/PEO/SA** (B).....136

Figura 66 - Micrografias de **TEM** para as nanofibras de **XSB30-DMASP/PEO/SA (não reticuladas)** (A e B) e de confocal (C, ao ser excitada com laser verde, $\lambda_{ex} = 514$ nm); micrografias de **TEM** para as nanofibras de **XSB30-DMASP/CA** (D e E) e de confocal (F, ao ser excitada com laser verde, $\lambda_{ex} = 514$ nm) e; micrografias de **TEM** das nanofibras de **XSB30-DMASP/PCL/PLA** (G e H) e de confocal (I, ao ser excitada com laser verde, $\lambda_{ex} = 514$ nm). A coloração é escolhida para aumentar o contraste nas imagens.....137

Figura 67 - Espectros de absorvância (A) para as soluções de **DSMI** em solução etanólica de β -CD (vermelho); **DSMI** em etanol (preto); solução etanólica de β -CD onde foram imersas as nanofibras de **PEO/SA/DSMI** (verde); onde foram imersas as nanofibras de **XSB30-DMASP/PEO/SA** (azul) e; (B) foto das nanofibras de **PEO/SA/DSMI** (a) e **XSB30-DMASP/PEO/SA** (b). Espectros de absorvância (C) para as soluções de **DSMI** em água (vermelho); **DSMI** em solução aquosa de β -CD (azul); solução aquosa de β -CD onde foram imersas as nanofibras de **CA/DSMI** (preto); onde foram imersas as nanofibras de **XSB30-DMASP/CA** (verde) e; (D) foto das nanofibras de **CA/DSMI** (c) e **XSB30-DMASP/CA** (d).....140

Figura 68 - Micrografias de **SEM** para as nanofibras de **EHEC-DMASP/PMMA** (A) e de confocal sobrepostas as micrografias de transmissão (B e C, a micrografia de fluorescência foi obtida a partir da emissão da amostra ao ser excitada com laser verde

$\lambda_{ex} = 514$ nm). Micrografias de SEM para as nanofibras de EHEC-MB/PMMA (D) e de confocal sobrepostas as micrografias de transmissão (E e F, a micrografia de fluorescência foi obtida a partir da emissão da amostra ao ser excitada com laser violeta $\lambda_{ex} = 405$ nm). As colorações são escolhidas para aumentar o contraste nas imagens.....143

Figura 69 - Fotos das soluções de PMMA/EHEC (A), EHEC-DMASP (B) e EHEC-MB (C) em DMF após uma semana de repouso.....144

Figura 70 - Foto da membrana de EHEC-MB/PMMA sob luz no UV (365 nm) (A), micrografias de fluorescência das nanofibras de EHEC-MB ao serem excitadas em $\lambda_{ex} = 360$ nm (B), em $\lambda_{ex} = 515-560$ nm (C) e sobreposição das micrografias de fluorescência com a micrografia de transmissão (D). Micrografias de fluorescência das nanofibras de EHEC-MB após adição de CN^{-1} aquoso na concentração de 10^{-4} mol L^{-1} ao serem excitadas em $\lambda_{ex} = 360$ nm (F) e em $\lambda_{ex} = 515-560$ nm (G) e sobreposição das micrografias de fluorescência com a micrografia de transmissão (H). Foto de pedaços da membrana em (A): sem adição (a) e com adição de solução aquosas de CH_3COONa (b), KCN (c), sulfeto (d) NaF (e) sob luz no UV (365 nm). As colorações das micrografias de fluorescência são escolhidas para aumentar o contraste.....146

Figura 71 - Espectros de emissão obtidos para adição de CN^{-} em várias concentrações nas membranas eletrofiadas de EHEC-MB/PMMA. $\lambda_{ex} = 400$ nm, $V = 700$ V e *slit* de emissão e excitação de 5 nm.....147

Figura S1 - Disposição contra uma luz branca de lâminas de coletado de alguns segundos de eletrofiação. Observa-se facilmente a formação de fibras mais finas (A), fibras um pouco maiores (B) e a não formação de fibras (C) através dos padrões circulares.....166

Figura S2 - Aparência do cone de Taylor, em (A) os parâmetros ajustado (tensão aplicada e vazão) estão inadequados (vazão alta para tensão baixa), fazendo com que uma gota seja formada na ponta do injetor juntamente com a formação do cone, isto pode ocasionar gotejamento no coletado. Em (B) os parâmetros ajustados (tensão aplicada em equilíbrio com a vazão) favorecem uma boa estabilidade do cone e do jato, favorecendo homogeneidade do coletor e, em (C) os parâmetros ajustados (vazão baixa e tensão muito alta) ocasionam a completa instabilidade do jato que prejudica a homogeneidade do coletado.....166

Figura S3 - Micrografias de SEM em magnificação de 1.500 vezes (A) e 12.000 vezes (B) das nanofibras de PEO/SA reticuladas de forma brusca, ou seja foram adicionadas diretamente em solução aquosa de $CaCl_2$ ($0,25$ mol L^{-1}).....166

Figura S4 – Membranas de PEO/SA após a reticulação imersas em água em placa de petri (A) e em 150 mL de água destilada (B).....167

Figura S5 - Micrografias de SEM das nanofibras de PEO/SA obtidas ao ser aplicada uma tensão de - 8 kV (tensão aplicada no coletor).....167

Figura S6 - Cone de Taylor obtido para a solução de PMMA 5% em DMF.....167

Figura S7- Espectro de 1H NMR para o DSMI, medidas em $DMSO-d_6$ (400 MHz)....168

Figura S8 - Espectro de IR/ATR para o DSMI.....169

Figura S9 - Termograma de DSC para o DSMI.....	169
Figura S10 - Espectro de ¹ H NMR para o DMASP, medidas em CDCl ₃ (200 MHz).....	170
Figura S11 - Espectro de IR/ATR para o DMASP.....	170
Figura S12 - Termograma de DSC para o DMASP.....	171
Figura S13 - Curvas de condutimetria específica para os surfactantes CTABr (A), SDS (B) e SDBS (C).....	171
Figura S14 - Espectros de emissão de fluorescência para as nanofibras de XSB30-MB/PEO/SA após reticulação imersar em água sem adição de CN ⁻ (em vermelho) e após a adição de CN ⁻ ([CN ⁻ _{final} = 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹). λ _{ex} = 400 nm, V = 700 V, abertura das fendas (<i>slit</i>) de excitação e emissão de 5 nm.....	172
Figura S15 - Espectros de excitação e emissão de fluorescência para as nanofibras de XSB30-DMASP/PEO/SA reticuladas antes e depois de lavadas com solução etanólica de β-CD. As nanofibras ficaram na solução durante uma semana. λ _{ex} = 514 nm, V = 700 V, abertura das fendas (<i>slit</i>) de excitação e emissão de 5 nm.....	172
Figura S16 - Nanofibras de EHEC-DMASP/PMMA antes (preto) e após (vermelho) a lavagem com etanol mostrando que o processo não ocasionou a lixiviação do corante para o etanol. λ _{ex} = 488 nm, V = 700 V, largura das fendas de emissão e excitação (<i>slit</i>) de 5 nm.....	173
Figura S17 - Nanofibras de MB/PMMA antes (preto) e após (azul) a lavagem com etanol e com adição de solução aquosa de KCN (vermelho, concentração de 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹) mostrando que o processo de lavagem não ocasionou a lixiviação do corante para o etanol. λ _{ex} = 399 nm, V = 700 V, largura das fendas de emissão e excitação (<i>slit</i>) de 5 nm.....	173
Figura A1 - Termograma de DSC para o PEO em pó.....	174
Figura A2 - Termograma de DSC para o SA em pó.....	174
Figura A3 - Termograma de DSC para as nanofibras eletrofiadas de PEO/SA.....	175
Figura A4 - Termograma de DSC para as nanofibras eletrofiadas de PEO/SA/DSMI.....	175
Figura A5 - Termograma de DSC para as nanofibras eletrofiadas de XSB30-DMASP/PEO/SA.....	176
Figura A6 - Termograma de DSC para PMMA em pó.....	176
Figura A7 - Termograma de DSC para as nanofibras eletrofiadas de PMMA.....	177
Figura A8 - Termograma de DSC para EHEC purificada (filme).....	177
Figura A9 - Termograma de DSC para EHEC-Ts (filme).....	178
Figura A10 - Termograma de DSC para EHEC-MB.....	178
Figura A11 - Termograma de DSC para EHEC-DMASP.....	179

Figura A12 - Termograma de DSC para as nanofibras de EHEC/PMMA (2,5% de EHEC e 5% de PMMA).....	179
Figura A13 - Termograma de DSC para as nanofibras de EHEC-MB/PMMA (2,5% de EHEC e 5% de PMMA).....	180
Figura A14 - Termograma de DSC para as nanofibras de EHEC-DMASP/PMMA (2,5% de EHEC e 5% de PMMA).....	180
Figura A15 - Termograma de DSC para as nanofibras de PCL.....	181
Figura A16 - Termograma de DSC para as nanofibras de PCL/PLA.....	181
Figura A17 - Termograma de DSC para as nanofibras de PCL/PLA/DSMI.....	182
Figura A18 – Curvas de TGA e DrTG para o PEO em pó.....	183
Figura A19 – Curvas de TGA e DrTG para o SA em pó.....	183
Figura A20 – Curvas de TGA e DrTG para as nanofibras de PEO/SA.....	184
Figura A21 – Curvas de TGA e DrTG para as nanofibras de PEO/SA/DSMI.....	184
Figura A22 – Curvas de TGA e DrTG para as nanofibras de XSB30.....	185
Figura A23 Curvas de TGA e DrTG para as nanofibras de XSB30-DMASP.....	185
Figura A24 – Curvas de TGA e DrTG para as nanofibras de XSB30-DMASP/PEO/SA.....	186
Figura A25 – Curvas de TGA e DrTG para EHEC purificada (filme).....	186
Figura A26 – Curvas de TGA e DrTG para EHEC-Ts purificada (filme).....	187
Figura A27 – Curvas de TGA e DrTG para EHEC-MB (filme).....	187
Figura A28 – Curvas de TGA e DrTG para EHEC-DMASP (filme).....	188
Figura A29 – Curvas de TGA e DrTG para as nanofibras de EHEC/PMMA (2,5% de EHEC e 5% de PMMA).....	188
Figura A30 – Curvas de TGA e DrTG para as nanofibras de EHEC-MB/PMMA (2,5% de EHEC e 5% de PMMA).....	189
Figura A31 – Curvas de TGA e DrTG para as nanofibras de EHEC-DMASP/PMMA (2,5% de EHEC e 5% de PMMA).....	189
Figura A32 – Espectro de IR/ATR para o PEO em pó.....	190
Figura A33 – Espectro de IR/ATR para o SA em pó.....	190
Figura A34 – Espectro de IR/ATR para as nanofibras de PEO/SA.....	191
Figura A35 – Espectro de IR/ATR para as nanofibras de PEO/SA reticuladas e lavadas.....	191
Figura A36 – Espectro de IR/ATR para as nanofibras de PEO/SA/DSMI.....	192

Figura A37 – Espectro de IR/ATR para o XSB30	192
Figura A38 – Espectro de IR/ATR para o XSB30-DMASP	193
Figura A39 – Espectro de IR/ATR para as nanofibras de XSB30-DMASP/PEO/SA	193
Figura A40 – Espectro de IR/ATR para as nanofibras de XSB30-DMASP/PEO/SA reticuladas	194
Figura A41 – Espectro de IR/ATR para as nanofibras de CA	194
Figura A42 – Espectro de IR/ATR para as nanofibras de CA/DSMI	195
Figura A43 – Espectro de IR/ATR para as nanofibras de PMMA	195
Figura A44 – Espectro de IR/ATR para EHEC purificada (filme).....	196
Figura A45 – Espectro de IR/ATR para EHEC-Ts (filme).....	196
Figura A46 – Espectro de IR/ATR para EHEC-MB (filme).....	197
Figura A47 – Espectro de IR/ATR para EHEC-DMASP (filme).....	197
Figura A48 – Espectro de IR/ATR para as nanofibras de EHEC/PMMA (2,5% de EHEC e 5% de PMMA).....	198
Figura A49 – Espectro de IR/ATR para as nanofibras de EHEC-MB/PMMA (2,5% de EHEC e 5% de PMMA).....	198
Figura A50 – Espectro de IR/ATR para as nanofibras de EHEC-DMASP/PMMA (2,5% de EHEC e 5% de PMMA).....	199

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1: Síntese da sonda **DSMI** (A) e de seu precursor não metilado **DMASP** (B). Em (a) o sólido obtido para (A) sob luz ambiente e sob luz no UV (b, 365 nm). Em (c), o sólido obtido para (B) sob luz ambiente (c) e sob luz no UV (d, 365 nm).....**106**

Esquema 2: Modificação do xerogel **XSB30** em (A) com o precursor não metilado da **DSMI**, **DMASP** (B) e com o precursor não metilado da **MB**, **PMB** (C). Fotografias do xerogel antes (sob luz ambiente (a) e sob luz no UV, 365 nm (b)); após a modificação com **DMASP** (sob luz ambiente (c) e sob luz no UV, 365 nm (d)) e; após a modificação com **PMB** (sob luz ambiente (e) e sob luz no UV, 365 nm (f)).....**128**

Esquema 3: Modificação da **EHEC** através do ancoramento do **DMASP** e **PMB**; o filme da **EHEC-Ts** (A), o filme da **EHEC-MB** sob luz ambiente (B) e sob luz no UV (C, 365 nm) e; o filme da **EHEC-DMASP** sob luz ambiente (D) e sob luz no UV (E, 365 nm).....**142**

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. O efeito da constante dielétrica do solvente na eletrofiação do PMMA.....	46
Tabela 2. Tensão superficial, diâmetro médio e presença de contas nas nanofibras de PEO em solução aquosa e mistura etanol/água.....	81
Tabela 3: Parâmetros para eletrofiação do sistema PEO e PEO/SA e morfologias obtidas. σ é a variação em relação ao diâmetro médio obtido.....	88
Tabela 4: Valores de frequência atribuídos às bandas dos espectros de IR/ATR (Fig. 31) obtidos para os polímeros PEO, SA e para as nanofibras de PEO/SA antes e depois do processo de reticulação com CaCl ₂	89
Tabela 5: Parâmetros para eletrofiação do sistema CA e morfologias obtidas. σ é a variação em relação ao diâmetro médio obtido.....	92
Tabela 6: Parâmetros para eletrofiação do sistema PMMA e PMMA/EHEC e morfologias obtidas. σ é a variação em relação ao diâmetro médio obtido.....	98
Tabela 7: Parâmetros para eletrofiação do sistema PCL/PLA e morfologias obtidas. σ é a variação em relação ao diâmetro médio obtido.....	103
Tabela 8: Valores de cmc obtidas usando a sonda DSMI, o precursor DMASP, condutimetria específica, comprimentos de onda de excitação (λ_{ex}) e emissão (λ_{em}) e os rendimentos quânticos absolutos encontrados.	114
Tabela 9: Comparação das nanofibras para cada sistema através dos parâmetros usados e diâmetros médios obtidos.....	122
Tabela 10: Comprimentos de onda de excitação (λ_{ex}), emissão (λ_{em}) rendimentos quânticos absolutos (Φ) e desvio padrão para as nanofibras por co-eletrofiação com DSMI.....	125
Tabela 11: Parâmetros para eletrofiação do sistema XSB30/PEO/SA e morfologias obtidas. σ é a variação em relação ao diâmetro médio obtido.....	131
Tabela 12: Comprimentos de onda de excitação (λ_{ex}) de emissão (λ_{em}), diâmetros médios, σ , rendimento quântico (Φ) e desvio padrão das medidas de rendimento quântico	

das nanofibras eletrofiadas com dispersões de **XSB30**. σ é o desvio dos diâmetros médios obtidos.....**139**

Tabela 13: Comprimentos de onda de excitação (λ_{ex}) de emissão (λ_{em}), diâmetros médios, σ , rendimento quântico (Φ) e desvio padrão das medidas de rendimento quântico, das nanofibras eletrofiadas de **EHEC** modificada com **PMMA**. σ é o desvio dos diâmetros médios obtidos.....**145**

Tabela S1 – Dados de **EDS** obtidos para as nanofibras eletrofiadas.....**168**

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

γ – tensão superficial da solução.

$[\eta]$ – viscosidade intrínseca.

6-NO₂-BIPS – 1',3'-diidro-1',3',3'-trimetil-6-nitroespiro(2H-1-benzopirano-2,2'-2H-indol (do inglês *1',3'-dihydro-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospsyro(2H-1-benzopyran-2,2'-2H-indole*)).

Å – ângström é uma unidade de medida correspondente a 10^{-10} metros.

ACN – solvente acetonitrila.

Au – elemento ouro.

BD – seringa Becton-Dickinson.

c - concentração (mol cm^{-3}).

C mol^{-1} – unidade Coulomb por mol.

CA – acetato de celulose (do inglês *cellulose acetate*).

CA/DMASP – nanofibras da solução com mistura física de acetato de celulose com 4-[4-(dimetilamino)-estiril piridina].

CA/DSMI – nanofibras da solução com mistura física de acetato de celulose com iodeto de (4-[4-(dimetilamino)estiril]-1-metilpiridiníó).

Ca^{2+} - íon cálcio com carga 2+.

CaCl_2 – cloreto de cálcio.

$\text{CaCl}_{2(\text{aq})}$ – solução em água de cloreto de cálcio.

CCD - *charge-coupled device*.

Cd^{2+} - íon cádmio com carga 2+.

CH_3COONa – acetato de sódio.

CHCl₃ – clorofórmio.

cm – unidade de medida centímetro correspondente a 0,01 metros.

cm⁻¹ – dividido pelo inverso de 1 centímetro.

cm² – unidade de medida de área: centímetro ao quadrado.

cmc – concentração micelar crítica.

CN⁻ - íon cianeto.

CPTS - 3-(cloropropil)trimetoxisilano.

CTABr – surfactante brometo de cetiltrimetilamônio.

CTABr/EHEC – nanofibras da solução da mistura física de brometo de cetiltrimetilamônio com etil(hidroetil) celulose.

Cu – elemento cobre.

CuO – óxido de cobre.

DCE – dicloroetano.

DDP – diferença de potencial.

DMA – solvente *N,N*-dimetilacetamida.

DMASP - 4-[4-(dimetilamino)-estiril piridina] (do inglês *4-4-[(dimethylamino)styryl pyridine]*).

DMF - solvente *N,N*-dimetilformamida.

DMSO – solvente dimetilsulfóxido.

DNA - ácido desoxirribonucleico (do inglês *deoxyribonucleic acid*).

DrTG – derivada da curva termogravimétrica.

DSC – calorimetria exploratória diferencial (do inglês *differential scanning calorimetry*).

DSMI - iodeto de (4-[4-(dimetilamino)estiril]-1-metilpiridínio) (do inglês *4-[4-(dimethylamino)styryl]-1-methylpyridinium iodide*).

dyna - unidade equivalente a 10^{-5} Newton.

EDS - espectroscopia de energia dispersiva (do inglês *energy dispersive spectroscopy*).

EHEC - etil(hidroetil) celulose (do inglês *ethyl hydroxyethyl cellulose*).

EHEC/PVA – Nanofibras originadas da mistura de **EHEC** e **PVA**.

EHEC-DMASP – EHEC modificada com o composto DMASP.

EHEC-DMASP/PMMA – nanofibras obtidas da solução da mistura de EHEC-DMASP com poli(metil metacrilato).

EHEC-MB – EHEC modificada com o precursor da merocianina de Brooker (**MB**).

EHEC-MB/PMMA – nanofibras obtidas da solução da mistura de EHEC-MB com poli(metil metacrilato).

EHEC-Ts – EHEC tosilada.

EtOH – solvente etanol.

ϵ – constante dielétrica.

F - constante de Faraday (unidade de $C mol^{-1}$)

Fe^{3+} - íon ferro com carga 3+.

g – unidade de medida, gramas.

G - bloco de β -D-guluronato no alginato de sódio.

$g mol^{-1}$ – unidade de medida de massa molar.

h – horas.

H - distância entre os eletrodos.

He-Ne – *laser* de Hélio e Neônio.

Hg²⁺ - íon mercúrio com carga 2+.

HOMO - orbital molecular de maior energia ocupado.

HPLC – cromatografia líquida de alta resolução (do inglês *high performance liquid chromatography*).

IR/ATR – infravermelho de reflectância total atenuada (do inglês *infrared - attenuated total reflection*).

K - constante de proporcionalidade característica na equação de Staudinger-Mark Houwink.

KCN – cianeto de sódio.

kV – unidade de tensão elétrica, quilovolts (1000 *volts*).

L – unidade de medida, litro.

L - comprimento do capilar do injetor

LUMO - orbital molecular de menor energia desocupado.

M – bloco de α -L-manuronato no alginato de sódio.

m/m – unidade de concentração de massa por massa (em percentual).

MB - 4-[2-(4-hidroxifenil)vinil]-1-metilpiridínio, merocianina de Brooker

M-G – bloco de α -L-manuronato e β -D-guluronato intercalados no alginato de sódio.

mL – unidade de medida, mililitros.

mL h⁻¹ – unidade de medida de vazão, mililitros por hora.

mm – unidade de medida, milímetro.

mmol – unidade de medida, milimol (equivalente a 10⁻³ mol).

mN m⁻¹ – unidade de medida, milinewton por metro.

mol cm⁻³ – unidade de concentração, mol por centímetros cúbicos.

m/v – unidade de concentração, massa por volume (em percentual).

M_v – massa molar média viscosimétrica.

MWCO – *Molecular weight cut-off*, refere-se ao soluto de menor peso molecular (em g mol^{-1}) no qual 90% do soluto é retido pela membrana de diálise.

N m^{-1} – unidade de momento, Newton por metro.

Na^+ - íon sódio com carga 1+.

NaF – Fluoreto de sódio.

NaH – Hidreto de sódio.

NH_4OH – Hidróxido de amônio.

nm – unidade de medida, nanômetros equivalente a 10^{-9} metros.

$^1\text{H NMR}$ – ressonância magnética nuclear de próton (do inglês *proton nuclear magnetic resonance*).

NO2SP - 1',3',3'- trimetil-6-nitroespiro (2H-1-benzopirano-2,2'-indolina) (do inglês *1',3',3'- trimethyl-6-nitrospiro (2H-1-benzopyran-2,2'-indoline)*).

$^{\circ}\text{C}$ – unidade de temperatura, graus Celsius.

OH – grupo hidroxila (ligação hidrogênio – oxigênio).

P – unidade de viscosidade, *poise*.

P.A. – grau de reagente “para análise”.

P1 – nanofibras eletrofiadas com solução de 5% (m/m) de PMMA em DMF.

P2 – nanofibras eletrofiadas com solução de 8% (m/m) de PMMA em DMF.

P3 – nanofibras eletrofiadas com solução de 10% (m/m) de PMMA em DMF.

P4 – nanofibras eletrofiadas com solução de 12% (m/m) de PMMA em DMF.

Pa s – unidade de viscosidade, pascal-segundo.

PAA - poli(ácido acrílico) (do inglês *poly(acrylic acid)*).

PAA-PM - poli(ácido acrílico) modificado com a sonda pireno metanol.

Pb^{2+} - íon de chumbo com carga 2+.

PCL – poli- ϵ -caprolactona (do inglês *poly- ϵ -caprolactone*).

PCL/PLA – nanofibras obtidas através da solução da mistura de PCL com PLA.

PCL/PLA/DMASP – nanofibras obtidas através da solução da mistura de PCL/PLA com DMASP.

PCL/PLA/DSMI– nanofibras obtidas através da solução da mistura de PCL/PLA com DSMI.

PE1 – nanofibras produzidas da mistura de 5% de PMMA e 2,5% de EHEC.

PE2 – nanofibras produzidas da mistura de 5% de PMMA e 2,0% de EHEC.

PE3 – nanofibras produzidas da mistura de 10% de PMMA e 0,5% de EHEC.

PE4 – nanofibras produzidas da mistura de 10% de PMMA e 1,5% de EHEC.

PEO – poli(óxido de etileno) (do inglês *poly(ethylene oxide)*).

PEO/SA – nanofibras feitas através da solução da mistura de PEO e alginato de sódio (SA).

PEO/SA/DMASP - nanofibras feitas através da solução da mistura de PEO/SA com DMASP.

PEO/SA/DSMI - nanofibras feitas através da solução da mistura de PEO/SA com DSMI.

pH – potencial Hidrogeniônico, escala definida como 6-7 para soluções neutras, menor que 6 para soluções ácidas e maior que 7 para soluções básicas.

pKa - valor negativo do logaritmo da constante de dissociação de um ácido (K_a).

PLA – poli(ácido láctico) (do inglês *poly(lactic acid)*).

PM – sonda pireno metanol.

PMB – precursor não metilado para a merocianina de Brooker.

PMMA – poli(metil metacrilato) (do inglês *poly(methyl methacrylate)*).

PMMA/EHEC – nanofibras produzidas através da solução da mistura de PMMA e EHEC.

Polissol – Laboratório de Polímeros e Surfactantes em Solução.

PU – poliuretano (do inglês *polyurethane*)

PVA - poli(vinil álcool) (do inglês *poly(vinyl alcohol)*) para os autores citados, mas a sigla segundo a IUPAC é **PVAL**.

PVP - poli(vinilpirrolidona) (do inglês *polyvinylpyrrolidone*).

QMC – Departamento de Química.

R – raio do capilar no injetor

SA – alginato de sódio (do inglês *sodium alginate*).

SA-DSMI – interação entre o polímero SA e a sonda DSMI.

SDBS – surfactante dodecil benzenossulfonato de sódio.

SDS - surfactante dodecil sulfato de sódio.

SEM – microscopia eletrônica de varredura (do inglês *scanning electron microscopy*).

SI – unidade no sistema internacional.

Si-O – ligação silício-oxigênio.

-Si-O-Si- - pontes de siloxano.

t_{∞} - tempo de análise no infinito (equivalente ao maior tempo de medida).

T_c – tensão elétrica crítica aplicada no injetor.

TEM – microscopia eletrônica de transmissão (do inglês *transmission electron microscopy*).

TEOS – tetraetilortosilicato.

T_g – temperatura de transição vítrea (do inglês *glass transition temperatura*), temperatura onde as cadeias poliméricas passam a ter maior mobilidade.

TGA – análise termogravimétrica (do inglês *thermogravimetric analysis*).

THF – solvente tetraidrofurano.

TLC - cromatografia por camada delgada (do inglês *thin-layer chromatography*)

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina.

UV – ultravioleta, região no espectro eletromagnético correspondente aos comprimentos de onda na faixa de 200 – 400 nm (do inglês *ultraviolet*).

UV-VIS – ultravioleta-visível, regiões no espectro eletromagnético correspondentes aos comprimentos de onda na faixa de 200 – 400 nm (UV) e 400 –800 nm (visível) (do inglês *ultraviolet-visible*).

v/v – unidade de concentração volume por volume (em percentual).

XSB30 – xerogel de sílica.

XSB30-DMASP - xerogel de sílica modificado com DMASP.

XSB30-DMASP/CA – nanofibras obtidas através da mistura de CA com XSB30-DMASP.

XSB30-DMASP/PCL/PLA – nanofibras obtidas através da mistura de PCL/PLA com XSB30-DMASP.

XSB30-DMASP/PEO/SA – nanofibras obtidas através da mistura de PEO/SA com XSB30-DMASP.

XSB30-DMASP/PEO/SA ret – nanofibras obtidas através da mistura de PEO/SA com XSB30-DMASP reticuladas com CaCl_2 .

XSB30-MB - xerogel de sílica modificado com o precursor da merocianina de Brooker.

XSB30-MB/PEO/SA – nanofibras obtidas através da mistura de PEO/SA com XSB30-MB.

XSB30-MB/PEO/SA ret – nanofibras obtidas através da mistura de PEO/SA com XSB30-MB reticuladas com CaCl_2

z - valor da carga dos íons.

ZnSe – seleneto de zinco.

κ - condutividade específica.

μ - mobilidade referente a cada íon ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)

π – relação numérica definida pelo perímetro de um circunferência e seu diâmetro, aproximado a 3,14.

ϕ **absoluto** – rendimento quântico absoluto.

α – configuração da cadeia polimérica em solução na equação de Staudinger-Mark Houwink.

β -CD - β -ciclodextrina.

γ -picolina – 4 – metilpiridina.

λ_{abs} – comprimento de onda de absorção.

λ_{em} – comprimento de onda de emissão.

λ_{ex} – comprimento de onda de excitação.

λ_{max} – comprimento de onda de máxima emissão, absorção ou excitação.

σ – variação em relação ao diâmetro médio obtido.

1. INTRODUÇÃO

1.1. JUSTIFICATIVA

Novas aplicações de materiais poliméricos têm sido cada vez mais estudadas dando uma nova face a pesquisa destas macromoléculas. Como novas aplicações, pode-se citar as médicas, farmacêuticas, na indústria alimentícia, cosmética, militar e agrícola. O processamento dos polímeros em materiais com escala nanométrica foi um dos fatores responsável por esse novo leque de utilidades: com uma das dimensões a alguns nanômetros a superfície de contato aumenta consideravelmente, permitindo que reações na superfície sejam mais rápidas; o reconhecimento de espécies mais eficientes e interações na superfície do material mais fortes. Como consequência, podem ser citados fármacos mais seletivos, reações mais rápidas ou mais eficientes e processos de separação eficazes.

Dentro deste contexto, a eletrofição permite a preparação de micro- e nanofibras a partir de polímeros fundidos ou de soluções poliméricas de forma rápida e de custo relativamente baixo. As membranas produzidas possuem área superficial elevada, são ultrafinas e apresentam grande porosidade resultante da deposição aleatória das fibras. Essas características conferem as membranas eletrofiadas grande aplicabilidade nas áreas médicas. Entretanto, as mesmas características fazem com que essas membranas possam ser adotadas para a construção de dispositivos de detecção de alta eficiência. A viabilização desses sistemas envolve a adição de moléculas sinalizadoras de processos químicos ou físicos, através da mudança de cor ou outro tipo de emissão no espectro eletromagnético, como a fotoluminescência. Além disso, a variedade de composição possível para o procedimento leva a estratégias de construção de dispositivos por meio de materiais híbridos (polímeros orgânicos e inorgânicos, compósitos de carbono, nanopartículas metálicas) estreitando os limites de interação e aumentando a seletividade. À vista disso, estas membranas sinalizadoras podem ser usadas para filtrar e detectar, com uma boa superfície de resposta, a presença de proteínas; exossomos; bactérias; ânions que possam ser nocivos à saúde humana; misturas de combustíveis; resíduos gasosos; resíduos industriais; separação e seletividade de moléculas ativas; entre outros.

1.2.ELETROFIAÇÃO

A eletrofiação é um termo derivado do inglês (*electrospinning*) que por sua vez tem como origem a junção das palavras *electro* e *spinning* (fiação elétrica, em tradução livre). A base da técnica resulta do fenômeno primeiramente observado por William Gilbert, no século XVI, de que uma solução pode sofrer uma deformação ao aproximar-se de uma superfície carregada estaticamente (TUCKER et al., 2012).

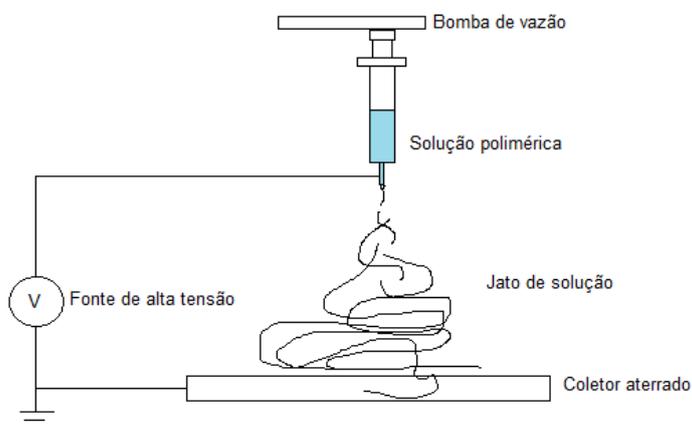
Em si, a eletrofiação surgiu aos poucos a partir da produção de diversas patentes que tinham como objetivo a produção de equipamentos que fiavam polímeros a partir de suas soluções poliméricas ao se aplicar um campo elétrico. Cooley e Morton em 1902 foram os responsáveis pelo primeiro documento sobre um eletrofiador. Contudo, as patentes mais conhecidas e mais próximas dos aparelhos usados atualmente foram as desenvolvidas por Formhals, entre 1934 e 1944 (TUCKER et al., 2012). A técnica foi redescoberta na década de 90 do século passado através dos trabalhos desenvolvidos por Reneker (FONG; CHUN; RENEKER, 1999) e foi extensivamente explorada por diversos grupos de estudo, a fim de elucidar sobre os mecanismos de funcionamento das diversas configurações de eletrofiadores, sobre os modelos matemáticos dos campos elétricos aplicados (FENG, 2003; GAÑÁN-CALVO, 2000; YARIN; POURDEYHIMI; RAMAKRISHNA, 2014), o comportamento dos diferentes polímeros que podem ser eletrofiados (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018; YARIN; POURDEYHIMI; RAMAKRISHNA, 2014), melhores solventes (LEE et al., 2018; LUO; STRIDE; EDIRISINGHE, 2012; WANNATONG; SIRIVAT; SUPAPHOL, 2004) e o que pode ser feito para aumentar a estabilidade e reprodutibilidade dos resultados (BHARDWAJ; KUNDU, 2010; CHINNAPPAN et al., 2017; HAIDER; HAIDER; KANG, 2018; THENMOZHI et al., 2017; YARIN; POURDEYHIMI; RAMAKRISHNA, 2014).

A configuração de um eletrofiador é, basicamente, uma bomba de vazão na qual uma seringa com a solução polimérica (ou polímero fundido) é acoplada, uma fonte de alta tensão e um coletor aterrado (**Figura 1**). Dessa forma, ao se aplicar um valor de tensão elétrica no injetor (ponta da seringa), origina-se uma diferença de potencial (**DDP**) entre a carga pontual e o coletor aterrado e, ao aumentar a **DDP**, a gota da solução polimérica sofre uma deformação longitudinal em direção ao coletor, fazendo com que a gota assumira uma forma aproximadamente cônica (cone de Taylor). Ao aumentar-se essa tensão, a ponta do cone rompe-se prospectando a solução ao coletor em forma de finos fios. Na distância entre injetor e coletor o solvente evapora através do seu carreamento na

superfície das cadeias das macromoléculas (no caso de soluções poliméricas) e dessa forma as micro- e nanofibras do polímero são obtidas.

O comportamento da solução polimérica nestas condições é intensamente estudado e vários grupos realizam modelagens matemáticas com o intuito de conseguir desvendar o comportamento das cadeias poliméricas carregadas eletricamente por solventes específicos (FENG, 2002; GAÑÁN-CALVO, 2000; THOMPSON et al., 2007).

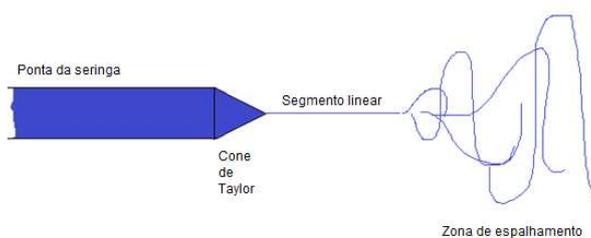
Figura 1 - Esquema do equipamento usado na eletrofiação.



Fonte: própria autora.

De forma simples, pode-se dividir o jato na eletrofiação em duas regiões: a zona de estabilidade, onde a influência do campo elétrico é maior e a solução comporta-se como um segmento linear e a zona de instabilidade (ou de espalhamento), na qual a influência do campo elétrico é menor e portanto ocorre a aleatoriedade no “voo” e conseqüentemente, na deposição das fibras (quando são usados coletores de placa) (**Figura 2**) (FENG, 2002; GARG; BOWLIN, 2011).

Figura 2 - Esquema representando o Cone de Taylor.



Fonte: própria autora.

De forma geral, é comum parecer simples a obtenção de micro- e nanofibras por eletrofiação, porém para quem está acostumado com a técnica, o método pode se tornar

frustrante e envolve muito estudo, já que até mesmo a adição de uma pequena concentração de um novo componente pode modificar completamente o material obtido, ou até evitar a formação das fibras. Na literatura, muitos trabalhos foram desenvolvidos com a intenção de padronizar parâmetros para alguns polímeros (BHARDWAJ; KUNDU, 2010; DING et al., 2019; LIU; THOMOPOULOS; XIA, 2012; NAYAK et al., 2012; SAHAY et al., 2012). Contudo, a eletrofiação não depende apenas da tensão aplicada e sim de diversos outros parâmetros, alguns muito difíceis de controlar, como a temperatura e a umidade relativa do ar. Esses parâmetros são divididos em parâmetros de solução, parâmetros de processo e parâmetros ambientais, os quais, para um melhor entendimento da técnica, serão discutidos brevemente a seguir.

1.2.1 Parâmetros da solução

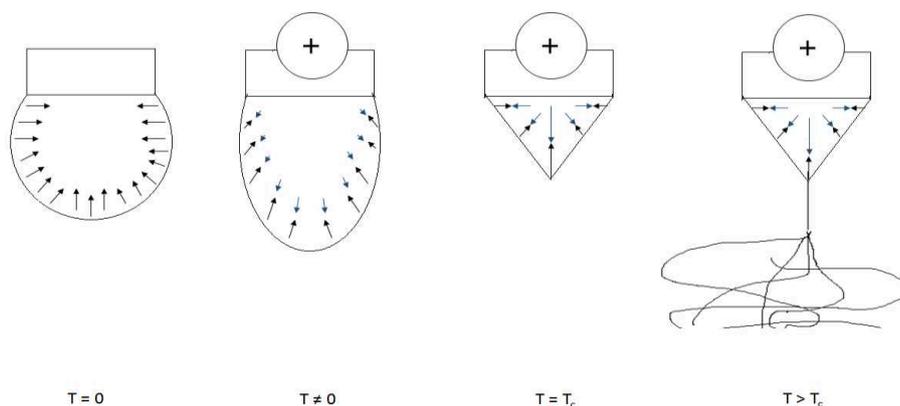
Todas as características relacionadas à solução polimérica, tais como polímero usado, a força iônica, a presença de tensoativos, o co-solvente e o solvente, influenciam os parâmetros da solução. Os parâmetros de solução por sua vez são divididos em: tensão superficial; concentração; condutividade; viscosidade e propriedades dielétricas do solvente.

1.2.1.1 Tensão superficial

Em um fluido, as interações intermoleculares promovem uma força de coesão molecular. Esta força de coesão molecular gera um fenômeno físico conhecido como tensão superficial (em uma superfície) ou tensão interfacial (em uma interface) (ATKINS; DE PAULA, 2006). A tensão superficial é a força que atua impulsionando as moléculas para o interior do fluido a partir dos limites de sua superfície, de forma perpendicular, fazendo com que tenda a contrair-se e minimizar a área de contato com a outra superfície. A unidade SI da tensão superficial é força por unidade de comprimento (N m^{-1}), contudo, é comum encontrar a unidade *dina cm⁻¹* equivalente a mN m^{-1} (ATKINS; DE PAULA, 2006).

A deformação da gota formada na ponta do injetor inicia-se assim que a tensão elétrica causada pela **DDP** iguala-se a tensão superficial da solução (**Figura 3**). A tensão mínima aplicada para que isso ocorra é chamada de tensão crítica (T_c), e é o ponto onde há a formação do cone de Taylor (GAÑÁN-CALVO, 2000; TAYLOR, 1969). Sob a influência das cargas eletrostáticas, as moléculas de solvente tendem a se espalhar sobre as cadeias emaranhadas do polímero.

Figura 3 - Esquema representando a influência de uma carga pontual na tensão superficial da solução. As setas pretas indicam o vetor da força da tensão superficial e as setas azuis indicam o vetor da tensão elétrica. Primeiramente não há influência da tensão elétrica ($T=0$), após aplicar uma tensão ($T \neq 0$), a gota deforma-se até assumir uma forma cônica na tensão crítica ($T=T_c$), quando a tensão aplicada supera esta tensão crítica ($T > T_c$) há a prospecção da solução até o coletor. T neste trabalho esta definido como tensão elétrica.



Fonte: própria autora.

As tensões superficiais muito altas dificultam a formação do cone de Taylor o que leva a descontinuidade e instabilidade na prospecção da solução (FENG, 2002; HAIDER; HAIDER; KANG, 2018; HOHMAN et al., 2001; TAYLOR, 1969; THOMPSON et al., 2007). Neste caso, é comum que as fibras formadas contenham contas (*beads*) ou que a formação de multi-jatos (*multi-jets*) na ponta do injetor ocasionem diâmetros e morfologias diferentes ao longo das fibras como consequência da não uniformidade do jato eletrofiado (CISQUELLA-SERRA et al., 2019; WU et al., 2018). À medida que a tensão superficial é reduzida, a formação do cone é facilitada e há uma tendência na diminuição da presença de contas (FONG; CHUN; RENEKER, 1999). Ainda, com a tensão (superficial) reduzida, o jato na eletrofiação fica mais carregado, o que geralmente leva a um aumento no diâmetro das fibras formadas (CHINNAPPAN et al., 2017; FONG; CHUN; RENEKER, 1999; YARIN; POURDEYHIMI; RAMAKRISHNA, 2014).

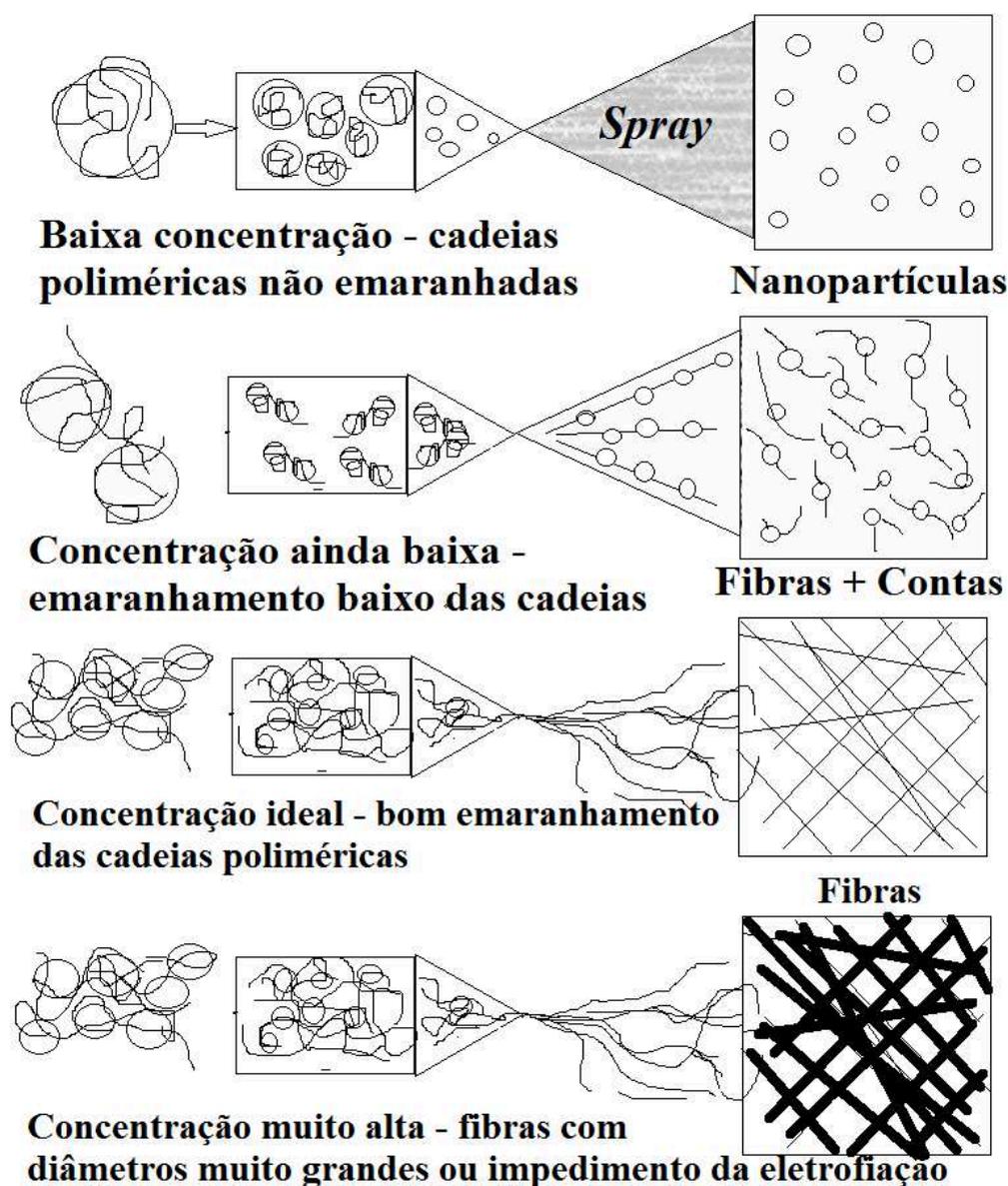
Algumas estratégias são adotadas quando pretende-se eletrofiar soluções poliméricas com tensões superficiais muito altas. O uso de “maus solventes”*, cossolventes ou de polímeros carregadores, em geral, pode diminuir as interações polímero-solvente e solvente-solvente, fazendo com que a tensão superficial diminua (FONG; CHUN; RENEKER, 1999; GAINES, 1969; DOSHI; RENEKER, 1995). Outro método muito usado é a adição de surfactantes nas soluções poliméricas devido às suas propriedades tensoativas. Alguns autores defendem que até mesmo a adição de um surfactante insolúvel disperso na solução melhora a morfologia e diâmetro das fibras (LIN et al., 2004).

*”maus solventes” são definidos como solventes não solvatantes das cadeias poliméricas, aqueles em que a interação com o polímero é traduzida por pequena variação de ΔG e $\Delta\mu$.

1.2.1.2 Concentração da solução

A concentração do polímero em solução é uma das propriedades que influencia o grau de emaranhamento das cadeias do polímero, o que é determinante no alongamento do jato. Uma concentração mínima de polímero é necessária para se obter fibras e uma concentração máxima para que as fibras obtidas apresentem diâmetros em nano-escala (**Figura 4**). De uma forma geral, ao aumentar a concentração do polímero, aumenta-se o diâmetro das fibras e sua uniformidade (SHAO et al., 2015; TARUS et al., 2016; THOMPSON et al., 2007; YARIN; POURDEYHIMI; RAMAKRISHNA, 2014).

Figura 4 - Representação esquemática da influência da concentração na formação do jato na eletrospinação e sua consequência na formação do jato coletado: formação de partículas por *electrospray*; fibras com contos por eletrospinação e fibras por eletrospinação.



Fonte: própria autora.

1.2.1.3 Viscosidade

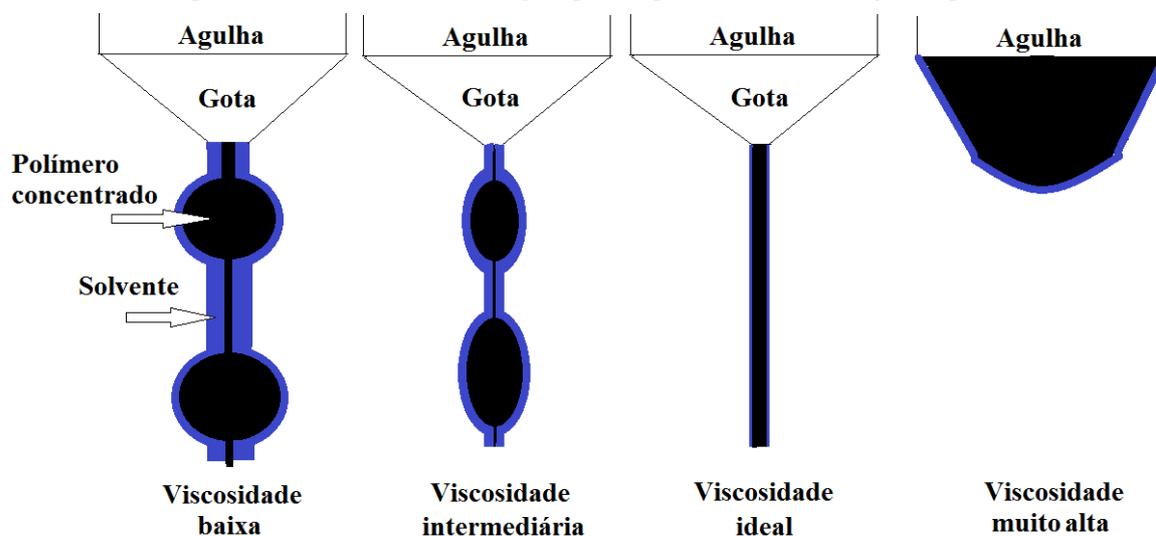
A resistência ao escoamento ou deformação de cisalhamento de um fluido é denominada como a viscosidade (ATKINS; DE PAULA, 2006). A viscosidade é uma propriedade física que varia em função da temperatura e está diretamente relacionada à difusão molecular (ATKINS; DE PAULA, 2006). A unidade no SI é Pa s, porém é comum usar-se a unidade *poise* (P), em homenagem ao fisiologista francês Jean Louis Poiseuille (1799-1869) (CANEVAROLO JR., 2006). No caso de soluções poliméricas, a viscosidade de uma solução é a soma da contribuição da viscosidade do solvente com as restrições que as cadeias poliméricas presentes impõem ao movimento de escoamento do líquido em uma determinada temperatura (CANEVAROLO JR., 2006; HARRIS, 1981; SHERRINGTON, 1993). Como pode ser observado pela equação de Staudinger-Mark-Houwink (também conhecida como Mark-Houwink-Sakurada) (**Eq. 1**), a viscosidade de uma solução polimérica depende da configuração das cadeias, afetando a viscosidade intrínseca da solução ($[\eta]$). O volume hidrodinâmico das cadeias é dado pela massa molar média (M_v) do polímero; pela constante de proporcionalidade característica (K) de cada polímero e do respectivo solvente; e pela função da configuração da cadeia polimérica em solução (α). Portanto, quanto maior for a interação polímero solvente (“bom solvente”), maior será a viscosidade intrínseca da solução polimérica.

$$[\eta] = K[M_v]^\alpha \quad (\text{Eq. 1})$$

Em uma solução menos viscosa o grau de emaranhamento das cadeias poliméricas é menor, com isso, quando é aplicada a carga pontual no injetor, o solvente alonga-se sem ser capaz de arrastar as cadeias poliméricas, causando pontos de concentração de polímero no jato da eletrofiação (**Figura 5**), conseqüentemente, observa-se a formação de fibras com contas no coletor (FONG; CHUN; RENEKER, 1999). A diminuição das contas tende a ocorrer com o aumento da viscosidade, assim como o diâmetro das fibras formadas, já que na eletrofiação o jato tende a ficar mais carregado de polímero como consequência da capacidade de arraste do solvente em conjunto com o emaranhamento maior das cadeias poliméricas, até não ser mais possível formar fibras pela dificuldade de prospecção da solução (**Figura 5**) (BAUMGARTEN, 1971; FENG, 2003; FONG; CHUN; RENEKER, 1999; GOMES et al., 2007). Dessa forma, a viscosidade deve ser adequada: nem muito alta, o que evitaria a formação do jato, nem demasiadamente baixa,

para promover a drenagem da solução de polímero no corpo da seringa e a formação e estabilidade do jato.

Figura 5 - Esquema representando a influência da viscosidade da solução no jato da eletrofição. A região azul representa o solvente usado, a região preta representa a concentração de polímero.



Fonte: própria autora

1.2.1.4 Condutividade da solução

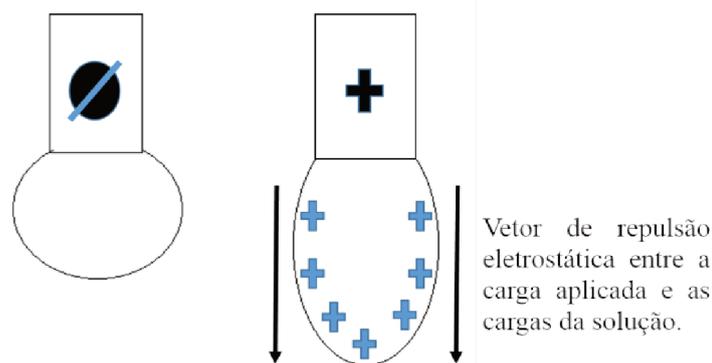
A condutividade elétrica é descrita como uma função da mobilidade dos íons que compõem a solução de um eletrólito (**Eq. 2**) (ATKINS; DE PAULA, 2006) e a condutividade específica é a capacidade de transporte de carga através de uma solução de eletrólitos (condutância) medida em um cubo da solução do eletrólito de 1 cm de comprimento por 1 cm² de área (ATKINS; DE PAULA, 2006; CASTELLAN, 1986).

$$\kappa = zFc(\mu^+ + \mu^-) \quad (\text{Eq. 2})$$

Na **Eq. 2**, κ representa a condutividade específica, z é o valor da carga dos íons, F é a constante de Faraday (C mol⁻¹), c é a concentração (mol cm⁻³) e μ corresponde à mobilidade referente a cada íon (cm² V⁻¹ s⁻¹).

A eletrofição é um processo que requer a transferência de cargas elétricas da carga pontual aplicada no injetor para a gota da solução polimérica. Essa transferência de carga promove a repulsão eletrostática das cargas da solução e a carga pontual, fazendo com que a solução se alongue (**Figura 6**) (ANGAMMANA; JAYARAM, 2011; KALAYCI et al., 2005; YARIN; POURDEYHIMI; RAMAKRISHNA, 2014). Soluções sem condutividade elétrica, portanto, não são possíveis de eletrofiar.

Figura 6 - Representação esquemática do alongamento da solução injetada através da repulsão eletrostática entre cargas da solução e a carga pontual no injetor.



Fonte: própria autora

Em alguns casos, quando são adicionados íons ou polieletrólitos na solução que será eletrofiada o aumento da mobilidade iônica permite que as cargas se orientem fazendo com que a gota seja mais alongada, diminuindo o diâmetro das fibras. Contudo, o efeito da condutividade no sistema não é fácil de ser previsto porque não pode ser isolado das outras variáveis. Modificações na composição de solvente ou solução ocasionam mudanças na tensão superficial, viscosidade e constantes dielétricas. Eventualmente, o aumento da condutividade pode elevar o diâmetro médio das fibras devido ao maior carregamento da solução (ANDRADY, 2008; YARIN; POURDEYHIMI; RAMAKRISHNA, 2014).

Apesar de soluções de polieletrólitos apresentarem boa condutividade, é necessário salientar que em alguns casos, como nos alginatos, a repulsão entre as cadeias e as interações com o solvente impedem que o jato seja estável, evitando a formação das fibras, ou levando à outro processo, o *electrospraying* (ALBORZI; LIM; KAKUDA, 2010; BONINO et al., 2011, 2012a; DING et al., 2019; FRANCIS et al., 2013; WALI et al., 2018).

1.2.1.5 Constante Dielétrica

A constante dielétrica (ϵ) pode ser traduzida como quanto eficiente um material é para concentrar as linhas de fluxo eletrostático quando envolto por um campo elétrico, favorecendo dessa forma, a orientação das cargas no interior do material (ANDRADY, 2008). Andrady (2008) (ANDRADY, 2008) define constante dielétrica como a capacidade de um solvente “reter” um campo elétrico. Fisicamente, não há forma de um

solvente reter um campo elétrico, mas a definição abstrata ajuda no entendimento para a constante física. A alta polaridade da água é indicada por uma constante dielétrica de 78,5 enquanto que solventes menos polares, como o etanol e a acetona, apresentam valores menores do que 24,3 e 20,7 respectivamente (valores para $T = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$) (SMALLWOOD, 1996). Os solventes com constantes dielétricas menores do que 15 são geralmente considerados apolares e não são adequados para a eletrofição, já que não permitem boa interação com o campo elétrico gerado pela **DDP** (DONG et al., 2004; LUO; STRIDE; EDIRISINGHE, 2012; SUN et al., 2012).

Em soluções com maiores valores de ϵ , a densidade de carga na superfície do jato eletrofiado tende a se distribuir mais uniformemente e regularmente. Ainda, soluções com maiores constantes dielétricas possuem menor incidência de contas e o diâmetro das fibras é reduzido como foi obtido por Dong et al. (**Tabela 1**) (ANDRADY, 2008; DONG et al., 2004; HAIDER; HAIDER; KANG, 2018; YARIN; POURDEYHIMI; RAMAKRISHNA, 2014).

Tabela 1 - Influência da constante dielétrica do solvente na eletrofição do **PMMA**.

Solvente	ϵ	Diâmetro médio (nm)	Morfologia
Tolueno	2,38	-	Não formou o jato
CHCl₃	4,81	-	Partículas
CHCl₃/DMF (1:1)	-	620	Fibras com contas
THF/DMF (1:1)	-	770	Fibras
DMF	38,2	530	Fibras
Ácido fórmico	51,1	280	Fibras

Fonte: traduzida de Dong et al. (DONG et al., 2004).

1.2.2 Parâmetros do processo

Parâmetros de processo são aqueles relacionados ao equipamento. Eles compreendem a distância da ponta da agulha no injetor até o coletor, a voltagem aplicada, fluxo (da bomba) e a natureza do coletor.

1.2.2.1 Tensão aplicada

A voltagem aplicada é o parâmetro diretamente relacionado à migração de cargas para a superfície do jato e afeta, principalmente, o diâmetro e a homogeneidade das fibras formadas (GARG; BOWLIN, 2011; KHAJAVI; ABBASIPOUR, 2017). Como mostrado por Taylor, a voltagem crítica (T_c) é uma função da distância entre os eletrodos (H), o comprimento do capilar (L), seu raio (R) e a tensão superficial da solução (γ) (**Eq. 3**) (TAYLOR, 1969).

$$T_c = \frac{H^2}{L^2} \left(\ln \frac{2L}{R} - 1,5 \right) (0,117 \pi R \gamma) \quad (\text{Eq. 3})$$

Por meio da **Eq. 3**, observa-se que a tensão crítica é diretamente proporcional à tensão superficial como foi mencionado anteriormente. Isso justifica o fato de que as soluções de polissacarídeos demandam, em geral, maiores voltagens para serem eletrofiadas por formarem soluções com altas tensões superficiais (WALI et al., 2018).

De maneira geral, quando se aumenta a tensão aplicada no injetor, o diâmetro das fibras diminui, já que favorece o alongamento da solução devido às forças coulombianas que atuam no jato (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018; THOMPSON et al., 2007; YÖRDEM; PAPILA; MENCELOĞLU, 2008). Porém, tensões elétricas muito altas influenciam na estabilidade do cone de Taylor e fazem com que os diâmetros das fibras aumentem causando dispersidade (BEACHLEY; WEN, 2009; SHIN et al., 2001; THOMPSON et al., 2007), além de favorecerem a formação de contas. Existe porém, muita discussão relacionada ao efeito da voltagem aplicada; Reneker e Chun (1996) demonstram em seu estudo que não há efeito significativo no diâmetro das fibras em função do campo elétrico aplicado (RENEKER; CHUN, 1996). Zhang et al. (2005), por outro lado, sugeriram que quanto mais elevadas são as voltagens aplicadas, maior o diâmetro das fibras, porque segundo os autores há mais carga de solução polimérica no jato da eletrofição (ZHANG et al., 2005). Outros, como Zhong et al. (2002), indicam que com o aumento da tensão, há um aumento da repulsão eletrostática no fluido do jato, favorecendo um estreitamento dos diâmetros das fibras (ZONG et al., 2002). Um consenso que se pode chegar desta discussão é que este parâmetro está estritamente ligado aos outros parâmetros envolvidos na eletrofição, principalmente aos relacionados à solução.

O campo eletrostático pode também fazer com que as cadeias do polímero se orientem durante a eletrofição, induzindo maior cristalinidade. Contudo, a partir de uma certa voltagem, a cristalinidade das fibras é reduzida devido ao aumento da aceleração das fibras com o aumento da tensão, reduzindo o tempo de "voo" a ponto de fazer com que não haja orientação das cadeias poliméricas antes da deposição (ANDRADY, 2008; BHARDWAJ; KUNDU, 2010; YARIN; POURDEYHIMI; RAMAKRISHNA, 2014).

1.2.2.2 Distância do injetor ao coletor

É essencial para manter a integridade das fibras que o solvente evapore até que elas cheguem ao coletor. Devido à alta área superficial, pequenas quantidades de solventes na

superfície são suficientes para que as fibras coalesçam e percam a sua forma. Portanto, a distância do injetor ao coletor (alguns autores denominam como *gap*) deve ser tal que o tempo de “voo” do jato seja suficiente para garantir que isso ocorra. Contudo, essa distância está diretamente ligada à distribuição da força do campo elétrico ao longo da trajetória das fibras, ou seja, a distância não pode ser muito elevada, o que reduziria significativamente a influência do campo elétrico ao longo do jato, formando fibras não homogêneas com uma alta dispersidade de diâmetro (GOMES et al., 2007; LEE et al., 2018; THOMPSON et al., 2007; YUAN et al., 2004).

1.2.2.3 Fluxo

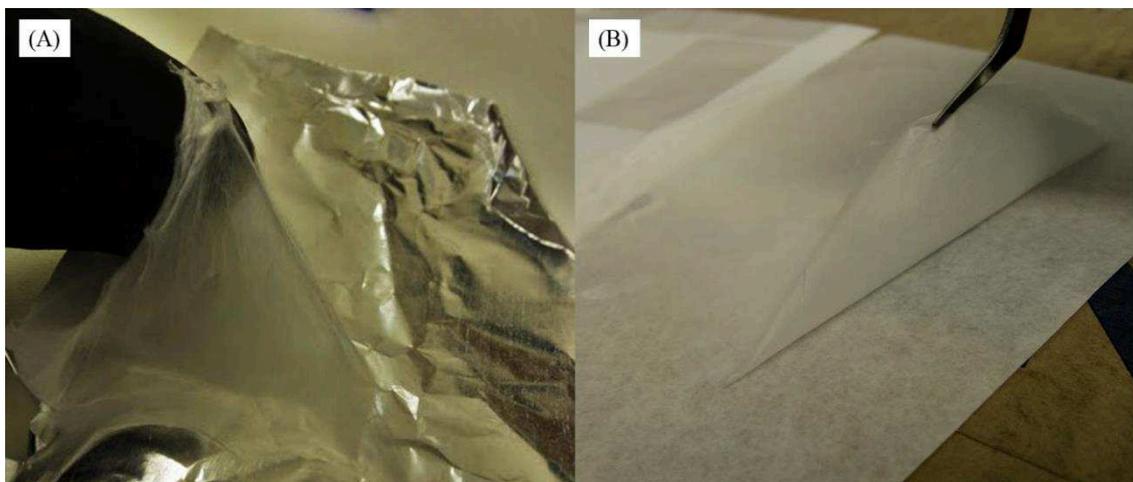
A velocidade em que a solução é injetada irá determinar a quantidade de solução disponível para a eletrofiação. A taxa de vazão e a voltagem aplicada estão interconectadas, o que indica que deve ser disponibilizada uma certa quantidade de solução que seja suficiente para alimentar o jato da eletrofiação sem que a solução seque na ponta da agulha. Além disso, é muito importante para cada solução polimérica a otimização da taxa de alimentação, porque dependendo do solvente e da interação polímero-solvente, a evaporação pode ser muito rápida. Uma taxa de alimentação muito baixa levaria ao entupimento da ponta do injetor ou a uma instabilidade na prospecção da solução polimérica. Em contrapartida, vazões muito altas não permitiriam uma eficiente evaporação do solvente, fazendo com que as fibras se fundissem no coletor (DEITZEL et al., 2001). É importante salientar que com o aumento da taxa há um incremento no diâmetro das fibras formadas.

1.2.2.4 Natureza do coletor

A eletrofiação é um processo essencialmente elétrico, portanto o coletor no qual as fibras serão depositadas deve ser de material condutor. Os coletores mais comumente usados são feitos a partir de alumínio ou cobre, porém outros materiais condutores podem ser perfeitamente aplicados. As folhas de alumínio são uma alternativa de baixo custo para a obtenção das micro- e nanofibras poliméricas. Contudo, devido à espessura das folhas e a energia estática criada em sua superfície, o processo de retirada da membrana da superfície do alumínio pode ficar dificultado (**Figura 7A**). Assim, como estratégia, pode-se adotar o uso de papel manteiga sobre o coletor condutor (**Figura 7B**). Para facilitar, é possível aplicar finas camadas de silicone na superfície do alumínio ou usar lamínulas de vidro. Entretanto é preciso ter atenção ao usar estas técnicas, pois suas características podem influenciar na deposição das fibras, uma vez que quando o coletor

usado não é de um material condutor, as cargas se acumulam rapidamente em regiões isoladas, resultando em menos fibras depositadas.

Figura 7 - Membranas de nanofibras de (A) **PLA** sendo removidas de uma folha de alumínio e de (B) **PMMA/EHEC** sendo removidas de uma folha de papel manteiga.



Fonte: própria autora

1.2.3 Parâmetros ambientais

Os parâmetros ambientais mais estudados por indicarem maior influência na eletrofição são a umidade e a temperatura. A umidade está diretamente relacionada à evaporação do solvente e indiretamente ligada à estabilidade do campo elétrico aplicado. Para polímeros não solúveis em água, um incremento na umidade favorece o aparecimento de fibras porosas devido ao acúmulo do não solvente (solvente que não solubiliza o polímero, no caso, a água) no processo de evaporação (CELEBIOGLU; UYAR, 2011). Diâmetros maiores de fibras também foram observados por alguns autores devido ao intumescimento causado pelo vapor d'água (DE VRIEZE et al., 2009; LIANG et al., 2014). No caso de polímeros hidrossolúveis existe a possibilidade da não formação das fibras ou da rápida coalescência no coletor (RAGHAVAN; COFFIN, 2011). Por outro lado, a falta de umidade pode favorecer a evaporação muito rápida do solvente na ponta da agulha, causando entupimento.

Já a temperatura afeta diretamente a viscosidade e a tensão superficial da solução polimérica a ser eletrofiada e, geralmente um aumento na temperatura pode favorecer a eletrofição e a diminuição do diâmetro das fibras obtidas (DE VRIEZE, 2009).

1.3. APLICAÇÕES DAS MICRO- E NANOFIBRAS

A versatilidade de materiais usados na eletrofiação, desde polímeros sintéticos até proteínas, permite que a técnica seja amplamente usada para aplicações em diversas áreas, sendo que mais de 50% das aplicações das nanofibras estão em áreas médicas (próteses e curativos) (YARIN; POURDEYHIMI; RAMAKRISHNA, 2014). Para as áreas médicas, de engenharia de tecido e farmacêuticas, há preferência por materiais biocompatíveis e biodegradáveis. A eletrofiação de polissacarídeos, que são polímeros produzidos naturalmente por organismos vivos, geraria matrizes perfeitas para o crescimento celular, já que possuem biocompatibilidade e baixa toxicidade. Contudo, a eletrofiação de polímeros naturais solúveis em água é mais difícil, porque esses polímeros formam fortes ligações de hidrogênio com a água, formando géis. Alguns métodos são empregados para tornar viável a eletrofiação de polissacarídeos, como a mistura com polímeros carregadores, adição de sais e surfactantes (BHARDWAJ; KUNDU, 2010; BONINO et al., 2011, 2012b; MEDEIROS et al., 2008; WALI et al., 2018).

Os polímeros carregadores são materiais que possuem boas propriedades para eletrofiação (viscoelasticidade, alta massa molar, cadeias lineares, boa solubilidade em solventes polares), os quais são misturados a polímeros que oferecem certa dificuldade para a realização do processo. Os surfactantes são moléculas anfifílicas, ou seja, possuem uma “cabeça” polar e uma “cauda” apolar e geralmente aumentam a solubilidade do polissacarídeo, ao passo que reduzem a tensão superficial da solução. Com o aumento da solubilidade há um aumento na homogeneidade do jato durante a eletrofiação e a redução na tensão superficial também favorece o processo. Além disso, alguns polímeros formam complexos com surfactantes, o que favorece que soluções muito viscosas sejam produzidas com pequenas concentrações de polímeros (DAL-BÓ et al., 2011; MINATTI; NORWOOD; REED, 1998; NAGARAJAN; DREW; MELLO, 2007; NORWOOD; MINATTI; REED, 1998).

Uma área que tem despertado bastante interesse, por representar a construção de novos materiais, envolve a aplicação das micro- e nanofibras para a construção de dispositivos óticos, que podem ser usados como sensores químicos, gasosos, biossensores, dispositivos para composição de portas lógicas, e para transformação energética, entre outros (HU; ZHANG, 2019). As propriedades óticas das nanofibras podem ser diferenciadas em dois aspectos principais: 1) incitamento através da incidência de energia eletromagnética, causando uma resposta em propriedades como a condutividade superficial e energia térmica e; 2) outras formas de estimulação (física ou

química) que promovem mudanças nas propriedades óticas, como a transparência da membrana, fluorescência e coloração (HU; ZHANG, 2019).

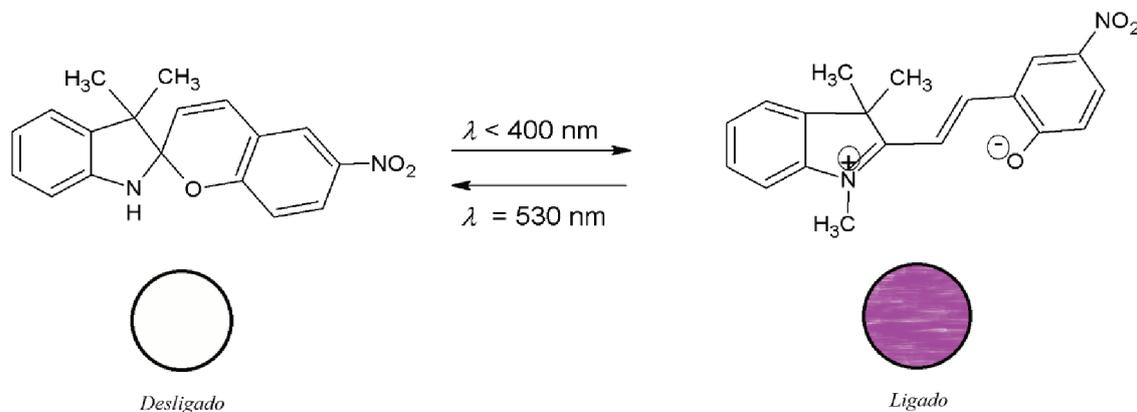
Contudo, a maior parte dos polímeros usados para a eletrofição não possuem propriedades que permitem a formação de micro- e nanofibras com propriedades óticas inerentes. Dessa forma, pode-se encontrar na literatura alguns tipos de estratégias adotadas para conferir às nanofibras eletrofiadas a propriedade ótica desejada. As estratégias podem ser divididas em três principais: 1) modificação do polímero a ser eletrofiado com componente fotorreativo, fazendo com que a propriedade ótica origine-se da macromolécula; 2) adicionar às nanofibras um agente (sonda) com propriedades óticas, onde as nanofibras funcionarão como um suporte unidimensional e promoverão o confinamento (encapsulamento) e; 3) as nanofibras já eletrofiadas são tratadas após a eletrofição com reações de enxerto, lavagem ou pirólise (CAMPOSEO, A.; MOFFA, M.; PERSANO, 2015; HU; ZHANG, 2019).

No primeiro caso, as modificações na cadeia polimérica podem levar a diferenças nas propriedades coligativas do polímero ao ser modificado. Isso representa um problema, pois insere mais uma variável na produção de nanofibras por eletrofição. A mudança de solubilidade, por exemplo, causa dificuldades em encontrar um solvente ideal que possa ser usado no procedimento e, muitas vezes, um polímero antes eletrofiável não é mais. Para isto, adota-se a mistura do polímero-sonda com outro polímero como carregador. Wang et al. (2002) modificaram o poli(ácido acrílico) (**PAA**) com a sonda pirenometanol (**PM**) para obter o polímero funcionalizado **PAA-PM**. Após a funcionalização, o **PAA-PM** foi eletrofiado conjuntamente com o poliuretano (**PU**), levando a formação de nanofibras sensíveis a Fe^{3+} , Hg^{2+} e 2,4-dinitrotolueno. Ao comparar com os filmes dos mesmos componentes, os autores identificaram melhor sensibilidade das membranas eletrofiadas (WANG et al., 2002).

No segundo caso, ao adicionar um agente que possua alguma propriedade ótica (sonda) na solução a ser eletrofiada (co-eletrofição), pode-se obter características óticas únicas porque as nanofibras funcionarão como uma espécie de suporte, onde a sonda poderá ser encapsulada ou retida em sua superfície. Uma aplicação direta desse tipo de dopagem envolve a formação de dispositivos fotocomutador, que são sensores foto-elétricos utilizados, por exemplo, para medir fotodegradação de um material, *stress* físico e térmico. Di Benedetto et al. (2008), produziram um fotocomutador pelo uso de nanofibras de poli(metil metacrilato) (**PMMA**) co-eletrofiadas com a molécula 6-NO₂-BIPS (um tipo de *espiropirano*) (**Figura 8**). As nanofibras co-eletrofiadas projetaram a

propriedade fecha-abre da molécula por meio da mudança de coloração ao serem expostas a uma luz no UV (abaixo de 400 nm), mudando da fase “desligada” no qual as fibras são incolores para a fase “ligada” na qual as fibras assumem uma coloração violeta (DI BENEDETTO et al., 2008).

Figura 8 - Representação esquemática do trabalho desenvolvido por Di Benedetto et al. (2008) no qual a molécula 6-NO₂-BIPS é eletrofiada com **PMMA** para produção de nanofibras que funcionam como dispositivo “liga-desliga” através da abertura da molécula que passa do estado sem coloração (desligado) para o estado violeta (ligado). Os círculos representam as nanofibras de **PMMA**-6-NO₂-BIPS obtidas.



Fonte: inspirado em Di Benedetto et al. (2008).

Outra estratégia adotada para este tipo de funcionalização, é a adição de nanopartículas metálicas ou nano-agregados metálicos. Os nano-agregados metálicos possuem propriedades óticas, físicas e elétricas únicas e estão emergindo como materiais promissores para construção de sensores analíticos, especialmente para detecção de íons metálicos. Devido a isso, as nanofibras estão sendo estudadas como uma forma de suporte deste tipo de material, pois oferecem uma matriz contínua e flexível. Senthamizhan et. al. (2014) desenvolveram nanofibras de poli(vinil álcool) (**PVA**) dopadas com nano-agregados de ouro para detecção seletiva de Hg²⁺. Apesar de obterem uma melhor resposta para o mercúrio, os autores observaram resposta ótica para presença de outros metais como Pb²⁺ e Cd²⁺ em meio aquoso (SENTHAMIZHAN; CELEBIOGLU; UYAR, 2014, 2015).

Por último, para a funcionalização das fibras através de modificações após a formação das membranas são realizados procedimentos físicos ou químicos nas nanofibras eletrofiadas. Pode-se adotar, por exemplo, a eletrofição de materiais a base de Si-O e posterior pirólise para decomposição do molde orgânico, assim como podem ser realizadas reações nos grupos das cadeias poliméricas que constituem as nanofibras. Esse tipo de procedimento deve ser realizado com o devido cuidado para que não haja perda da morfologia obtida. Wu et al. (2010) misturaram acetato de cobre e **PVA** para a

formação de nanofibras de CuO por meio da eliminação da matriz de PVA após a eletrofição. Os autores compararam a formação de filmes de Cu produzidos por um método tradicional com as nanofibras eletrofiadas e constataram um sistema muito mais flexível e capaz de manter a condutância devido a rede contínua das fibras. O material ainda apresentou elevada transparência, o que potencializa sua aplicação em dispositivos foto-eletrônicos (WU et al., 2010).

De todas as propriedades óticas que podem ser exploradas, a fluorescência é uma característica apresentada por alguns sistemas pois possui grande aplicabilidade e sensibilidade para detecção e identificação de sistemas através da emissão de fótons. Algumas moléculas fluorescentes com estruturas moleculares bem simples podem ser associadas a matrizes poliméricas orgânicas ou inorgânicas para a construção dos dispositivos óticos mencionados anteriormente. Dentre essas moléculas, pode-se citar o iodeto de (4-[4-(dimetilamino)estiril]-1-metilpiridínio) (**DSMI**) e o iodeto de 4-[2-(4-hidroxifenil)vinil]-1-metilpiridínio, o que corresponde à forma protonada da merocianina de Brooker (**MB**).

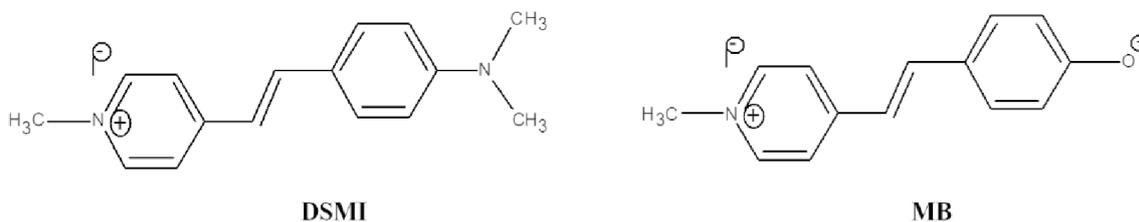
1.4. MOLÉCULAS FLUORESCENTES E SUAS APLICAÇÕES NA CONSTRUÇÃO DE DISPOSITIVOS ÓTICOS

A fluorescência e a fosforescência são casos específicos da luminescência. A luminescência, de maneira simples, corresponde à emissão de fótons na região do ultravioleta, visível ou infravermelho por espécies excitadas eletronicamente. Ao absorver fótons, os elétrons são elevados a níveis mais altos de energia, tornando a espécie química excitada eletronicamente. O retorno conseguinte (relaxação) destes elétrons aos níveis de menor energia promove a emissão de fótons, a qual é denominada fotoluminescência (fluorescência e fosforescência), e corresponde a um dos possíveis efeitos da interação física da matéria com a luz eletromagnética (SCHULMAN, 1977; VALEUR, 2001).

Todas as moléculas que absorvem radiação têm potencial para serem fluorescentes, porém a ocorrência de outros tipos de mecanismos de relaxação não radiativa com maior rapidez, como relaxação vibracional, por exemplo, faz com que não haja a emissão de fluorescência (VALEUR, 2001). Sendo assim, as moléculas capazes de emitir fluorescência são denominadas fluoróforos. Fatores estruturais como a presença de anéis aromáticos (ricos em elétrons π), conjugação e rigidez da estrutura química, contribuem para que a fluorescência ocorra. Isso porque a deslocalização eletrônica favorece este

processo e moléculas mais rígidas possuem restrições em relação à liberdade vibracional ou rotacional, diminuindo o processo de relaxação não-radiativa (SCHULMAN, 1977). A **DSMI** e **MB** (Figura 9) são exemplos de fluoróforos.

Figura 9 – Representação das estruturas moleculares das sondas fluorescentes **DSMI** e **MB**.



A **DSMI** é uma sonda fluorescente usada para análise de agregação proteica (CAO et al., 1998; TARASOV et al., 2009), na identificação do núcleo celular devido a sua interação com DNA (KUMART; TURNER, 1993), na investigação de transportadores catiônicos orgânicos (transportadores de membrana) (RYTTING et al., 2007; SALOMON et al., 2012) e no planejamento para construção de portas lógicas moleculares (LI et al., 2012). Por ser uma sonda pericrômica, isto é, uma espécie capaz de “sentir” o microambiente em que está inserida através de uma mudança de coloração ou fluorescência (REICHARDT, 2008), foi usada nos estudos de solventes puros (AL-ANSARI, 1997; PANIGRAHI et al., 2007), mistura de solventes (BEVILAQUA et al., 2006; PANIGRAHI et al., 2011; TESTONI et al., 2009), e em soluções aquosas de β -ciclodextrina (β -CD) (PARK; LEE; KIM, 2005; PARK; PARK, 1994).

A sonda **DSMI** pode ser usada no planejamento de portas lógicas, devido à sua capacidade de desligar (0) e ligar (1) a emissão de fluorescência através da mudança do pH da solução. Em pH abaixo de 2,5 a sonda não apresenta coloração ou emissão de fluorescência devido à protonação do grupo dimetilamino ($pK_a = 2,6$) (ABDEL-HALIM, 2011), que faz com que a capacidade de transferência de densidade eletrônica entre os orbitais seja dificultada, diminuindo a energia do sistema. Ao elevar o pH o grupo dimetilamino é desprotonado e a solução emite fluorescência novamente (LI et al., 2012). Dessa forma, uma maneira simples de produzir um dispositivo fotocomutável é possível.

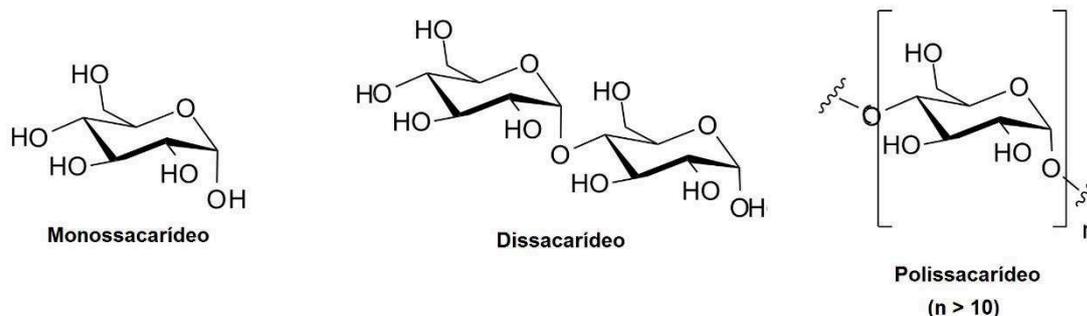
Já a **MB** é uma sonda padrão bem conhecida que apresenta solvatocromismo pronunciado, isto é, suas soluções variam de coloração de acordo com o solvente utilizado (TESTONI, et al., 2009). Além disso, é fluorescente à temperatura ambiente e também possui fluorossolvatocromismo: de forma análogo ao solvatocromismo, suas soluções variam a emissão de fluorescência de acordo com o solvente (CAVALLI et al., 2006).

Vários estudos têm demonstrado a seletividade de sistemas contendo **MB** para detecção de analitos aniônicos letais como o CN^- (ZIMMERMANN-DIMER; MACHADO, 2009). Nandi et al. (2014, 2017) funcionalizaram o polímero etil(hidroxietil) celulose (**EHEC**) com **MB** para detecção de CN^- em soluções aquosas e em amostras de raízes de mandioca brava (*Manihot esculenta Crantz*) (NANDI et al., 2014, 2017). Os filmes **EHEC-MB** funcionalizados podem ser usados na detecção em meio aquoso devido à hidrofiliidade e alta capacidade de absorção de água pelo polímero (CARLSSON et al., 1986), fazendo com que o CN^- na solução entre em contato com as moléculas da **MB**, desprotonando o grupo fenol, com isso, a coloração da **MB** desloca-se do amarelo ao laranja e a fluorescência é parcialmente suprimida.

1.5. POLÍMEROS

Os polímeros são macromoléculas constituídas de diversas unidades de repetição ligadas covalentemente. Os polissacarídeos são polímeros de origem natural que possuem como unidade de repetição os carboidratos (**Figura 10**) (HARRIS, 1981).

Figura 10 - Exemplos de estruturas de monossacarídeo (carboidrato), dissacarídeo e polissacarídeo.

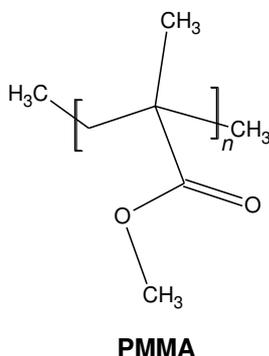


Entre o amplo grupo de polímeros sintéticos, encontram-se os polímeros poli(metil metacrilato) (**PMMA**), poli- ϵ -caprolactona (**PCL**), poli(ácido láctico) (**PLA**) e poli(óxido de etileno) (**PEO**) usados para o desenvolvimento deste trabalho.

O **PMMA** (**Figura 11**), conhecido comercialmente como acrílico, é um material termoplástico rígido, com alta transparência e incolor. De custo relativamente baixo para a produção, o polímero é extensivamente usado para aplicações óticas devido à alta capacidade de transmitir luz no visível (ALI; KARIM; BUANG, 2015). Além disso, o **PMMA** é um polímero compatível com tecidos animais, o que o torna um material importante para a produção de próteses oftalmológicas (ALI; KARIM; BUANG, 2015; KOYSUREN; KOYSUREN, 2016; PHILIP et al., 2019; ZHANG et al., 2017).

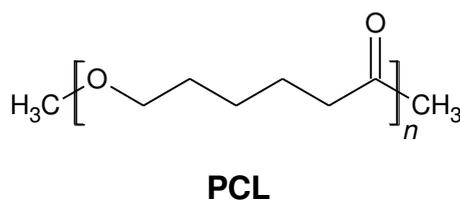
Por ser um polímero hidrofóbico as fibras eletrofiadas têm como potencial de uso a produção de materiais anti-aderentes, auto-limpantes e anti-congelantes, além de serem possíveis candidatas para a construção de sistemas fotovoltaicos, eletrônicos e dispositivos óticos (QIAN et al., 2010; SUNG et al., 2004; WANG et al., 2010).

Figura 11 - Estrutura química do poli(metil metacrilato) (**PMMA**).



Em termos de materiais eletrofiados bem estabelecidos na literatura, encontram-se as nanofibras de **PCL** (**Figura 12**). Recentemente, o polímero foi usado para a produção de suporte para células-tronco originadas de câncer de mama (ARIADNA et al., 2016; RABIONET; PUIG; CIURANA, 2017) e como implantes temporários reabsorvíveis (FINOTTI et al., 2017), mas uma breve pesquisa na literatura indica as diversas aplicações do polímero biocompatível e biodegradável na engenharia de tecido e medicina (SINHA et al., 2004; WEI et al., 2009). Alguns grupos produzem blendas de **PCL** com outros materiais poliméricos com o intuito de aumentar a hidrofiliabilidade, ou realizam outros tipos de tratamento na superfície das nanofibras como reações químicas por solução e tratamento por plasma (AGARWAL; WENDORFF; GREINER, 2008; PARK et al., 2007; YOO; KIM; PARK, 2009).

Figura 12 - Estrutura química da poli- ϵ -caprolactona (**PCL**).

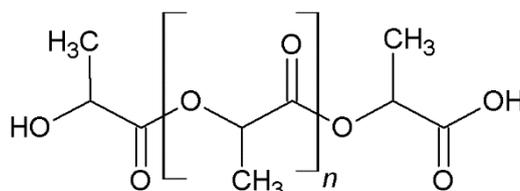


A **PCL** é um polímero termoplástico semi-cristalino disponível comercialmente com massas molares médias de 5.000 a 100.000 g mol⁻¹. As soluções da **PCL** apresentam baixa viscosidade e o polímero é muito solúvel em solventes como clorofórmio, acetona, dimetilformamida (**DMF**) e acetonitrila. Possui alta tenacidade (resistência a ruptura),

porém baixa resistência a tração (ESHLAGHI; DAS, 2010). A resistência à tração é uma propriedade cuja medida é realizada por meio da exposição do material a uma carga ou força de tração crescente que promove uma deformação progressiva de aumento de comprimento (ANDRADY, 2008; HARRIS, 1981).

Devido às suas propriedades mecânicas, a **PCL** é usada para formar blendas com o **PLA**. O **PLA** (**Figura 13**) também é um polímero hidrofóbico, com rigidez elevada, brilho e estabilidade aos raios ultravioleta (UV) o que faz com que seja utilizado para a produção de embalagens (FINOTTI et al., 2017).

Figura 13 - Estrutura química do poli(ácido láctico) (**PLA**).



PLA

Com temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 65 °C, o **PLA** apresenta grande rigidez estrutural, limitando algumas de suas aplicações. Alguns trabalhos são feitos com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas do **PLA**, através de reações de enxerto, por exemplo (GROSS et al., 2018), ou por meio de blendas com outros polímeros (NOFAR et al., 2019). Portanto, a formação de blendas poliméricas com o **PCL** favorece a formação de materiais mais flexíveis (FINOTTI et al., 2017). Em termos de eletrofição, a mistura **PCL/PLA** representa uma estratégia para possibilitar a formação de fibras mais homogêneas e com menores diâmetros com **PCL**, pois devido à alta solubilidade e formação de soluções menos viscosas, as fibras de **PCL** são formadas a partir de soluções muito concentradas, o que leva a formação de fibras com diâmetros maiores (ZHANG; ZHAI; TURNG, 2018).

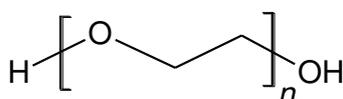
Entretanto, misturas de **PCL** e o **PLA** formam blendas poliméricas imiscíveis. Há baixa adesão entre suas cadeias poliméricas, formando domínios interfaciais. Esses domínios impedem que o material formado apresente as propriedades mecânicas desejadas e dificultam sua utilidade (FINOTTI et al., 2017; HERRERO-HERRERO; GÓMEZ-TEJEDOR; VALLÉS-LLUCH, 2018; NOFAR et al., 2019). Na formação das fibras, no entanto é reportado que a adição do **PCL** às soluções de **PLA** leva à diminuição dos diâmetros das fibras (ZHANG; ZHAI; TURNG, 2018). Zhao et al. (2015) relataram formação de domínios nas fibras de **PCL/PLA** de forma alongada devido ao jato durante

a eletrofição (ZHAO et al., 2015), Lu et al. (2012) obtiveram fibras com melhores características quando pequenas concentrações de **PCL** foram usadas. Os autores defendem que a morfologia das fibras depende fortemente da razão em massa de cada polímero e do solvente usado e demonstraram ainda que o **PCL** pode estar distribuído aleatoriamente nas fibras (LU et al., 2012).

Dentre os polímeros sintéticos que mais aparecem em trabalhos de eletrofição encontra-se o poli(óxido de etileno) (**PEO**). O **PEO** (**Figura 14**) é um polímero não iônico, termoplástico e hidrossolúvel, amplamente usado nas indústrias farmacêutica e cosmética, porque além de hidrofílico e hidrossolúvel. O **PEO** é um polímero biocompatível e não tóxico (BAILEY; KOLESKE, 1976a; KOLESKE, 2016).

Existem duas distinções de nome para o mesmo polímero devido a massa molar média. É denominado de poli(etileno glicol) (**PEG**) quando sua massa molar média é menor do que 20.000 g mol⁻¹, fazendo com que haja maior concentração de grupos terminais OH (HARRIS, 1993). O **PEO** é usado quando a massa molar média é igual ou acima de 20.000 g mol⁻¹ (BAILEY; KOLESKE, 1976a; SAKELLARIOU; ABRAHAM; WHITING, 1994; ZIA et al., 2017). Por isso, são encontradas comercialmente diversas variações de massa molar do polímero, que vão desde algumas centenas de g mol⁻¹ a milhares. Conseqüentemente, as soluções obtidas por **PEG** e **PEO** apresentem diversas propriedades distintas, como viscosidade, tensão superficial, grau de solubilidade em certo solvente e miscibilidade com outros polímeros (BAILEY; KOLESKE, 1976b).

Figura 14 - Representação estrutural do **PEO**.



PEO

Com isso, não é de se surpreender com a grande quantidade de trabalho sobre eletrofição que tem como base o **PEO**. As mudanças de configuração a partir da qual o polímero assume em diferentes solventes, proporcionam estudo de campo elétrico, viscosidade e concentração (ANGAMMANA; JAYARAM, 2011; FONG; CHUN; RENEKER, 1999; RAGHAVAN; COFFIN, 2011).

O mais interessante é que o **PEO** tem apresentado grande capacidade de encapsulamento de outros polímeros no processo de eletrofição. Devido às fortes interações promovidas entre os átomos de oxigênio distribuídos na cadeia polimérica e os grupos terminais OH com outros grupos presentes em polissacarídeos e proteínas por

exemplo, o polímero tem sido uma alternativa viável e bem sucedida para permitir a eletrofição de alginatos (BONINO et al., 2011; ÇAYKARA et al., 2005; MA et al., 2012), colágeno (HUANG et al., 2001; MATTHEWS et al., 2002; SCHIFFMAN; SCHAUER, 2008) e quitosana (FRANCIS et al., 2013; KIANFAR et al., 2019; PAKRAVAN; HEUZEY; AJJI, 2012).

Dentre os polissacarídeos que têm sido eletrofiados conjuntamente com o **PEO** tem-se os alginatos que são polímeros biocompatíveis, biodegradáveis, muco-adesivos, originários de fonte renovável e de baixo custo. Essas características permitem sua utilização para a produção de próteses, *scaffolds*, enxertos, curativos, carregamento de fármacos e outros aditivos terapêuticos, além da aplicação na indústria alimentícia e na alta gastronomia, conhecida como “gastronomia molecular”(LEE; MOONEY, 2012).

Os alginatos compõem a parede celular de algumas bactérias e algas (principalmente as marrons). A estrutura dos alginatos constitui-se de unidades de β -D-guluronato (G) e α -L-manuronato (M), que podem formar blocos conjuntos G-G e M-M (**Figura 15**) ou alternados. O alginato de sódio (**SA**) é um polieletrólito que em pH neutro apresenta carga negativa (poliânion) possuindo como contraíon o cátion Na^+ (LEE; MOONEY, 2012).

O **SA** é solúvel em água. Contudo uma das propriedades mais interessantes desse material é que na presença de cátions divalentes e trivalentes, como o Ca^{2+} , os blocos gulurônico reticulam-se fisicamente, formando uma estrutura denominada de caixa de ovo (**Figura 16**) (LEE; MOONEY, 2012; PISTONE et al., 2015), formando redes tridimensionais rígidas que reduzem a solubilidade. O processo é reversível em solução a partir da adição de agentes quelantes do cátion usado.

Figura 15 - Representação estrutural do **SA**. Em destaque G, bloco composto por unidades β -D-guluronato conjuntas (verde) e M, bloco composto por unidades α -L-manuronato conjuntas (rosa).

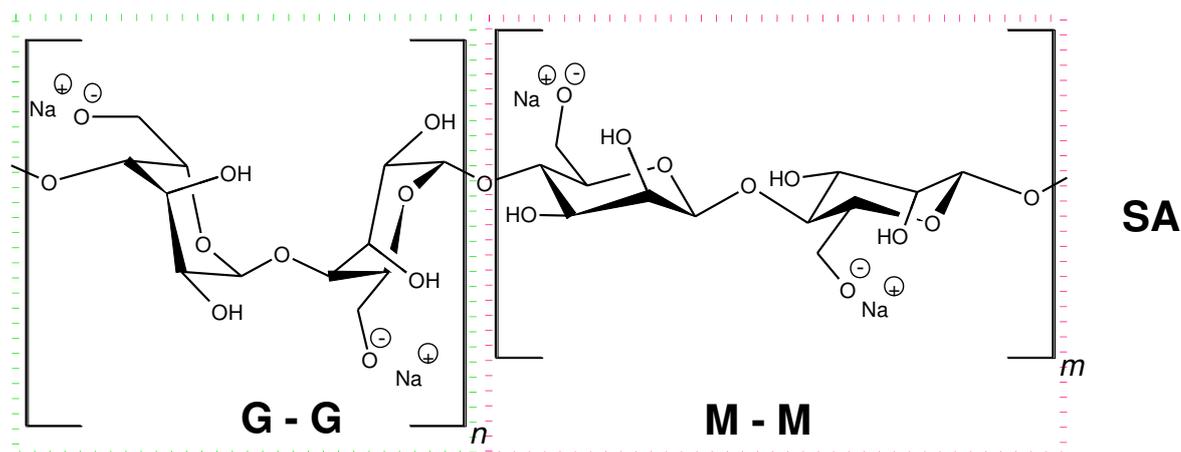
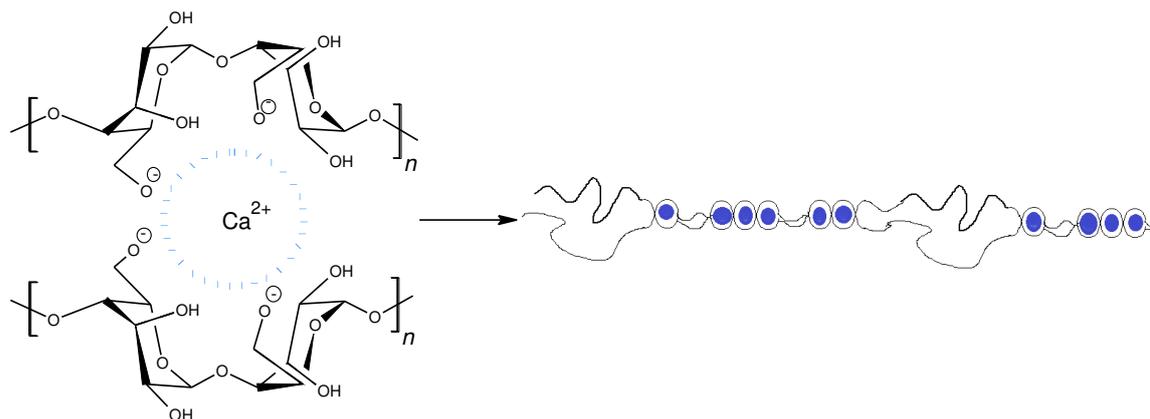


Figura 16 - Representação da coordenação dos íons Ca^{2+} com os blocos G-G do alginato de sódio formando a estrutura denominada caixa de ovo, reduzindo os graus de liberdade das cadeias poliméricas.

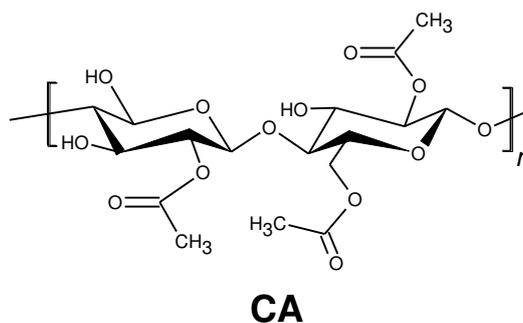


Fonte: própria autora.

Outro grupo de polissacarídeos com propriedades interessantes, é o dos derivados do polímero mais abundante da natureza: a celulose. O problema no uso da celulose advém da formação de redes cristalinas formadas pela interação entre as folhas de α -, β - e γ -celulose que resultam em estruturas extremamente rígidas que impedem interações com a maior parte dos solventes, o que torna o polímero muito insolúvel (MEDRONHO et al., 2012). Como estratégia para adotar sistemas mais verdes na produção de materiais de celulose, realizam-se as modificações químicas na estrutura polimérica para a produção de derivados, como o acetato de celulose (CA) e etil(hidroxietil) celulose (EHEC).

O CA (**Figura 17**) é produzido a partir da reação da celulose com anidrido acético e ácido acético na presença de ácido sulfúrico. Foi obtido pela primeira vez por Paul Schutzenberger em 1885 e foi muito usado na fabricação de fitas magnéticas para gravadores, em isolantes elétricos e em filmes fotográficos à prova de fogo (CARTER, 1924; FISCHER et al., 2008). É um polímero termoplástico, com alguma flexibilidade devido às interações de hidrogênio originadas pelos grupos hidroxila existentes na estrutura (CERQUEIRA; RODRIGUES FILHO; ASSUNÇÃO, 2006; FISCHER et al., 2008).

Figura 17- Representação estrutural do **CA**.



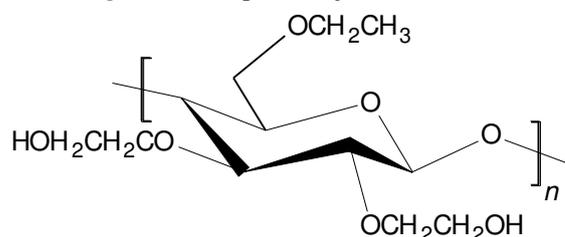
A solubilidade do **CA** depende do grau de substituição que possui, sendo de 2-2,5 solúvel em acetona, dioxano e acetato de metila; os tipos de **CA** com altos graus de acetilação são solúveis em diclorometano (FISCHER et al., 2008). O grau de substituição do **CA** também influencia sua cristalinidade, já que em derivados com maiores graus de substituição o empacotamento entre as cadeias do polímero é maior, o que permite maior cristalinidade (CERQUEIRA; RODRIGUES FILHO; ASSUNÇÃO, 2006; FISCHER et al., 2008).

Diversos trabalhos são encontrados na literatura sobre a eletrofiação do **CA**, sendo que é um dos primeiros polímeros a ser eletrofiado e concentra o maior número de trabalhos na literatura para obtenção de fibras das mais diversas composições e aplicabilidades (FREY, 2008). Como feito por Di Benedetto et al. (2008) para o **PMMA** (DI BENEDETTO et al., 2008), Shuiping et al. (2010) desenvolveram nanofibras de **CA** com espiropirano (NO₂SP) através da co-eletrofiação para a produção de dispositivos fotocomutáveis (SHUIPING et al., 2010). Wang et al. (2004), desenvolveram filmes fluorescentes ultrafinos a partir da adsorção do polímero hidrolisado poli[2-(3-tienil) etanol butoxi carbonil-metil uretano] na superfície de nanofibras de **CA**, que apresentaram alta sensibilidade para detecção de citocromo C e metil viologênio (Paraquat) (WANG et al., 2004).

Em termos de materiais usados para a produção de sensores, Nandi et al. (2014, 2017) produziram filmes poliméricos de **EHEC-MB** com seletividade para CN⁻ (NANDI et al., 2014, 2017). Entretanto a necessidade de intumescimento do polímero para que sejam feitas as análises, pode afetar parte da sensibilidade ou tempo de análise. Com isso a eletrofiação desse material modificado pode indicar uma boa alternativa para aumentar a superfície de resposta do material. A **EHEC** outro derivado da celulose produzido a partir da substituição dos grupos hidroxila por grupos etil e etanoil (**Figura 18**) é um

polímero não iônico hidrossolúvel, que exibe alta capacidade de retenção de água (CARLSSON et al., 1986), possui grande versatilidade quanto as modificações estruturais que podem ser feitas em sua cadeia polimérica (NANDI et al., 2014, 2017) e tem grande capacidade de formar complexos com micelas de surfactantes (DAL-BÓ et al., 2011). Esta última propriedade é interessante por apresentar uma boa alternativa para auxiliar na produção de fibras por eletrofiação (NAGARAJAN; DREW; MELLO, 2007).

Figura 18 - Representação estrutura da **EHEC**.



EHEC

A eletrofiação da **EHEC** é algo novo e sem muitas referências na literatura. É solúvel em solventes polares como água, *N,N*-dimetilformamida (**DMF**), dimetilsulfóxido (**DMSO**) e suas soluções são extremamente viscosas e possuem grandes tensões superficiais. Wali et al. (2018) eletrofiaram **EHEC** por meio da mistura de tetraidrofurano (**THF**) e água, mas constataram melhores resultados eletrofiando a blenda **EHEC/PVA** (WALI et al., 2018). A **EHEC** também é considerada um polímero biocompatível e tem surgido como uma alternativa para formação de biomateriais para diversas aplicações (WALI et al., 2018).

Os materiais poliméricos mencionados até o momento são orgânicos, contudo polímeros inorgânicos formam outra classe de materiais interessantes. Assim como os polímeros orgânicos, os polímeros inorgânicos são macromoléculas com muitas unidades de repetição. Porém, polímeros inorgânicos não possuem átomos de carbono em seu esqueleto principal (KAI et al., 2013). As vantagens dos polímeros inorgânicos é que possuem resistência à degradação térmica. São sistemas mais condutores, mais rígidos estruturalmente, o que faz com que não amoleçam em contato com solventes e, ao contrário da maior parte dos polímeros orgânicos, os polímeros inorgânicos são altamente resistentes à exposição UV (MACKENZIE, 2015).

Dentre os polímeros inorgânicos pode-se citar o xerogel a base de sílica. Estes materiais apresentam alta rigidez, grande área superficial e estabilidade térmica e, em geral, sua produção é simples e de baixo custo. O xerogel é um material que pode ser

sintetizado pelo método sol-gel, pelo qual uma reação de hidrólise e condensação do silicato é feita para formar as pontes de siloxano (-Si-O-Si-). A partir da formação de uma rede tridimensional e ramificada dos silicatos condensados, é possível haver a formação de um gel, que após ser seco, origina o xerogel (HALUOLEO et al., 2013).

A estrutura do xerogel é desordenada e o material pode apresentar características hidrofílicas ou hidrofóbicas dependendo do método de preparação e da composição usada para realizar sua síntese. A grande variedade de composições possíveis amplia a potencialidade das aplicações dos materiais produzidos com xerogel. Recentemente, Stock (2018) realizou a síntese de xerogéis com base em duas formas de catálise (ácida e básica) a partir de várias razões de tetraetilortosilicato (**TEOS**) e (3-cloropropil)trimetoxissilano (**CPTS**). A partir dos xerogéis formados, a autora realizou a modificação estrutural com a merocianina de Brooker. Por fim, produziu filmes híbridos a partir do xerogel modificado com a sonda e alginato de sódio reticulado com Ca^{2+} , construindo dispositivos detectores seletivos para sulfeto e CN^- (STOCK, 2018).

Os materiais híbridos oferecem uma alternativa para obtenção de materiais com melhores propriedades mecânicas em conjunto com maior resistência à incidência UV e estresse térmico (ANSALONI; DENG, 2017). Além de serem uma alternativa para a produção de materiais hidrofóbicos/hidrofílicos, como o obtido por Gao et al. (2016) que produziram nanofibras eletrofiadas de **PVA** com sílica super hidrofóbica para filtração de combustível (GAO et al., 2016).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

O objetivo geral deste trabalho consiste na produção, caracterização e funcionalização de membranas obtidas por eletrofição e co-eletrofição dos polímeros **PEO**, **CA**, **PMMA**, e das misturas **PEO/SA**, **PCL/PLA** e **PMMA/EHEC** para aplicação na construção de dispositivos óticos visando a detecção de analitos iônicos e neutros.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

De acordo com os objetivos gerais, os objetivos específicos deste trabalho são:

- otimizar o processo de eletrofição para cada polímero estudado;
- eletrofiar a mistura dos polímeros **PEO/SA**;
- produzir membranas insolúveis hidrofílicas de **PEO/SA** a partir da reticulação física com CaCl_2 ;
- eletrofiar a mistura **PMMA/EHEC** para obtenção de fibras homogêneas, hidrofílicas e insolúveis em água;
- eletrofiar a mistura **PCL/PLA** como comparação por ser uma matriz hidrofóbica;
- sintetizar, caracterizar e estudar o comportamento em solução da sonda fluorescente **DSMI** e de seu precursor 4-[4-(dimetilamino)-estiril piridina **DMASP**];
- co-eletrofiar os polímeros **CA** e **PMMA** e misturas **PEO/SA**, **PCL/PLA**, **PMMA/EHEC** com **DSMI**;
- estudar a influência da sonda na eletrofição;
- avaliar o comportamento da sonda nos diferentes sistemas estudados;
- sintetizar o xerogel a base de sílica a partir do método sol gel;
- modificar o xerogel (**XSB30**) com o **DMASP** e o precursor não metilado da merocianina de Brooker (**PMB**);
- co-eletrofiar o xerogel e xerogel-modificado com os sistemas **PEO/SA**, **CA** e **PCL/PLA**;
- avaliar o comportamento do material (xerogel) na matriz eletrofiada;
- modificar a estrutura da **EHEC** com **DMASP** e **PBM** para a produção de polímeros fluorescentes;
- eletrofiar a mistura **PMMA/EHEC-modificada**;

- avaliar a fluorescência em matriz eletrofiada e possível aplicação para dispositivos de detecção;
- caracterizar as soluções por espectrofotometria de **UV-VIS**, espectrofluorimetria e rendimento quântico absoluto;
- caracterizar as fibras e sólidos obtidos por microscopia eletrônica de varredura (**SEM**), espectroscopia de energia dispersiva (**EDS**), microscopia eletrônica de transmissão (**TEM**), microscopia de fluorescência e em modo confocal, calorimetria exploratória diferencial (**DSC**), termogravimetria (**TGA**), espectrofotometria de infravermelho por reflectância atenuada total (**IR/ATR**), espectrofotometria de **UV-VIS**, espectrofluorimetria e rendimento quântico absoluto.

3. METODOLOGIA

3.1 REAGENTES E POLÍMEROS

Os polímeros usados são **PEO** (Sigma-Aldrich, $M_w = 1.000.000 \text{ g mol}^{-1}$); **PMMA** (Sigma-Aldrich, $M_w = 350.000 \text{ g mol}^{-1}$); **SA** (Sigma-Aldrich, $M_w = 120.000 - 190.000 \text{ g mol}^{-1}$); **CA** (Sigma-Aldrich, $M_n = 30.000 \text{ g mol}^{-1}$, grau de substituição de 2,3); **PCL** (Sigma-Aldrich, $M_n = 60.000 \text{ g mol}^{-1}$), **PLA** Ingeo 3251D (NatureWorks LLC, Cargill EUA, $M_w 79.000 \text{ g mol}^{-1}$, com grau de polidispersidade de 1,70 com menos de 2% de isômeros D) e **EHEC** Bermocoll E230 FQ (doada por Akzo Nobel Surface Chemistry AB, (Suécia), com massa molar determinada por espalhamento de luz de $330.000 \text{ g mol}^{-1}$ e grau de polidispersidade abaixo de 2, grau de substituição de grupos etil de 0,9-1,0 por unidade de glicose e de substituição de grupos etilenos de 1,9-2,2 por unidade de glicose). A **EHEC** foi purificada através de diálise com membrana ROTH ($MWCO = 14.000 \text{ g mol}^{-1}$) em água destilada por 7 dias. Os outros polímeros foram usados sem purificação prévia. A água destilada foi usada para fazer as soluções aquosas. Os solventes usados para fazer as soluções da sonda **DSMI** e do precursor **DMASP** (metanol, etanol, etileno glicol, álcool *isopropílico*, acetofenona, álcool benzílico e dicloroetano) são de grau HPLC, secos por meio do uso de peneira molecular (4 Å, Sigma-Aldrich). A peneira molecular foi previamente ativada por meio de aquecimento em forno elétrico (Philco) à temperatura de 210 °C por 24 h. Para todas as outras soluções, os solventes usados foram de grau analítico (**P.A.**). A 4-metilpiridina, 4-(dimetilamino)benzaldeído, cloreto de 4-toluenossulfonila, iodometano e piperidina foram obtidos da Sigma-Aldrich.

3.2. INSTRUMENTAÇÃO

Os espectros de ^1H NMR para o **DMASP** e **DSMI** foram obtidos em espectrômetros de 200-MHz da Bruker, modelo AC-200F e 400 MHz da Bruker, modelo Avance 400 (Central de Análises-QMC-UFSC).

Os espectros de **IR/ATR** foram obtidos em espectrofotômetro, da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100 (Labinc-QMC-UFSC), com cristal de ZnSe que possui limite de detecção de 500 a 20.000 cm^{-1} .

As análises de calorimetria exploratória diferencial (**DSC**) foram realizadas em instrumento Shimadzu, modelo DSC-50, foram feitas sob atmosfera de N_2 (50 mL min^{-1}) de -80 até 450 °C (10 °C min^{-1}) em célula de alumínio (Central de Análises-QMC-UFSC).

As análises de termogravimetria (**TGA**) foram feitas em Shimadzu modelo TGA-50 (Central de Análises-QMC-UFSC) sob atmosfera de N₂ (50 mL min⁻¹) de 20 °C à 600 °C com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ em célula de platina.

As análises de ângulo de contato foram realizadas em filmes, membranas eletrofiadas e nos xerogéis dispersos em lâmina de vidro usando o método da gota, com um goniômetro Succasunna, modelo 250-F1 equipado com o *software* de imagem DROPimage (Central de Análises-EQA-UFSC). As gotas foram formadas com micro seringa (Hamilton) de 500 µL com agulha de aço com ponta reta. As medidas de cada amostra foram feitas em triplicata e para cada triplicata foram formadas gotas em três regiões diferentes e para cada gota, dez medidas de ângulo de contato foram feitas. Todas as medidas foram realizadas em sala com a umidade e temperatura (23 °C) controladas.

Os espectros de fluorescência foram obtidos em espectrofluorímetro Hitachi, modelo F4500, equipado com termostato, usando cubeta de quartzo de 1 cm de caminho ótico (para as soluções) e célula triangular de quartzo (ângulo de 45°) com suporte para os filmes, membranas e sólidos. Os experimentos foram realizados em atmosfera aerada, a 25 °C com abertura de fenda (*slit*) de emissão e excitação de 5,0 nm (Polissol-QMC-UFSC). As medidas de rendimento quântico absoluto foram feitas em esfera integradora Hamamatsu Photonics, modelo A10094 (LOOSA-FSC-UFSC).

As amostras para microscopia de fluorescência foram eletrofiadas por 30 a 60 s diretamente em lâmina de vidro e cobertas por lamínula de vidro. A microscopia de fluorescência foi obtida com o uso de um instrumento Leica, modelo DM5500 B equipado com filtros UV ($\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm), azul ($\lambda_{\text{ex}} = 480$ nm) e verde ($\lambda_{\text{ex}} = 515$ nm – 560 nm). As microscopias de fluorescência em modo confocal foram obtidas em um Leica, modelo DMI60000 B acoplado com confocal *scanner* TCS SP5, com linha de diodo ($\lambda_{\text{ex}} = 405$ nm), *laser* de argônio (λ_{ex} de 458 nm, 476 nm, 488 nm, 496 nm e 514 nm) e *laser* He-Ne (λ_{ex} de 543 nm, 594 e 633 nm) (LCME-UFSC).

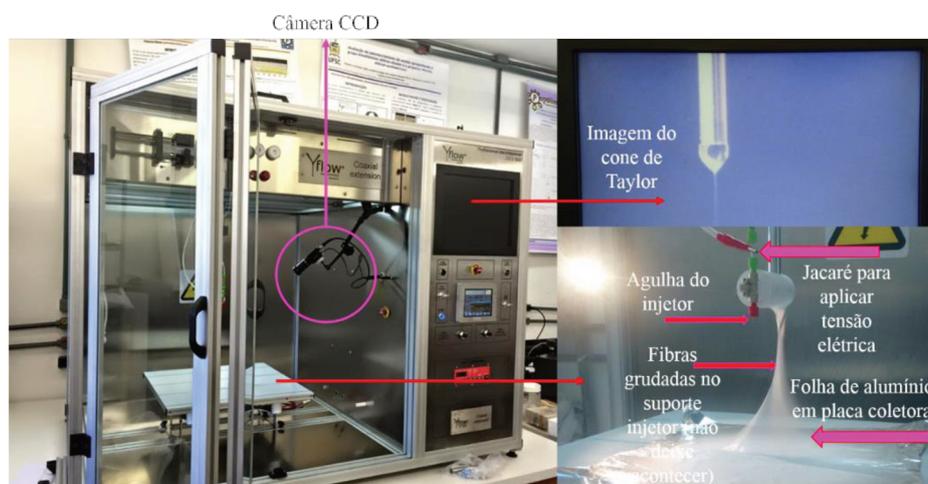
Para as análises de microscopia eletrônica de varredura (**SEM**), as amostras foram fixadas com fita de carbono em *stub* de alumínio e recobertas com Au (*sputtering*) em recobredora da marca Leica, modelo EM SCD 500. O microscópio usado para obtenção das imagens e análises de espectroscopia de energia dispersiva (**EDS**) foi um JSM, modelo 6390LV, com aceleração de tensão de 0,5 a 30 kV, magnificação de 25 a 300.000 vezes com resolução a alta de tensão de 3 nm e a baixa tensão de 4 nm (LCME-UFSC). Algumas micrografias de **SEM** foram obtidas em Hitachi, modelo TM3030 com

acelerações de voltagens de 5 e 15 kV (CERMAT-EMC-UFSC). As imagens foram analisadas a acelerações de voltagem de 10 e 15 kV. As micrografias foram todas tratadas por meio do uso do *plugin* DiameterJ do *software open search* (*software* livre) para análise de imagens científicas ImageJ para determinação dos diâmetros médios e dispersidade.

As amostras para análise por microscopia eletrônica de transmissão (**TEM**) foram eletrofiadas por 5 a 10 segundos diretamente em *grids* (grades) de cobre com filme Formvar de 200 *mesh*. As micrografias foram obtidas em microscópio JEOL, modelo JEM-1011, com aceleração máxima de voltagem de 100 kV, magnificação de 800 a 600.000 vezes e resoluções para imagem de ponto de 0,45 nm e para imagem de linha de 0,20 nm (LCME-UFSC).

O eletrofiador usado foi um *Professional Electrospinner* (**Figura 19**), da Yflow Sistemas y Desarrollos S. L., modelo 2.0S-500, com a injeção feita através de uma bomba de vazão automática utilizando seringas (Polissol - QMC - UFSC). O eletrofiador consiste em uma caixa isolada de alumínio e vidro para manter o material isolado ao máximo e para a segurança do operador. Uma câmera **CCD** (*charge-coupled device*) com sensor de imagem 1/3" *color sharp high sensitivity CCD - 0,1 Lux*, equipada com duas lentes, uma de 40 mm e uma de 20 mm, permite a visualização em alta resolução do cone de Taylor formado na ponta do injetor (**Figura 19**). A variação da tensão aplicada é de 0 a 30 kV no injetor e de 0 a -30 kV no coletor.

Figura 19 - Equipamento eletrofiador e descrição de algumas regiões importantes.



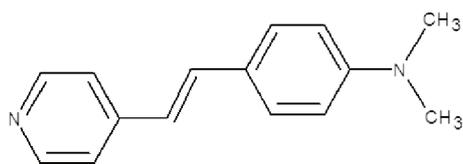
3.3. SÍNTESE DO PRECURSOR DMAPS E DA SONDA DSMI

O **DSMI** foi sintetizado seguindo metodologia de Al-Ansari (1997) (AL-ANSARI, 1997). Primeiramente, 2,0 mL de acetonitrila foram colocados em banho de gelo e

adicionou-se 1,10 mL de γ -picolina (10 mmol) sob agitação branda. Então gotejaram-se 1,70 mL de iodo-metano (26 mmol) sob purga de argônio. A mistura foi deixada sob refluxo por 2h (25 °C). Após este período, a mistura reacional foi armazenada em *freezer* para promover a precipitação de um sólido amarelado (amarelo pálido). O precipitado foi filtrado em funil de Büchner e lavado com acetonitrila gelada. A pureza do material foi verificada através de cromatografia por camada delgada (TLC) usando como eluente uma mistura de *n*-hexano/acetato de etila 1:1 (v/v). O sólido foi seco em estufa (50 °C) por 12 h. Então, 0,6855 g do produto (iodeto de 1,4-dimetilpiridínio; 3 mmol) e 0,3441 g de 4-(dimetilamino)benzaldeído (2,0 mmol) foram dissolvidos em 8,0 mL de etanol seco, adicionou-se à mistura 0,3 mL de piperidina (3,0 mmol). A mistura reacional foi deixada sob refluxo por 4 h (80 – 90 °C). Após, a mistura reacional foi acondicionada em *freezer* para a precipitação de um sólido vermelho que foi filtrado em funil de Büchner, lavado com etanol gelado e seco em estufa (50 °C) por 12 h. Novamente foi feita placa de TLC para verificar a pureza do sólido formado usando como eluente uma mistura de *n*-hexano/acetato de etila 1:1. Não foi necessária purificação do produto obtido e o rendimento da reação foi de 46%, o sólido magenta apresentou ponto de fusão de 251,3 - 255,7 °C (valores da literatura de 251 – 255 °C) (BEVILAQUA et al., 2006). **^1H NMR** (400 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 3,02 (s, 6H), 4,17 (s, 3H), 6,80 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 7,19 (d, $J = 16,1$ Hz, 1H), 7,60 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 7,93 (d, $J = 16,1$ Hz, 1H), 8,05 (d, $J = 6,9$ Hz, 2H), 8,69 (d, $J = 6,9$ Hz, 2H).

DMASP (Figura 20) foi sintetizado de acordo com a metodologia descrita por Lacroix et al. (2011) (LACROIX et al., 2011). Foram adicionados 1,70 mL de γ -picolina (15,0 mmol) à 0,4787 g de NaH (2,0 mmol) em 4 mL de dimetilformamida (**DMF**) sob atmosfera de argônio por 2 h a 60 °C. Após este período, 2,9436 g de 4-(dimetilamino)benzaldeído (2,0 mmol) foram adicionados e a mistura foi deixada em refluxo sob atmosfera de argônio por 7 h (60 °C). Depois, a mistura reacional foi vertida em 150 mL de metanol gelado e o sólido precipitado foi filtrado com funil de Büchner e seco em estufa (50 °C) por 12 h. O produto foi recristalizado em acetato de etila/*n*-hexano (1:1; v/v) e um sólido de coloração amarelada e intensa emissão de fluorescência amarelada foi obtido com 32% de rendimento. O ponto de fusão obtido foi de 245 - 247 °C (literatura 245 - 247 °C).(LACROIX et al., 2011) **^1H NMR** (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 3,01 (s, 6H), 6,69 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 6,75 (d, $J = 16,2$ Hz, 1H), 7,20 (d, $J = 16,1$ Hz, 1H), 7,32 (d, $J = 5,4$ Hz, 2H), 7,41 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 8,49 (d, $J = 4,9$ Hz, 2H).

Figura 20 - Estrutura química do **DMASP**.



DMASP

A **MB** e seu precursor (**PMB**) usados foram sintetizados anteriormente por Rafaela Iora Stock através da metodologia descrita por Koopmans e Ritter, 2007 (STOCK, 2018; KOOPMANS e RITTER, 2007).

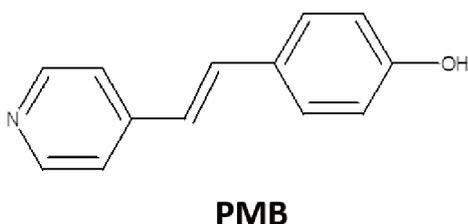
3.4. FORMAÇÃO E MODIFICAÇÃO DO XEROGEL (**XSB30**)

O xerogel (**XSB30**) foi preparado seguindo metodologia descrita por Stock (2018) (STOCK, 2018) adaptada de metodologias anteriormente descritas (CHIBA et al., 2014; KUMAR et al., 2001; MAGOSSO et al., 2006). Tetraetilortosilicato (**TEOS**, 9,38 mL, 0,041 mol) e etanol (15 mL, 0,26 mol) foram agitados por 15 min com agitador magnético à temperatura ambiente em frasco âmbar. Então, NH_4OH (5,30 mL, 0,122 mol) foi adicionado e a mistura agitada por 3 h à temperatura ambiente e após este período, 3-(cloropropil)trimetoxisilano (**CPTS**; 3,28 mL, 0,018 mol) foi adicionado e a mistura agitada por mais 2 h. Após este período, a mistura reacional foi lentamente vertida em um frasco contendo 15 mL de uma solução etanólica de brometo de cetiltrimetilamônio (**CTABr**; $0,4 \text{ mL L}^{-1}$) a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação e a mistura foi homogeneizada por 15 min. A agitação foi interrompida e a reação foi deixada em repouso a $50\text{-}55 \text{ }^\circ\text{C}$ por 65 h. Após este tempo, a mistura reacional foi vertida em béquer e aquecida para a completa evaporação do etanol. O xerogel formado foi macerado e refluxado com etanol e HCl concentrado por 75 h para remover o **CTABr**. O sólido branco resultante foi lavado com etanol diversas vezes e seco em estufa à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h. Finalmente, o **XSB30** seco foi peneirado em peneira granulométrica (80 *mesh*).

Para a modificação do **XSB30** com **DMASP**, 0,0140 g (0,06 mmol) de **DMASP** foram dissolvidos em 15 mL de etanol seco sobre agitação com agitador magnético por 2 h em condições de refluxo ($70 \text{ }^\circ\text{C}$). O xerogel (1,0610 g) foi adicionado após este período e a reação foi deixada sob refluxo por 3 dias. O sólido foi filtrado em funil de Büchner, lavado com etanol e seco em estufa ($100 \text{ }^\circ\text{C}$) por 12 h. O sólido obtido (**XSB30-DMASP**) apresentou coloração rosa pálida e emissão laranja ao ser exposto à luz no UV (365 nm).

Para a modificação do **XSB30** com o precursor da **MB**, 0,2 g (1 mmol) do **PMB** (**Figura 21**) foram dissolvidos em 15 mL de etanol seco e refluxado por 2 h à 75 °C. Após este período, 1,5520 g de xerogel foram adicionados e a mistura reacional foi deixada sob refluxo (70 °C) por 3 dias em agitação constante. Após este período o xerogel foi filtrado com funil de Büchner, lavado com etanol e seco em estufa (100 °C) por 12 h. Obteve-se um sólido amarelado (**XSB30-MB**) com emissão de fluorescência amarelada ao ser exposto à luz no UV (365 nm).

Figura 21 - Estrutura química do precursor não metilado da merocianina de Brooker, **PMB**.



3.4. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

Todas as soluções poliméricas foram feitas com percentual massa/massa (massa do soluto/massa da solução, % m/m). Os frascos usados para fazer as soluções foram hermeticamente fechados e a agitação usada foi agitação mecânica com agitador magnético.

As soluções de **PEO** foram feitas a partir de uma quantidade de massa do polímero equivalente a 4% em água destilada pura e em mistura água destilada/etanol nas proporções de 3:2, 2:3 e 1:4 (m/m) e agitadas por 24 h.

Para as misturas de **PEO/SA**, as soluções foram feitas como segue: uma quantidade de massa equivalente a 3% de **SA** foi dissolvida em água por 2 h à 90 °C. O **PEO** foi dissolvido a 8% em água por 24 h à temperatura ambiente. A solução para eletrofição da mistura foi feita através da mistura 1:1 (m/m) de cada solução.

Para o **CA**, uma quantidade de massa equivalente a 15% foi dissolvida em mistura 4:1 (m/m) de acetona/água e agitada por 24 h.

Para as misturas de **PCL/PLA**, uma quantidade de massa de **PCL** e **PLA** equivalente a 15% foram dissolvidas separadamente em clorofórmio (em percentual proporcional de massa de 65% de solvente) por 12 h. Então metanol (em percentual proporcional ao restante da massa de solução, 35%) foi adicionado. A solução de **PCL** foi agitada durante 2 h. Já a solução de **PLA** foi homogeneizada em um vortex por 5 min

e após foi mantida por agitação magnética por 2 h. Após este período, as soluções foram misturadas na proporção 1:1 (m/m), agitadas em vortex por 5 min e a mistura mantida por agitação magnética por 6 h.

Para as soluções de **PMMA**, uma quantidade de massa equivalente a 5, 8, 10 e 12% foram agitadas em **DMF** por 12 h.

Para as misturas **PMMA/EHEC**, uma quantidade de massa equivalente a 20% de **PMMA** foi dissolvida em **DMF** e agitada por 12 h. A **EHEC** foi dissolvida a 3% em **DMF** e a solução foi agitada por 12 h. Após este período as soluções foram misturadas de forma a fazer as soluções com percentuais de 5% de **PMMA** com 2,5% e 2,0% de **EHEC** e 10% de **PMMA** com 1,5% e 0,5% de **EHEC**. Cada mistura foi homogeneizada em um vortex por 5 min e mantida por agitação magnética por mais 6 h.

Para as soluções contendo **DSMI** e **DMASP** o procedimento foi o que segue: para cada composto, soluções com concentrações de $2,6 \text{ mmol L}^{-1}$ foram feitas em etanol seco. Destas soluções, alíquotas de 1 mL foram secas, então 10 g de solução polimérica foram adicionados e as misturas foram agitadas por 24 h (para **PEO/SA** e **CA**) e 6 h para (**PMMA/EHEC** e **PCL/PLA**).

As soluções contendo xerogel foram preparadas a partir de 0,08 g do material que foi disperso em 10 g de solução polimérica. A dispersão foi homogeneizada em um vortex por 5 min e misturada por agitação magnética por 24 h. Apenas para as dispersões de **XSB30-MB** em solução de **PEO/SA** foram usados 0,04 g de xerogel devido à dificuldade em eletrofiar o material nas condições anteriores.

3.5. ELETROFIAÇÃO DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

Os experimentos de eletrofiação foram feitos no laboratório 205 (QMC-UFSC) contendo dois desumidificadores e aparelhos de ar-condicionado mantendo a umidade relativa em $50 \pm 5\%$ e a temperatura a $25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$. Nos períodos de verão e intensas chuvas não foram realizados experimentos de eletrofiação. A injeção das amostras variaram de $0,05 \text{ mol h}^{-1}$ a $2,5 \text{ mL h}^{-1}$, a tensão aplicada no injetor variou de 7 kV a 15 kV, em distâncias que variaram de 7 a 16 cm. Para os experimentos de **PEO**, **PEO/SA** e **CA** o diâmetro interno da agulha usado foi de 0,4 mm e para os experimentos de **PCL/PLA**, **PMMA** e **PMMA/EHEC** o diâmetro interno foi de 0,6 mm. As soluções foram injetadas com uso de seringa Becton-Dickinson (BD).

3.6. RETICULAÇÃO DAS NANOFIBRAS DE **PEO/SA**

A reticulação das nanofibras de **PEO/SA** foi feita a partir do método não-solvente: as nanofibras eletrofiadas foram cuidadosamente imersas em etanol absoluto. Após umedecidas, adicionou-se vagarosamente uma solução aquosa de CaCl_2 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) até a proporção de 1:1 ($c[\text{CaCl}_2] = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$). As nanofibras foram deixadas em repouso nessa solução por 1 h para concentrar o CaCl_2 . Na sequência, as fibras foram lavadas diversas vezes, primeiramente com CaCl_2 aquoso ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e depois com água destilada. Finalmente, as nanofibras foram secas em placa de teflon em dessecador com CaCl_2 anidro à temperatura ambiente. A eliminação parcial do **PEO** foi observada através de **IR/ATR** e a presença de cálcio foi detectada por **EDS**. A reticulação também foi feita através da adição lenta de solução etanólica de CaCl_2 ($0,50 \text{ mol L}^{-1}$) até a concentração de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de CaCl_2 em placa contendo as nanofibras de **PEO/SA** em etanol absoluto e posterior lavagem com água destilada.

3.7. FUNCIONALIZAÇÃO DA **EHEC** COM **DMASP** E **PMB**

A **EHEC** purificada foi funcionalizada com os precursores **DMASP** e **PMB** de acordo com a literatura (NANDI et al., 2014, 2017). Primeiramente 2,0 g de **EHEC** foram dissolvidos em 80 mL de **DMA** à temperatura ambiente por 12 h. Após, 0,6 g de cloreto de 4-toluenossulfonila (TsCl , 3,0 mmol) e 2 mL de trietilamina (14,4 mmol) foram adicionados. A reação foi mantida sobre agitação por 9 h à temperatura ambiente sob atmosfera de argônio. Após, a mistura reacional foi vertida em membrana de diálise (ROTH, $14.000 \text{ g mol}^{-1}$ MWCO) e colocada em balde de 10 L. A diálise foi feita com água destilada trocada duas vezes por dia por três dias e por mais quatro dias a diálise foi feita com uma mistura água/etanol 1:1 (v/v). Após o período de diálise, o conteúdo da membrana foi vertido em bquer e agitada por 5 horas, após as quais o conteúdo foi derramado em placa de teflon e seco em estufa ($40 \text{ }^\circ\text{C}$) por 12 h.

Após secas, as **EHEC-Ts** (0,6 g) foram misturadas com 0,0140 g (0,06 mmol) de **DMASP** ou 0,0321 g (0,16 mmol) de **PMB** em etanol seco a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. A mistura reacional foi mantida sob refluxo por 2 dias. Após este período, os filmes foram lavados com etanol várias vezes para remover o excesso de compostos não ancorados e secos em estufa ($40 \text{ }^\circ\text{C}$) por 12 h. As **EHEC-DMASP** e **EHEC-MB** foram redissolvidas em **DMF** e novamente secas em estufa ($50 \text{ }^\circ\text{C}$) por 12 h.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo foi dividido em 5 seções, contendo os resultados referentes para cada etapa cumprida para alcançar os objetivos deste trabalho. Dessa forma os capítulos são:

- **4.1. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS A PARTIR DA ELETROFIAÇÃO.** Apesar de muito material ser encontrado na literatura sobre eletrofiação de polímeros análogos aos usados neste trabalho, a grande gama de possibilidades e variações intrínsecas à técnica (configuração do equipamento, umidade relativa do ar e temperatura) e aos próprios polímeros (massa molar, grau de substituição) levaram a necessidade de dissertar sobre as características da eletrofiação de cada sistema antes de aplicá-los em misturas para a produção de nanofibras fotoluminescentes;
- **4.2. SÍNTESE E ESTUDO EM SOLUÇÃO DA SONDA FLUORESCENTE DSMI E SEU PRECURSOR NÃO METILADO DMASP.** A síntese e o estudo em solução da sonda e de seu precursor não metilado permitem elucidar o comportamento dessas moléculas pequenas encapsuladas em macromoléculas usando de comparação com os efeitos de interação com modelos bem estabelecidos como os em solução. Já a interação destas moléculas com surfactantes, oferece um novo estudo do comportamento de emissão de fluorescência considerando ambientes de interface a partir do **DSMI** e **DMASP** como forma de aumentar o rendimento quântico destas em solução;
- **4.3. PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS FLUORESCENTES A PARTIR DA CO-ELETROFIAÇÃO: UM ESTUDO DA MISTURA FÍSICA COM CORANTES.** Neste capítulo foram produzidas as nanofibras fotoluminescentes por meio da mistura física dos polímeros de interesse com a sonda fluorescente. A partir deste capítulo foi possível observar como a presença de moléculas pequenas influenciam o processo de eletrofiação, a distribuição destas nas fibras através de imagens de fluorescência e o comportamento de emissão das moléculas quando encapsuladas em nanofibras. Contudo, observou-se que a co-eletrofiação de moléculas pequenas com os polímeros escolhidos leva à formação de membranas fluorescentes que sofrem lixiviação na solução. Dessa forma, são apresentadas duas estratégias com o

intuito de evitar esse fenômeno. Estes processos são apresentados nos capítulos 4.4 e 4.5;

- **4.4. ALTERNATIVA PARA EVITAR A LIXIVIAÇÃO I: CO-ELETROFIAÇÃO COM XEROGEL MODIFICADO.** O **XSB30** foi modificado quimicamente com a **DMASP** e com o precursor de outra sonda: a merocianina de Brooker (**MB**). O xerogel modificado com **DMASP** foi estudado em mistura com o sistema **PEO/SA; CA** e **PCL/PLA**. Pelo fato da **MB** apresentar um grupo fenólico sensível à desprotonação, estudou-se o comportamento do xerogel-**MB** disperso em solução com **PEO/SA** devido à presença de grupos que podem realizar a desprotonação da **MB**, elucidando mais uma vez as regiões de distribuição dos polímeros durante a eletrofiação;
- **4.5. ALTERNATIVA PARA EVITAR A LIXIVIAÇÃO II: MODIFICAÇÃO DA CADEIA POLIMÉRICA.** Por fim, neste capítulo são apresentadas as **EHECs** modificadas com **DMASP** e **PMB**. As **EHECs** modificadas foram eletrofiadas com o **PMMA** para obtenção de nanofibras fluorescentes. A distribuição da **EHEC** modificada nas nanofibras foi identificada através de microscopia de fluorescência e o potencial uso da **EHEC-MB** como sensor químico foi previamente avaliado.

4.1. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS A PARTIR DA ELETROFIAÇÃO

4.1.1. SISTEMA PEO

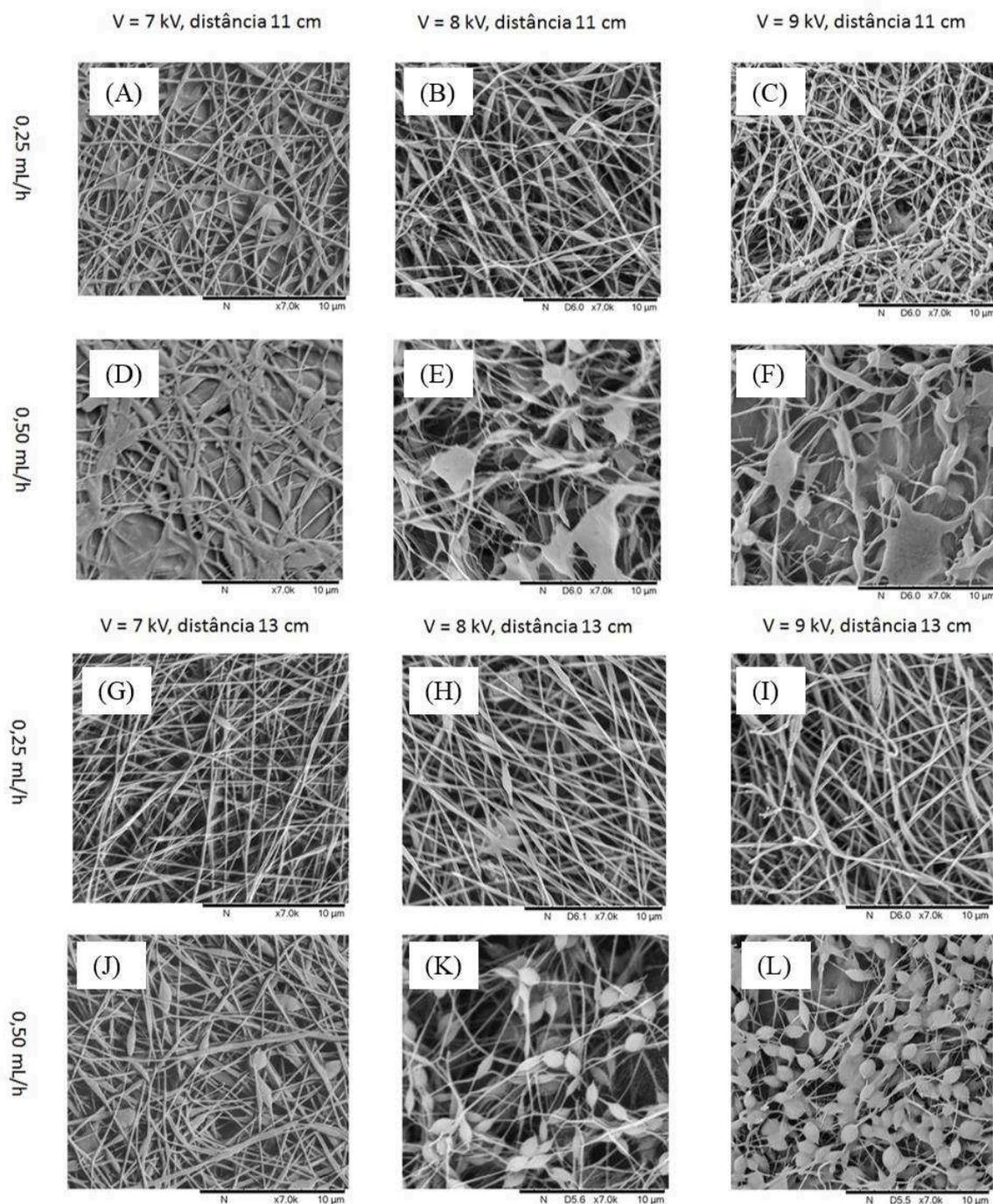
Um dos fatores mais influentes na eletrofiação de polímeros hidrossolúveis como o **PEO** é a umidade relativa do ar. Não houve formação de fibras a partir de nenhuma concentração do polímero quando a umidade relativa ultrapassou 55%. Esse fato é coerente com outros trabalhos sobre eletrofiação do **PEO** e de outros polímeros hidrossolúveis como a poli(vinilpirrolidona) (**PVP**) (DE VRIEZE et al., 2009; RAGHAVAN; COFFIN, 2011; YUYA et al., 2010). Com esse parâmetro cuidadosamente controlado, iniciou-se a otimização da eletrofiação.

Para verificar se as fibras foram formadas pode-se empregar uma estratégia simples: coleta-se uma pequena quantidade de material com alguns segundos de eletrofiação em uma lâmina de vidro. Com a lâmina virada contra uma fonte de luz branca, é possível verificar a formação das fibras devido ao espalhamento da luz (**Figura S1**). Dessa forma, é possível economizar bastante tempo, verificando se as soluções preparadas e se o ambiente estão propícios para a eletrofiação.

A concentração de **PEO** para a formação de fibras já havia sido otimizada anteriormente (DREYER, 2015). Portanto, fixou-se o como primeiro parâmetro para a eletrofiação do **PEO** a concentração em 4% (m/m). Nesta concentração, e considerando-se a configuração vertical do equipamento, limitou-se a distância do injetor ao coletor da seguinte maneira: a menor distância foi aquela que permitiu constatar-se que o coletado encontrava-se seco, já a maior distância foi aquela em que o coletado apresentava-se em forma de fibras sem que fosse necessário aumentar muito a voltagem para evitar que a solução gotejasse no coletor.

Para definir a voltagem e a vazão necessárias, deve-se levar em consideração que estes dois fatores são correlacionados, ou seja, basicamente uma certa vazão concomitante a uma certa voltagem permite que o cone formado seja estável. Para as soluções aquosas de **PEO**, excluindo-se distâncias entre o injetor e o coletor e taxas de vazões muito altas, três voltagens foram escolhidas, onde o uso de duas taxas foi possível (0,25 mL h⁻¹ e 0,50 mL h⁻¹) sem que houvesse gotejamento no coletor, demasiada instabilidade no jato ou entupimento do injetor: 7 kV, 8 kV e 9 kV (**Figura 22**). A deformação da gota pôde ser observada através da câmera presente no eletrofiador (**Figura S2**).

Figura 22 - Micrografias de SEM para as nanofibras obtidas de PEO (4%, m/m) em água na distância de 11 cm e vazão de 0,25 mL h⁻¹ nas tensões de 7 kV, 8 kV e 9 kV (A, B e C); na distância de 11 cm e vazão de 0,50 mL h⁻¹ nas tensões de 7 kV, 8 kV e 9 kV (D, E e F); na distância de 13 cm e vazão de 0,25 mL h⁻¹ nas tensões de 7 kV, 8 kV e 9 kV (G, H e I) e; na distância de 13 cm e vazão de 0,50 mL h⁻¹ nas tensões de 7 kV, 8 kV e 9 kV (J, K e L).



Como pode ser visto na **Figura 22**, houve uma grande variação na morfologia e diâmetro das fibras formadas. Em uma distância menor (11 cm), apesar da formação das fibras quando se usou uma vazão mais baixa, estas apresentaram coalescência, o que visivelmente pode-se atribuir a não evaporação eficiente da água. Na distância de 13 cm,

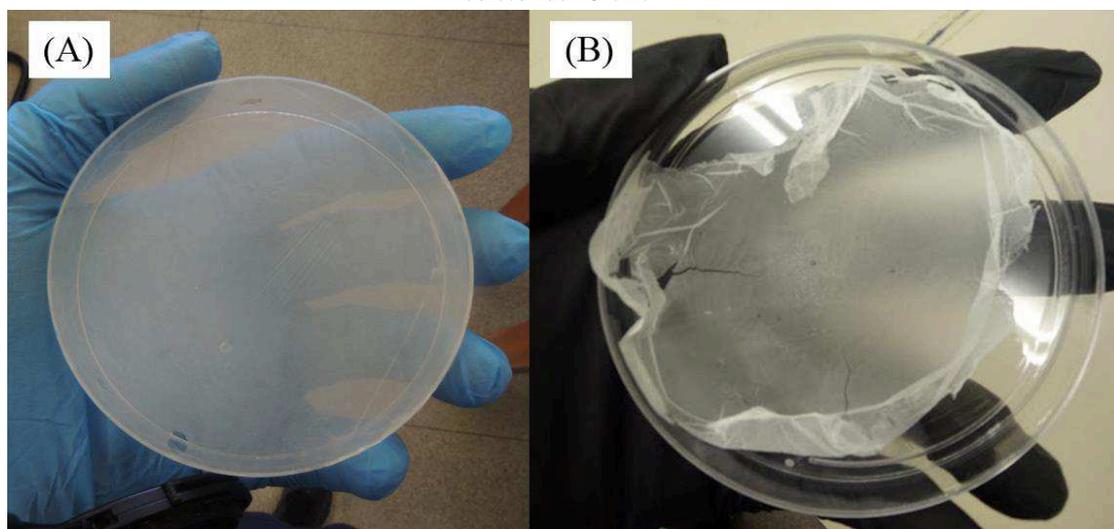
a vazão de $0,50 \text{ mL h}^{-1}$ resultou em grande quantidade de contas, ainda mais em voltagens maiores. Este fato ocorre porque com o aumento da distância, o campo elétrico gerado torna-se menos influente ao longo do jato, fazendo com que as contas sejam formadas como consequência da não homogeneidade no alongamento da solução polimérica.

Apesar das amostras feitas em 7 kV e 8 kV à 13 cm e $0,25 \text{ mL h}^{-1}$ ficarem morfologicamente muito próximas, pôde-se notar a presença maior de contas e interseções (onde há cruzamentos das fibras) quando a tensão aplicada foi de 8 kV, devido ao maior carregamento de solução em voltagens mais altas. Ao observar as imagens relativas à vazão de $0,50 \text{ mL h}^{-1}$ em ambas as voltagens estudadas pode-se notar a intensa formação de contas. As contas nesse caso foram formadas devido à grande quantidade de solução disponível para a eletrofiação e com a alta umidade relativa do ar. A junção destes dois fatores faz com que o jato não se alongue o suficiente até chegar ao coletor devido à distância menor entre injetor e o coletor, resultando nas contas achatadas observadas nas micrografias. A partir da análise das imagens, a melhor voltagem para a eletrofiação foi de 7 kV, com distância de 13 cm e vazão de $0,25 \text{ mL h}^{-1}$. As fibras de **PEO** formadas a partir desta condição apresentaram diâmetros médios de $164 \pm 63 \text{ nm}$. Com estes resultados, as fibras são denominadas nanofibras por estarem dentro do que se define como nanômetro. É importante ressaltar que, apesar da maioria dos autores definirem as fibras eletrofiadas com tamanhos entre 0 – 1000 nm como nanofibras, a definição da IUPAC (BRITISH STANDARDS, 2007; IUPAC, 2007, 2012, 2014) de um nanomaterial é aquele que possui uma de suas dimensões no tamanho de 0 – 100 nm. Porém, a engenharia de tecidos ampliou o termo para toda dimensão nanométrica (ANDRADY, 2008; YARIN; POURDEYHIMI; RAMAKRISHNA, 2014). Alguns autores preferem a definição fibras submicrométricas. Neste trabalho optou-se pela definição de nanofibras para aquelas dentro das dimensões de 0 – 1000 nm.

Apesar de ter sido possível a obtenção de nanofibras a partir das soluções de **PEO** aquoso, devido ao objetivo de se adicionar corantes às soluções para a eletrofiação e devido à dificuldade em se obter nanofibras por condições ambientais, realizou-se um breve estudo da influência da adição de etanol como um cossolvente na eletrofiação. Os parâmetros de processos otimizados anteriormente foram mantidos os mesmos (7 kV, 13 cm e $0,25 \text{ mL h}^{-1}$). O **PEO** não foi solúvel em etanol absoluto e a solução da mistura água/etanol de 1:4 não apresentou significativa mudança em relação à solução de 3:2 (água/etanol, m/m).

O primeiro fato que chamou a atenção foi de que as membranas produzidas a partir das soluções com adição de etanol foram muito mais flexíveis aparentemente e transparentes (**Figura 23A**). Já as nanofibras obtidas a partir do polímero solubilizado apenas em água, apresentaram-se mais rígidas e opacas (**Figura 23B**).

Figura 23- Membranas de **PEO** eletrofiadas a partir de soluções com mistura água/etanol (1:4 m/m) (A) e água (B). As condições usadas na eletrofição foram: 7 kV, vazão de 0,25 mL h⁻¹ e distância injetor-coletor de 13 cm.



A partir das micrografias de **SEM**, seria de se esperar que as membranas obtidas de soluções de **PEO** em água/etanol fossem mais flexíveis que as membranas produzidas a partir da solução com apenas água. Isso devido ao etanol apresentar duas características importantes para a eletrofição: possui alta pressão de vapor (45,7 mmHg a 21 °C)⁴⁴ em comparação com a água (19,0 mmHg, 21 °C) (SMALLWOOD, 1996) e é um tensoativo, isto é, as moléculas de etanol orientam-se parcialmente para a superfície, diminuindo a tensão superficial. Dessa forma, ao ser adicionado etanol às soluções de **PEO**, a tensão superficial (**Tabela 2**) diminui ao passo que a evaporação do sistema de solventes é mais eficiente devido à taxa de evaporação do etanol que também arrasta as moléculas de água. Conseqüentemente, as fibras chegam mais secas ao coletor devido à evaporação dos solventes. Além disso, o tempo de voo das fibras entre o injetor e o coletor é maior, devido à menor densidade do jato, fazendo com que a área de deposição seja maior, causando um maior espaço inter-fibras, isto é, as fibras não se sobrepõem tanto quanto para as soluções em água pura, formando membranas mais transparentes (FONG et al., 1999).

As micrografias de **SEM** (**Figura 24**) indicaram que com o aumento de até 60% de etanol (água/etanol de 2:3), foram obtidas fibras de diâmetros maiores (**Tabela 2**), em comparação com a solução aquosa de **PEO**. Este resultado é devido a diminuição da

tensão superficial, fazendo com que o jato na eletrofiação ficasse mais carregado, consequentemente maior quantidade de polímero foi disposta para a formação das fibras, ao passo que os solventes são eficientes em arrastar as cadeias poliméricas ao coletor. A solução com maior proporção de etanol (80%, água/etanol 1:4) resultou em menores diâmetros devido à presença de contas formadas pela diminuição da interação polímero-solvente, o que promoveu a formação de um gradiente de viscosidade durante a eletrofiação, resultando nas contas.

Figura 24 - Micrografias de SEM para as nanofibras obtidas para as soluções de PEO (4% m/m) aquoso (A) e com proporções de água/etanol de (B) 3:2; (C) 2:3 e (D) 1:4. As condições usadas na eletrofiação foram: 7 kV, vazão de 0,25 mL h⁻¹ e distância injetor-coletor de 13 cm.

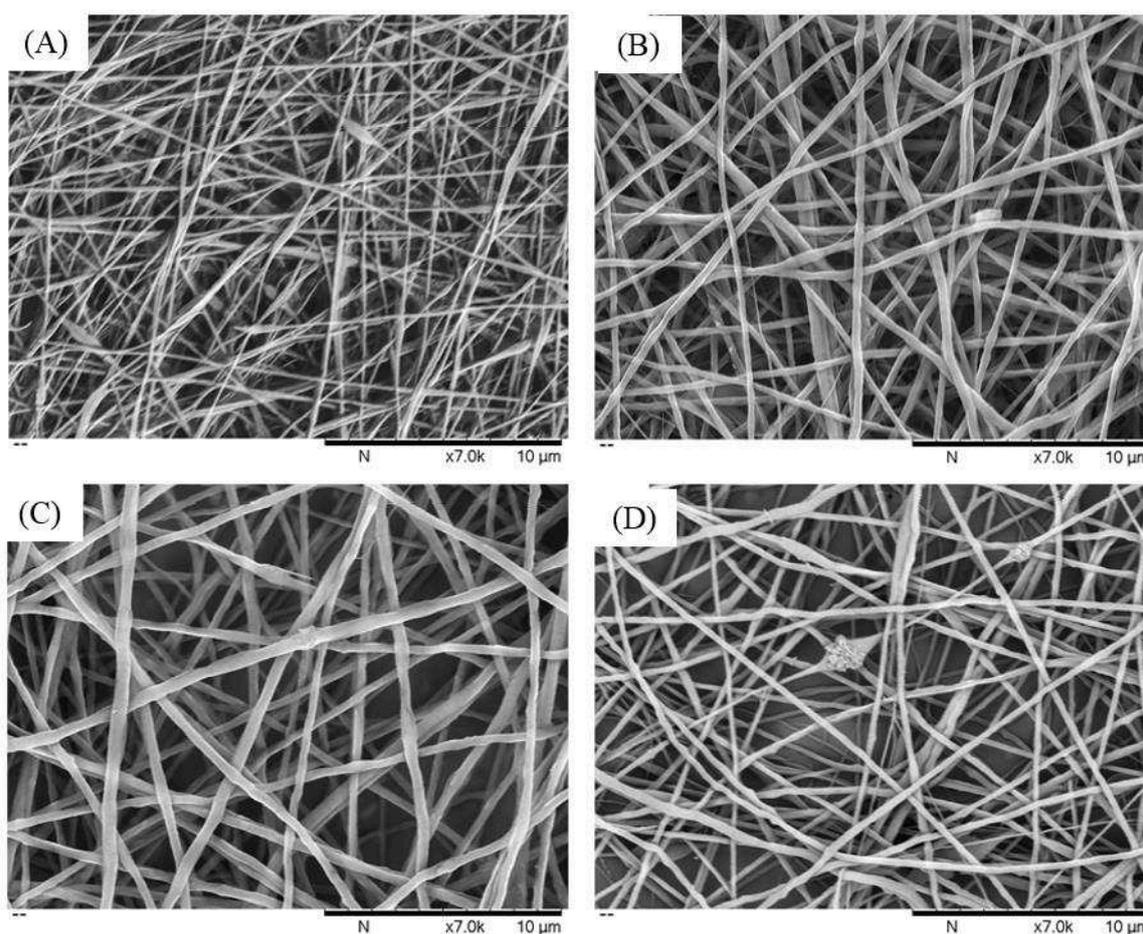


Tabela 2 - Tensão superficial, diâmetro médio e presença de contas das nanofibras de PEO em solução aquosa e mistura etanol/água. As condições usadas na eletrofiação foram: 7 kV, vazão de 0,25 mL h⁻¹ e distância injetor-coletor de 13 cm.

Proporção água/etanol	Tensão superficial (mN m ⁻¹)	Diâmetro médio (nm)	Morfologia
Água	60	164	Fibras e contas alongadas
3:2	32	290	Fibras e intersecções
2:3	27	390	Fibras
1:4	27	265	Fibras e contas

As nanofibras de **PEO** foram extremamente solúveis em água e até com a umidade das mãos foi possível dissolver as membranas.

4.1.2 SISTEMA **PEO/SA**

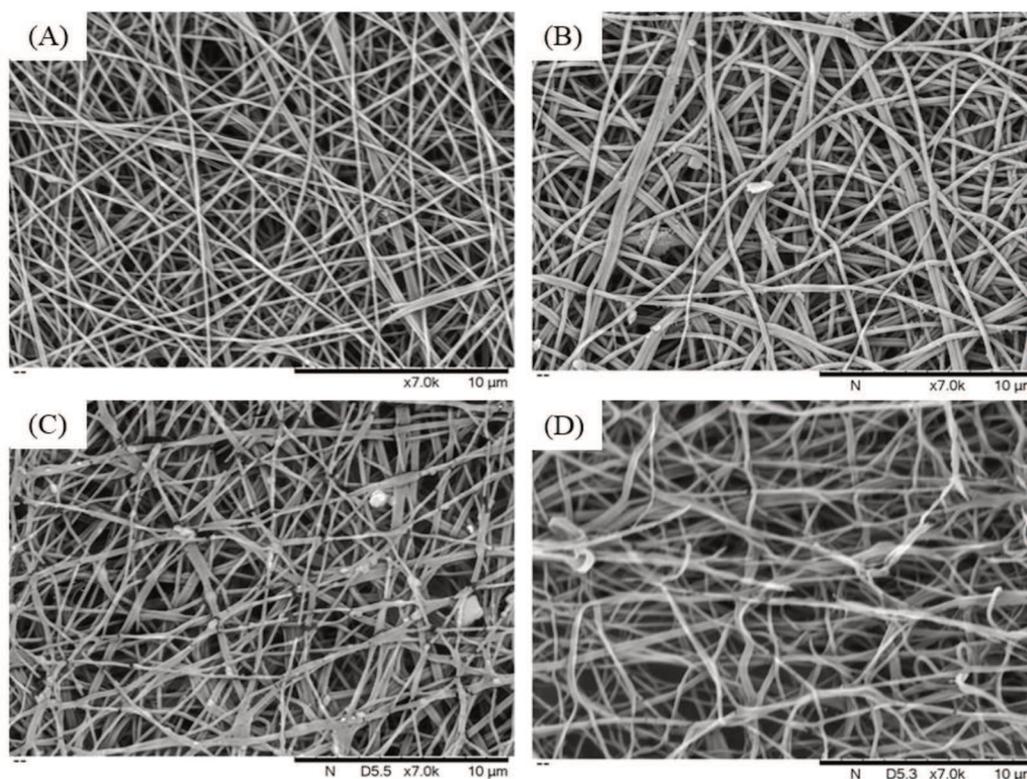
O **SA** é um polímero de grande relevância na produção de materiais biocompatíveis e bioabsorvíveis, além de ser uma matéria-prima de baixo custo. Porém, tem sido demonstrado na literatura a dificuldade na eletrofiação do **SA** devido: **(a)** a repulsão eletrostática entre as cadeias do polieletrólito, o que causa instabilidade no jato durante a eletrofiação e **(b)** fortes interações (ligações de hidrogênio) com a água, que resultam em altas viscosidades e tensões superficiais (FANG et al., 2011; LEE; MOONEY, 2012; PISTONE et al., 2015). Portanto, para que sejam produzidas fibras de alginato de sódio por eletrofiação é comum adotar o uso de polímeros carregadores. Após a produção das fibras, em alguns casos, deseja-se retirar o polímero carregador e isto é feito através da lavagem das nanofibras com o solvente específico do polímero carregador, mas que não dissolve o polímero de interesse. Neste trabalho, o polímero carregador usado é o **PEO**, que é solúvel em água e vem sendo reportado na literatura por fazer fortes interações com o **SA** através de ligações de hidrogênio (BONINO et al., 2012a; MA et al., 2012). Dessa forma, a mistura torna-se benéfica para a técnica. A eletrofiação de uma mistura de polímero não ocorre da mesma maneira do que a eletrofiação dos polímeros constituintes puros, porém a otimização de cada componente permite um bom ponto de partida para que seja possível a exclusão de alguns parâmetros.

Assim sendo, alguns parâmetros otimizados para a eletrofiação do **PEO** foram usados para iniciar a eletrofiação da mistura. A concentração de cada polímero na mistura foi otimizada através da observação da instabilidade do jato durante a eletrofiação, além do fato de que não havia a necessidade de usar vazões muito baixas devido às baixas viscosidades (resultante de poucas concentrações poliméricas). O **SA** é um polímero composto de duas unidades de repetição: o ácido gularônico e o ácido malurônico, com pK_a de 3,65 e 3,38, respectivamente. Dessa forma, em pH da água destilada (6,0 - 7,0), o **SA** encontra-se carregado negativamente, contribuindo para um aumento da condutividade da solução. Esse aumento em conjunto com a boa interação entre os dois polímeros faz com que ao aplicar-se um campo elétrico sobre a solução, a condutividade favorece o carregamento do jato, fazendo com que seja mais propício que as fibras tenham menor tempo de “voo” para chegar ao coletor. Em equipamentos configurados na vertical (como é o caso do equipamento usado), condutividades muito altas devido ao aumento

da concentração do **SA** na mistura fariam com que a vazão fosse ser diminuída até um ponto crítico no qual a técnica torna-se inviável (vazões extremamente baixas).

Definido esse aspecto, a otimização das concentrações resultou em 4% de **PEO** e 1,5% de **SA**. A formação do cone de Taylor e a prospecção da solução polimérica ao coletor deram-se na voltagem mínima de 7 kV, em contraste com 5 kV mínimos aplicados para a solução de **PEO** puro. A voltagem de 7 kV não foi usada porque a solução gotejava constantemente no coletor, devido ao fato de que o **SA** faz ligações de hidrogênio com a água aumentando a tensão superficial da solução em comparação com as soluções de **PEO** puro, havendo a conseqüente necessidade de aumento na tensão elétrica para ocasionar a prospecção do jato ao coletor, como pode ser demonstrado pelo equação de Taylor (**Eq. 3**). Sendo assim, a tensão mínima para a mistura **PEO/SA** foi de 8 kV. Com o aumento do campo elétrico, o jato na eletrofiação torna-se mais instável, causando a descontinuidade na formação das fibras, como pode ser observado ao aumentar a voltagem de 8 a 14 kV (**Figura 25**): na **Figura 25A** as fibras formadas são homogêneas e alongadas proporcionalmente, enquanto nas **Figuras 25B-D**, as fibras tornam-se mais dispersas e quebradiças.

Figura 25 - Micrografias de **SEM** das nanofibras produzidas a partir da mistura **PEO/SA** em água nas tensões de 8 kV (**A**); 10 kV (**B**); 12 kV (**C**) e 14 kV (**D**). As eletrofiações foram feitas com distância de 13 cm e vazão de 0,25 mL h⁻¹.



Já em comparação com as nanofibras produzidas a partir da solução de **PEO**, as nanofibras da mistura **PEO/SA** foram mais homogêneas e menos polidispersas, considerando-se a mesma voltagem aplicada, efeito relacionado ao aumento de condutividade que faz com que as cargas sejam distribuídas de forma mais homogênea ao longo do jato da eletrofiação em conjunto com as fortes interações polímero-polímero e polímero-solvente (MA et al., 2012).

A eletrofiação é uma técnica baseada na interação eletrostática de um campo elétrico com a solução polimérica. Por isso, a deposição das nanofibras ao longo do coletado não necessariamente apresenta-se morfologicamente homogênea, tornando-se um dos maiores problemas da técnica, dependendo da aplicação desejada para as nanofibras. Neste contexto, verificou-se através das micrografias de **SEM** a variação de morfologia das nanofibras ao longo de todo o coletado para a mistura **PEO/SA**. Foi possível observar uma variação de diâmetros médios de aproximadamente 20 nm na região das bordas (**Figura 26A-D**) em comparação com o centro (**Figura 26E-I**), mas o que mais chama atenção é a morfologia de fibras “achatadas” e com muitas intersecções obtidas nas bordas do coletado. Essa ocorrência indica que o campo elétrico aplicado possui menor influência nessas regiões em comparação com o centro.

Ao ser feita uma análise do comportamento de um campo elétrico devido a uma carga pontual estática, observa-se que a intensidade do campo é maior em regiões centrais comparado a regiões da borda. Isso é ilustrado na **Figura 27**, onde as linhas de campo exemplificam a intensidade e vetor do campo elétrico. Pode-se discutir a influência do campo elétrico desta maneira porque a coleta das fibras foi feita com o uso de uma placa paralela. Outros tipos de coletores vão influenciar de maneira distinta na deposição das fibras.

Figura 26 - Micrografias de SEM das nanofibras produzidas da mistura PEO/SA da borda ao centro do coletado. As letras indicam a sequência de imagens referentes a borda até o centro. As barras brancas indicam a escala de 10 μm . As condições da eletrofiiação foram: distância de 13 cm, tensão aplicada de 8 kV e vazão de 0,25 mL h⁻¹.

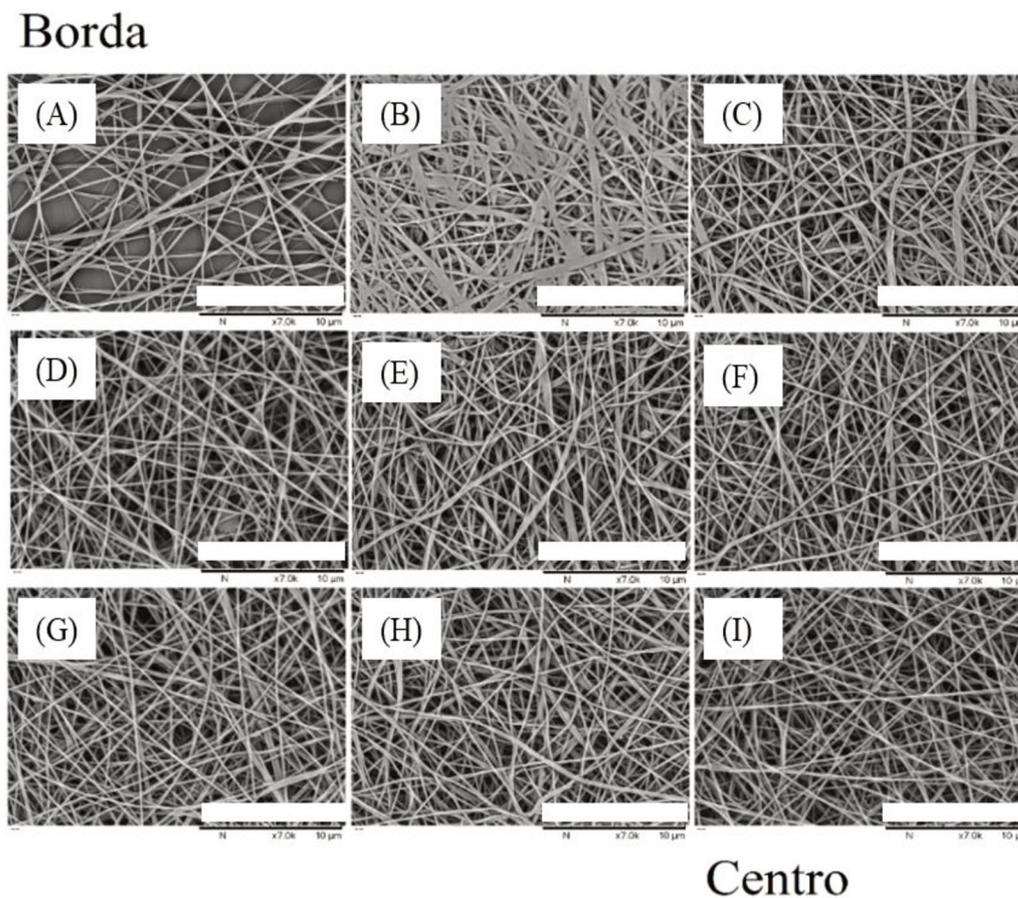
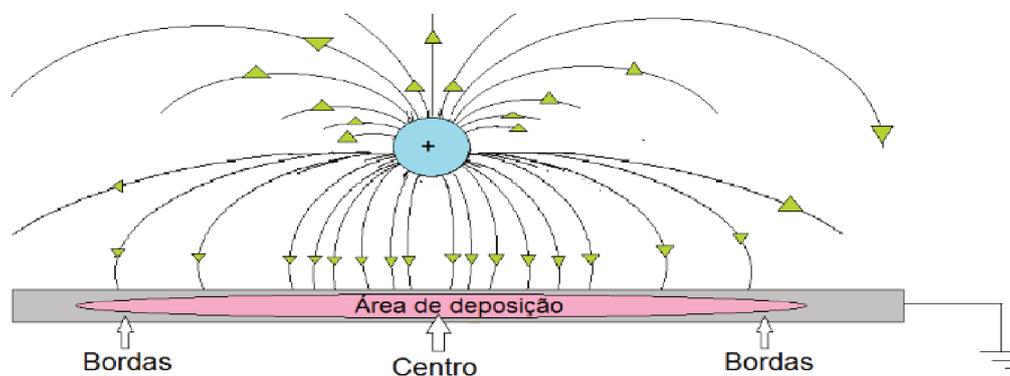


Figure 27 - Ilustração exemplificando a intensidade do campo elétrico através das linhas de campo. O círculo azul com polaridade positiva indica a carga pontual aplicada no injetor.



Essas conclusões são embasadas pelo estudo de Theron et al. (2001), no qual se demonstra, a partir de modelagem numérica e experimentos, a tendência do comportamento de um campo elétrico na eletrofiiação. Os autores comparam o uso de uma

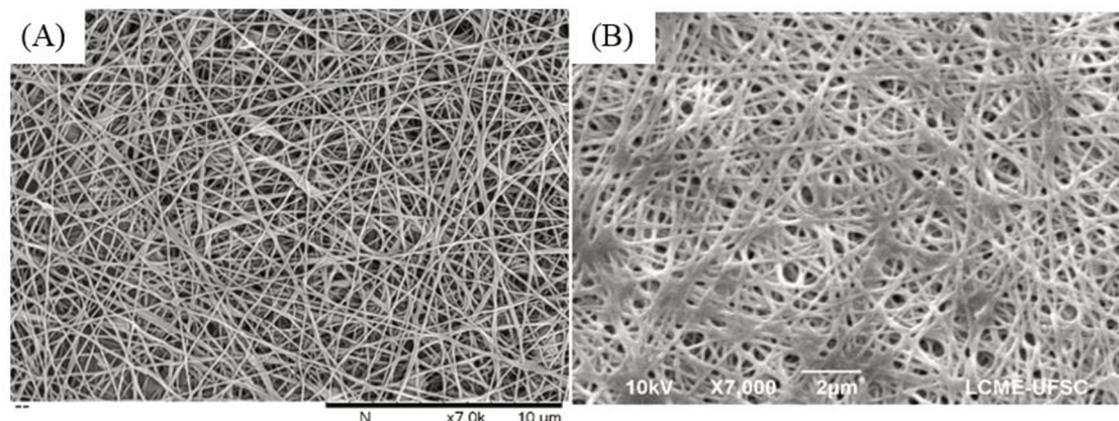
placa paralela (onde há variação ao longo de todo coletado) a um disco giratório, onde o campo elétrico também é mais forte no centro, mas devido essa configuração (o disco giratório funciona como uma ponta de uma agulha, eletrodo 2) as fibras são seletivamente depositadas (a área de deposição é muito menor ao de uma placa paralela) (THERON; ZUSSMAN; YARIN, 2001).

4.1.3. RETICULAÇÃO DAS NANOFIBRAS DE PEO/SA

Devido à solubilidade de ambos os polímeros em água, não apenas a aplicação em solução das membranas produzidas é prejudicada, mas também o seu tempo de estocagem. As nanofibras de PEO/SA absorvem com grande facilidade a umidade do ar (higroscópicas), fazendo com que desmanchem em ambientes muito úmidos. Há a necessidade de guardá-las em dessecadores e para viabilizar suas aplicações, é adotado o método de reticulação com não-solvente. A reticulação do SA é feita com cátions divalentes, como o Ca^{2+} , de forma rápida e instantânea. Por este motivo, para que a morfologia das nanofibras seja mantida ao máximo, são mergulhadas em etanol absoluto (não-solvente de ambos os polímeros, mas principalmente do SA), o que faz com que as cadeias poliméricas enrijeçam-se mantendo a estrutura das nanofibras quando uma solução aquosa de CaCl_2 é vagarosamente gotejada na solução, promovendo lentamente a reticulação nas cadeias de SA em conjunto com a remoção das cadeias poliméricas de PEO.

Outro procedimento adotado para a reticulação das nanofibras de PEO/SA é a direta em não solvente, onde não é empregada a adição de $\text{CaCl}_{2(\text{aq})}$ (em meio aquoso) e sim, CaCl_2 em meio etanólico. A diferença entre os dois métodos pode ser observada a partir das micrografias de SEM (**Figura 28A-B**). A reticulação feita a partir da adição lenta de solução aquosa de CaCl_2 resultou em nanofibras com menos intersecções e coalescências (**Figura 28A**), ao passo que o procedimento feito com solução etanólica de CaCl_2 promoveu mais intensamente estas características (**Fig. 28B**). Ao contrário do que ocorre quando a reticulação é feita com a adição de $\text{CaCl}_{2(\text{aq})}$, a adição do cátion em solução etanólica não facilita a remoção lenta do PEO, o que só irá ocorrer quando as nanofibras serão lavadas com água. A remoção brusca do polímero (PEO) faz com que as cadeias de SA fundam-se rapidamente, já que não estão sob o efeito de enrijecimento promovido pelo não-solvente, resultando nos efeitos observados. As membranas reticuladas tornam-se mais rígidas devido ao efeito das ligações intercruzadas formando a estrutura “caixa de ovo”.

Figura 28 - Micrografias de **SEM** das nanofibras de **PEO/SA** reticuladas com CaCl_2 em solução aquosa (A) e (B) etanólica. As nanofibras reticuladas foram aquelas obtidas pela melhor condição de eletrofiação: 13 cm de distância, tensão aplicada de 8 kV e vazão de $0,25 \text{ mL h}^{-1}$.



As nanofibras reticuladas apresentaram diâmetros médios de $126 \pm 58 \text{ nm}$ quando empregou-se o $\text{CaCl}_{2(\text{aq})}$ e $147 \pm 58 \text{ nm}$ para CaCl_2 em meio etanólico (**Tabela 3**). A diminuição do diâmetro médio para as nanofibras reticuladas em comparação às nanofibras não reticuladas de **PEO/SA** pode corresponder à perda de massa do **PEO**. Não foi observada tanta diferença nos diâmetros médios obtidos para as duas formas de reticulação porque o tratamento de imagem através do *plugin* DiameterJ exclui as regiões de intersecções, mas é visível que o método com $\text{CaCl}_{2(\text{aq})}$ é mais eficiente em manter a morfologia das nanofibras, apesar de ter que ser feito com muito mais cuidado. A reticulação brusca das nanofibras de **PEO/SA** com $\text{CaCl}_{2(\text{aq})}$ levou à completa coalescência da membrana (**Figura S3**).

A hipótese da perda do **PEO** durante o processo foi confirmada com base na análise dos espectros de **IR/ATR**. A **Figura 29** mostra os espectros dos polímeros, na forma de pó, **PEO** (**Figura 29A**) e **SA** (**Figura 29B**); das nanofibras de **PEO/SA** antes (**Figura 29C**) e após a reticulação (**Figura 29D**).

Ao analisar os espectros da **Figura 29** é possível observar que as bandas atribuídas (**Tabela 4**) ao **PEO** presentes no espectro das nanofibras de **PEO/SA** antes da reticulação (**Figura 29C**) não estão mais presentes no espectro para as nanofibras de **PEO/SA** após a reticulação e lavagem (**Figura 29D**). É importante ressaltar que, devido a sensibilidade do método de **IR/ATR**, isso não significa necessariamente que todo **PEO** foi retirado do material, mas que grande parte da massa do polímero foi retirada. Não houve diferença significativa nos espectros de **IR/ATR** para as nanofibras reticuladas com as soluções aquosas e etanólicas de CaCl_2 . As fibras reticuladas não foram solúveis em água (**Figura S4**).

Tabela 3 - Parâmetros para eletrofiiação do sistema **PEO** e **PEO/SA** e morfologias obtidas. σ é a variação em relação ao diâmetro médio obtido. As linhas destacadas representam as melhores condições.

Composição	Vazão (mL h ⁻¹)	Distância (cm)	Tensão (kV)	Diâmetro médio (nm)	σ (nm)	Morfologia
PEO	0,25	11,0	7,0	176	65	fibras coalescidas
PEO	0,25	11,0	8,0	185	75	contas e fibras
PEO	0,25	13,0	7,0	164	63	fibras (contas raras)
PEO	0,25	13,0	8,0	197	73	contas e fibras
PEO	0,50	11,0	7,0	210	94	fibras coalescidas
PEO	0,50	11,0	8,0	203	106	fibras coalescidas
PEO	0,50	13,0	7,0	156	53	contas e fibras
PEO	0,50	13,0	8,0	190	80	contas e fibras
PEO/SA	0,25	13,0	8,0	170	43	fibras
PEO/SA	0,25	13,0	10,0	210	48	fibras
PEO/SA	0,25	13,0	12,0	168	47	fibras defeituosas
PEO/SA	0,25	13,0	14,0	235	106	fibras defeituosas
PEO/SA Ret	0,25	13,0	8,0	126	58	fibras e fibras coalescidas

Após a reticulação, o alginato não é mais alginato de sódio já que parte dos íons Na⁺ são substituídos por Ca²⁺, tornando-se alginato de sódio e cálcio. Para efeitos didáticos, optou-se neste trabalho em nomear as nanofibras de **PEO/SA Ret** (nanofibras de **PEO/SA** reticuladas).

Figura 29 - IR/ATR por transmissão das amostras de pó de **PEO** (A), **SA** (B) e das nanofibras de **PEO/SA** antes (C) e após a reticulação (D).

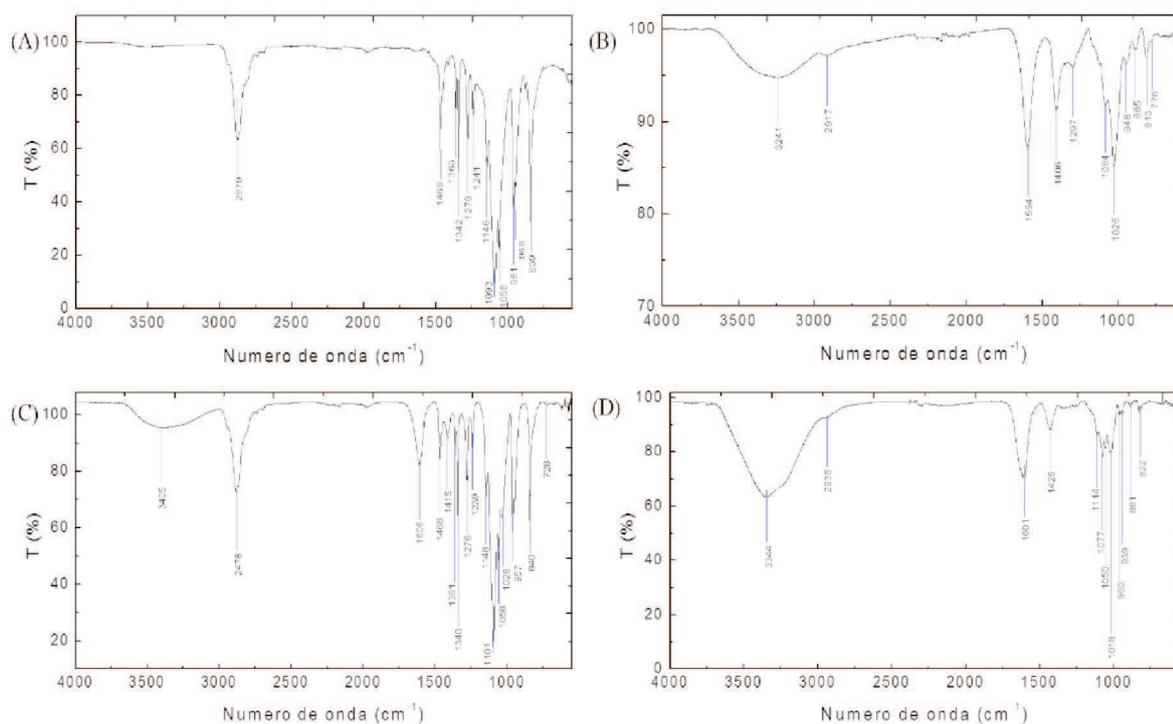


Tabela 4 - Valores de frequência, em número de onda, atribuídos às bandas dos espectros de **IR/ATR** (**Figura 29**) obtidos para os polímeros **PEO**, **SA** e para as nanofibras de **PEO/SA** antes e depois do processo de reticulação com CaCl_2 .

Composição	Bandas atribuídas em número de onda (cm^{-1})
PEO (pó)	2879; 1469; 1363; 1342; 1279; 1241; 1146; 1093; 1056; 961; 948; 839
SA (pó)	3241; 2917; 1594; 1406; 1297; 1084; 1026; 948; 885; 813; 776
PEO/SA	3405; 2478; 1606; 1468; 1415; 1361; 1340; 1276; 1239; 1148; 1101;
(nanofibras)	1058; 1026; 957; 840; 728
PEO/SA	3344; 2936; 1601; 1426; 1114; 1077; 1050; 1018; 960; 939; 881; 822
(nanofibras) Ret	

Quanto à eletrofiação usando tensão aplicada no coletor, resultou em fibras muito coalescidas (**Figura S5**) devido ao aumento do campo elétrico que reduziu o tempo de voo do jato na eletrofiação, fazendo com que as fibras chegassem úmidas ao coletor. Devido a isso, evitou-se o uso de tensões aplicadas no coletor para todos os outros sistemas estudados.

4.1.4. SISTEMA CA

As nanofibras eletrofiadas a partir do **CA** não são solúveis em água, o que permite que sejam usadas diretamente. Por exemplo, como um dos objetivos deste trabalho é a funcionalização de membranas com moléculas fluorescentes, ao ser incorporada uma sonda fluorescente por co-eletrofiação ao **CA**, eventualmente pode-se realizar a detecção de um determinado analito em água, sem necessidade de reticulação como foi realizado para as nanofibras de **PEO/SA**. O sistema **CA** é ainda um sistema hidrofílico e com grande capacidade de absorção de água (CARTER, 1924), o que torna possível o cumprimento do objetivo.

Em trabalho anterior, foram produzidas nanofibras de **CA** por meio da dissolução do polímero em um sistema de solventes de acetona/água (DREYER, 2015). A acetona é um solvente interessante para o estudo da eletrofiação por apresentar uma pressão de vapor alta (194 mm Hg, 21 °C) (SMALLWOOD, 1996), é miscível em água e representa uma porção pouco polar no sistema, o que pode favorecer a dispersão de materiais hidrofóbicos no interior das fibras de forma mais homogênea. Contudo, a desvantagem da acetona em relação à técnica de eletrofiação é que é um solvente com baixa constante dielétrica. Por isso, adota-se a mistura da acetona com outros solventes como água, **DMF**,

DMA, DMSO, etc. A água foi escolhida neste trabalho por maior proximidade com o outro sistema hidrofílico, o **PEO/SA**.

Primeiramente foram feitas otimizações quanto à concentração de **CA** e de proporções água/acetona que permitissem que a eletrofiação ocorresse sem muitas interrupções: a presença do solvente volátil associada com as altas umidades relativas do ar fazem com que um filme de **CA** seja produzido na ponta da agulha do injetor, provocando o entupimento. A eletrofiação deve ser momentaneamente parada e um bastão isolante deve ser passado na ponta da agulha para o desentupimento. Desta forma, diferentemente do trabalho anterior, determinaram-se melhores condições de eletrofiação em concentração de 15% de **CA** (suficiente para a produção contínua de fibras) em uma proporção acetona/água de 4:1. Após a solução polimérica ter sido escolhida, os parâmetros de processo foram estudados. As técnicas rápidas para observar a formação das fibras não foram muito úteis para este sistema: todas as condições levaram à formação de fibras. Isto fica evidente ao se observar as micrografias de **SEM (Figura 30)** para a distância do injetor ao coletor de 10 cm.

As fibras feitas a partir do **CA** foram todas em dimensões nanométricas (**Tabela 5**) e não apresentaram contos nas condições testadas, ao contrário das nanofibras produzidas pela eletrofiação do **PEO** em água e água/etanol. Novamente, por se tratar de um polímero hidrossolúvel, a eletrofiação em solução do **PEO** faz com que contos sejam formadas durante o jato na eletrofiação devido ao gradiente de viscosidade gerado, como foi mencionado anteriormente. O **CA**, por ser um polímero não hidrossolúvel, não gera nanofibras com a formação destas contos na concentração de 15% porque não há solubilização parcial do polímero durante a formação do jato. Na literatura, indica-se que há possibilidade de formação de pequenos poros nas fibras de polímeros não hidrossolúveis como o **CA** quando a umidade relativa é muito alta devido à presença do vapor d'água que se concentra em regiões do jato durante o tempo de “voo” (CELEBIOGLU; UYAR, 2011). Esse tipo de morfologia é chamada de “poros de respiração”. (CASPER et al., 2004). Neste trabalho, entretanto, as fibras formadas foram maciças. Ainda, as membranas formadas pelas nanofibras de **CA** foram visualmente flexíveis, finas e parcialmente transparentes (**Figura 31**).

Figura 30 - Micrografias de SEM para as nanofibras de CA em acetona/água (4:1) na distância do coletor ao injetor de 10 cm, nas vazões de 0,5 mL h⁻¹ (A, C, E, G, I e K) e 1,0 mL h⁻¹ (B, D, F, H, J e L) nas respectivas voltagens de 7 kV, 8 kV, 9 kV, 10 kV, 11 kV e 12 kV. A barra branca na imagem corresponde à escala de 5 μm.

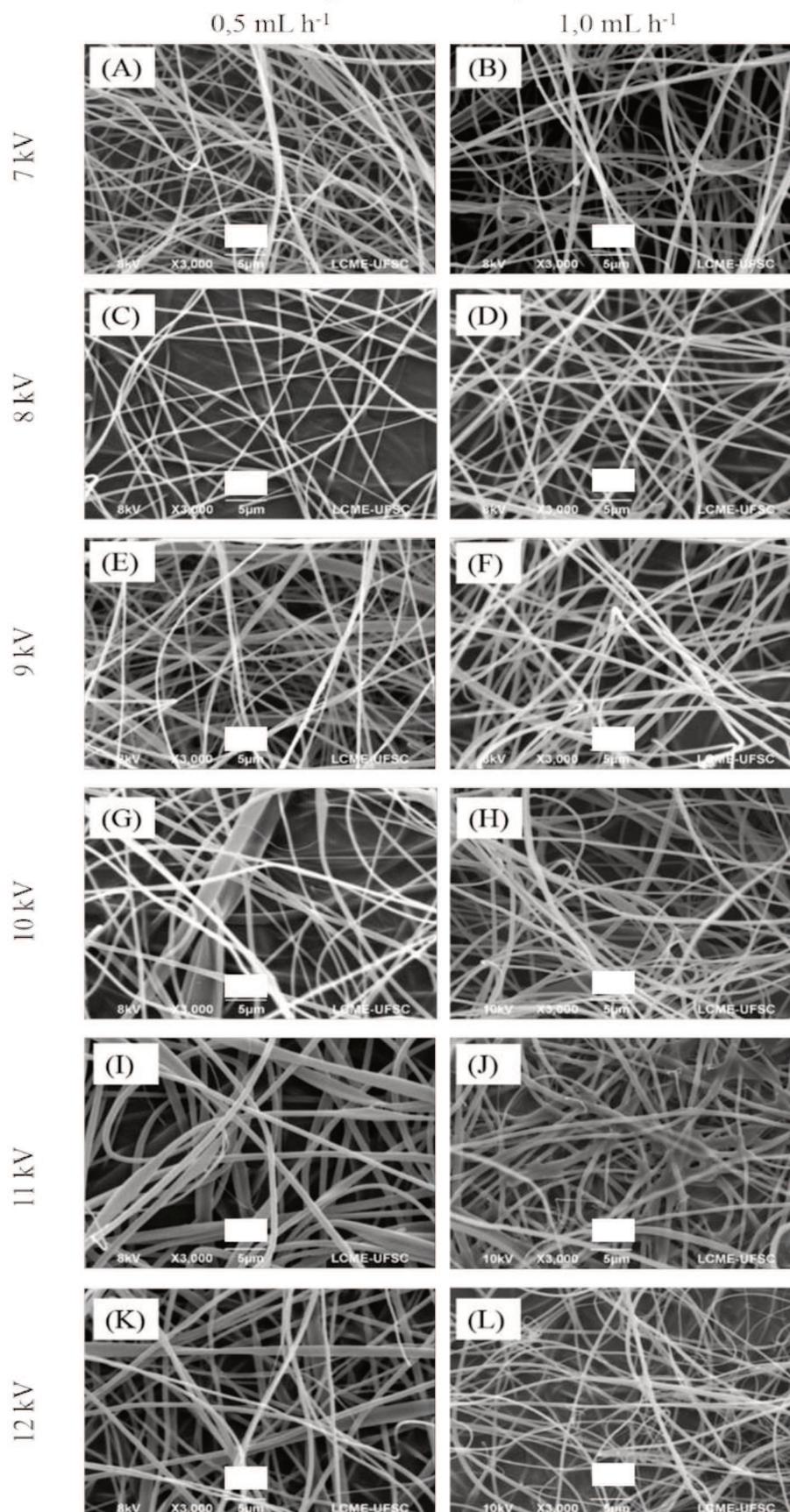


Figura 31 - Membrana composta das nanofibras de **CA** eletrofiadas a partir de 15% do polímero (m/m) em mistura de acetona/água 4:1 nas condições: 0,5 mL h⁻¹ de vazão, 8 kV aplicados no injetor e distância de 10 cm.



Em comparação ao sistema **PEO/SA**, o sistema **CA** apresentou diâmetros médios e dispersidade maiores (**Tabela 5**). Este fato é esperado já que o uso de um solvente mais volátil e menos condutor (acetona) influencia na distribuição de cargas no jato e repulsão eletrostática da solução durante a eletrofiação deixando-o menos estirado. Esse aspecto foi observado nas micrografias, que mostraram que as nanofibras de **CA** parecem estar mais enroladas do que as nanofibras de **PEO/SA**. Dessa forma, maior massa polimérica concentra-se nos fios formados.

Tabela 5 - Parâmetros para eletrofiação do sistema **CA** e morfologias obtidas. σ é a variação em relação ao diâmetro médio obtido.

Composição	Vazão (mL h ⁻¹)	Tensão (kV)	Diâmetro médio (nm)	σ (nm)	Morfologia
CA	0,5	7,0	378	138	fibras
CA	0,5	8,0	419	112	fibras
CA	0,5	9,0	371	121	fibras
CA	0,5	10,0	603	223	fibras
CA	0,5	11,0	843	148	fibras
CA	0,5	12,0	575	210	fibras
CA	1,0	7,0	551	234	fibras
CA	1,0	8,0	521	174	fibras
CA	1,0	9,0	579	199	fibras
CA	1,0	10,0	500	136	fibras
CA	1,0	11,0	597	207	fibras
CA	1,0	12,0	405	178	fibras

4.1.5. SISTEMA PMMA

A eletrofição do **PMMA** funcionou muito bem quando foi usado o **DMF** como solvente. O **DMF** pode ser usado como solvente para a **EHEC**, um polímero promissor para a modificação de sua cadeia com sondas fluorescentes, como já foi desenvolvido por Nandi et al. (NANDI et al., 2014, 2017). Dessa forma, a produção de fibras com o **PMMA** foi estudada em algumas concentrações a fim de comparação com blendas poliméricas com a **EHEC** para avaliar o efeito sinérgico da mistura na morfologia das fibras. Na **Figura 32**, observa-se que a concentração em que foram obtidas fibras mais homogêneas sem presença de contas foi de 12% em **DMF**.

Para o **PMMA** não foi possível realizar muitos estudos quanto aos parâmetros de processo porque observou-se que a solução sofria prospecção ao coletor com grande facilidade e que não foi possível notar a formação do cone de Taylor bem definida já para a solução de 5% (**Fig. S6**), isso porque as soluções não foram muito viscosas e as tensões superficiais nas soluções de **PMMA** em **DMF** são baixas. Apenas para a solução de **PMMA** em 12% foi possível aumentar a tensão aplicada devido à viscosidade da solução. Desta forma, descartou-se explorar muitas voltagens no injetor, porque pequenas variações já provocavam a instabilidade no jato, enquanto que voltagens menores causavam gotejamento da solução no coletor. A voltagem de 7 kV foi suficiente para o estudo de formação das nanofibras de **PMMA**. As membranas formadas pelas soluções de **PMMA** de 10 e 12% foram rígidas, opacas e quebradiças (**Figura 33**), devido ao **PMMA** ser um polímero com alta rigidez nas cadeias poliméricas (KOYSUREN; KOYSUREN, 2016).

Figura 32 - Micrografias de SEM das nanofibras de PMMA em DMF nas concentrações de 5% (A), 8% (B), 10% (C) e 12% (D), obtidas pelas condições de eletrofiação: 0,5 mL h⁻¹ de vazão, 7 kV aplicados no injetor e distância de 13 cm.

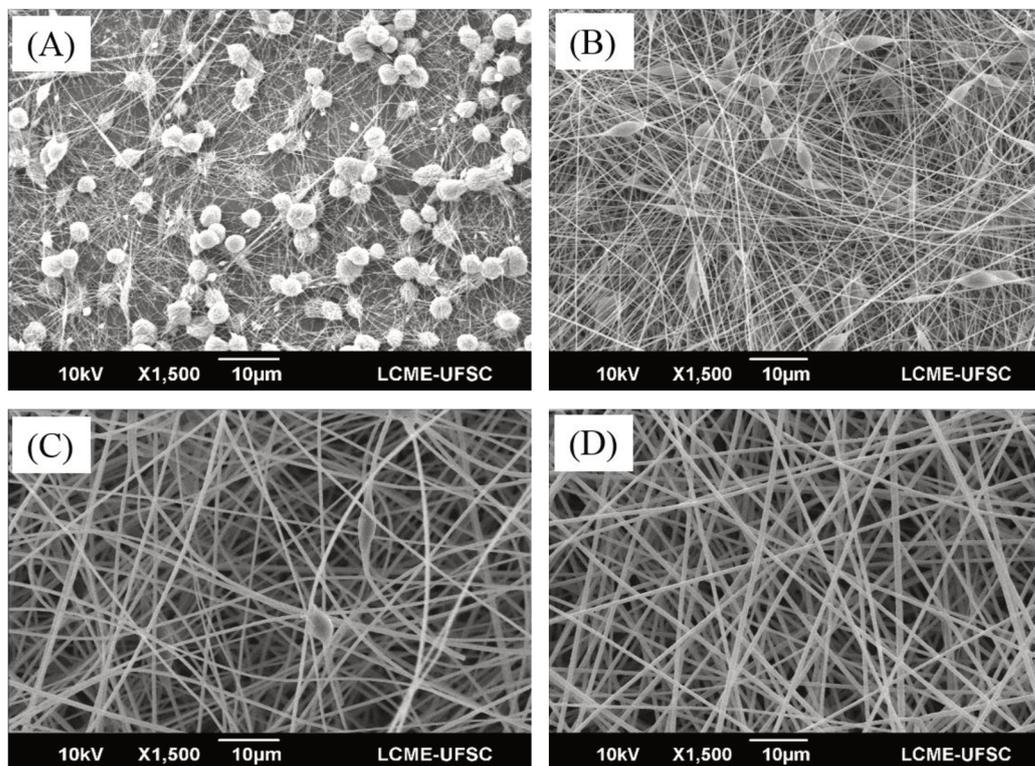


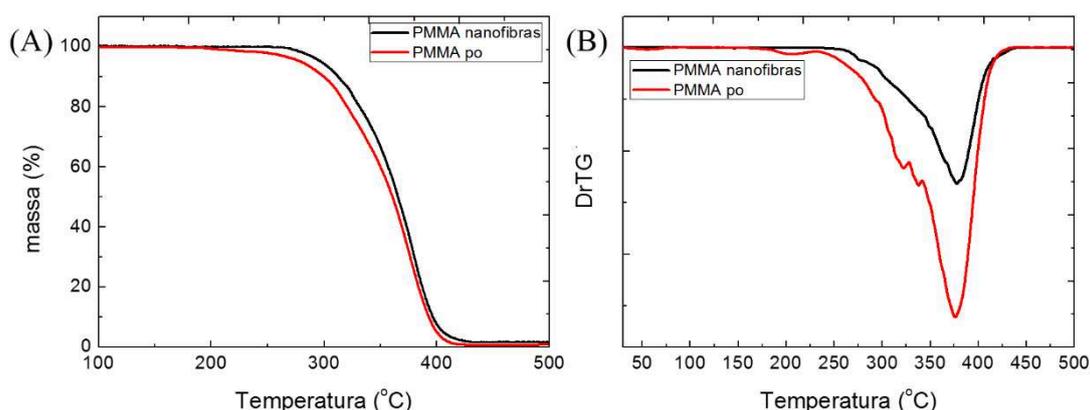
Figura 33 - Membrana de nanofibras obtidas de PMMA 12% em DMF.



Através do TGA (**Figura 34**) observou-se que a decomposição do PMMA no pó comercial inicia-se em 205,5 °C enquanto que a decomposição para as nanofibras eletrofiadas de PMMA (12%) inicia-se em 275,5 °C. Esse aumento da estabilidade

térmica foi semelhante ao encontrado por Carrizales et al. (2008) (CARRIZALES et al., 2008). Devido ao efeito de alinhamento das cadeias poliméricas de forma axial, em consequência ao jato formado na eletrofiação, o efeito de empacotamento das cadeias enrijece o sistema, favorecendo um aumento na estabilidade térmica. O efeito, porém, não é o mesmo para todos os sistemas poliméricos eletrofiados. Em alguns casos, há a diminuição do grau de cristalinidade ou efeito de empacotamento devido à rápida reorganização das cadeias durante o tempo de “voo” (ANDRADY, 2008). Carrizales et al. (2008) observaram que para o *nylon* 6,6 as nanofibras apresentaram estabilidade térmica menor do que as pastilhas de polímero (CARRIZALES et al., 2008).

Figura 34 - Curvas de TGA (A) e DrTG (B) para o PMMA comercial em pó (vermelho) e para as nanofibras de PMMA (12%).

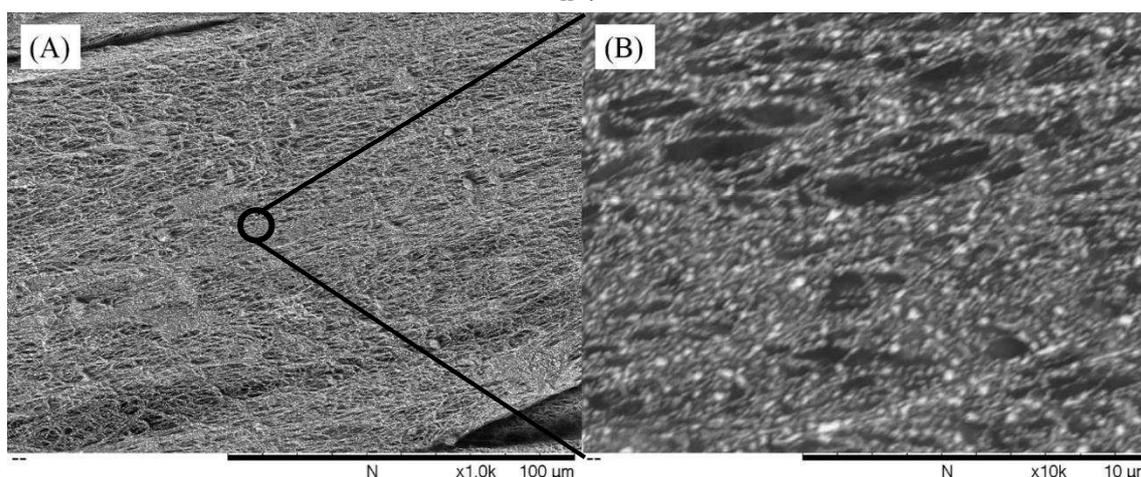


4.1.5. SISTEMA PMMA/EHEC

A **EHEC** forma soluções com tensão superficial muito altas, o que gera a necessidade de se aplicar tensões elétricas elevadas para promover a prospecção da solução durante a eletrofiação. Além disso, para produzir soluções com viscosidade desejada para o procedimento, altas concentrações do polímero são usadas, levando à formação de géis que dificultam ainda mais o processo. Contudo, recentemente, Wali et al. (2018) eletrofiaram **EHEC** usando **THF** para reduzir a pressão de vapor da mistura de solventes e arrastar polímero e água com maior facilidade. Porém, os autores relataram que melhores resultados foram obtidos da eletrofiação da blenda com poli(vinil álcool) (**PVA**). A eletrofiação da **EHEC** no sistema de solventes proposto por Wali et al. (2018) não funcionou ao ser testada durante o desenvolvimento do presente trabalho. Outra tentativa foi baseada no fato da **EHEC** formar complexos com surfactantes catiônicos como o **CTABr** (BU; KJØNIKSEN; NYSTRÖM, 2004; NAGARAJAN; DREW;

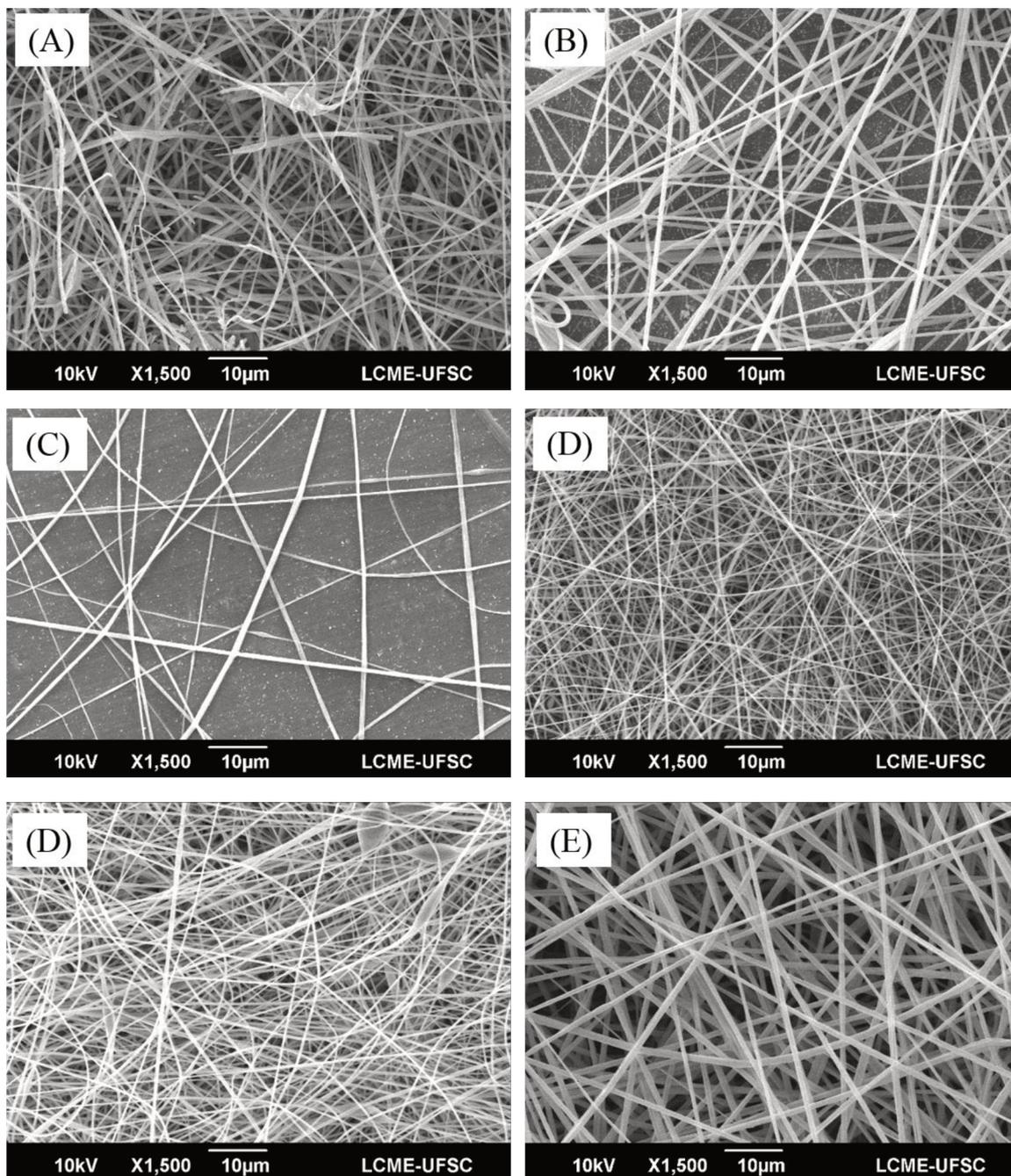
MELLO, 2007). Esses complexos podem auxiliar na eletrofição, pois permitem que menores concentrações de polímero sejam usadas para a produção de soluções viscosas ou para aumentar a fluidez das cadeias poliméricas ao aplicar-se um campo elétrico (NAGARAJAN; DREW; MELLO, 2007). A adição de **CTABr** acima da concentração micelar crítica (**cmc**) em soluções de **EHEC** resultou em soluções mais viscosas e visualmente mais viscoelásticas do que as soluções de **EHEC** sem surfactante. Contudo, a eletrofição do sistema **CTABr-EHEC** formou jatos muito instáveis e não foi possível observar a formação das fibras bem definidas (**Figura 35**).

Figura 35 - Micrografias de **SEM** do coletado da eletrofição de **CTABr/EHEC** magnificadas em 1000 vezes (A) e 10.000 vezes (B). nas condições: 15 cm de distância, voltagem de 20 kV e vazão de 0,25 mL h⁻¹.



As tensões aplicadas na eletrofição mudaram com a necessidade de cada polímero. Como era de se esperar, as soluções contendo maiores percentuais de **EHEC** (**Figura 36A-D**) necessitaram de maiores voltagens aplicadas no injetor devido ao efeito explicado anteriormente: o polímero promove um aumento na tensão superficial da solução, o que faz com que haja a necessidade de aumentar a tensão elétrica aplicada para iniciar a prospecção da solução ao coletor, como consequência dos efeitos descritos por Taylor (TAYLOR, 1969). Dessa forma, é de se esperar que para concentrações maiores de **EHEC**, nanofibras obtidas com maiores voltagens (**Figura 36B e 36D**) fiquem mais homogêneas e contínuas do que as obtidas por voltagens menores (**Figura 36A e 36C**) para as mesmas concentrações de **EHEC**.

Figura 36 - Micrografias de SEM das nanofibras de PMMA/EHEC nos percentuais de 5% (de PMMA) e 2,5% (de EHEC) (A e B), de 5% (de PMMA) e 2% (de EHEC) (C e D), de 10% (de PMMA) e 0,5% (de EHEC) (E) e 10% (de PMMA) e 1,5% (de EHEC) (F). As condições da eletrofição foram 13 cm de distância, vazão de 0,5 mL h⁻¹ e tensões aplicadas no injetor de 7 kV (A, C, E e F), 14 kV (B) e 12 kV (D).



As condições que levaram à formação de fibras contínuas, sem defeitos e secas foram as condições de 5% de PMMA e 2% de EHEC (nomeado de condição PE2) e 10% de PMMA e 1,5% de EHEC (condição PE4) (Tabela 6). Nessas condições, os diâmetros médios obtidos foram de 333 ± 110 nm para a PE2 e 986 ± 331 nm para a PE4. A condição em que foram usadas menores concentrações de massa polimérica resultou em menores

diâmetros (7% de massa total). Esperava-se que aumentando-se a voltagem para a solução **PE4** fosse possível diminuir os diâmetros das fibras, porém isso não foi possível devido à maior quantidade de **PMMA**: ao aumentar a tensão aplicada, o jato na ponta do injetor gerou a formação de multi-jatos, tornando o processo completamente instável. Exemplificando, as soluções de **PMMA** necessitam de tensão elétrica baixa enquanto que as soluções da **EHEC** necessitam de tensão elétrica alta. Quando os polímeros são misturados em solução, uma tensão elétrica intermediária pode ser aplicada com bons resultados.

Tabela 6 - Parâmetros para eletrofição do sistema **PMMA** e **PMMA/EHEC** e morfologias obtidas. σ é a variação em relação ao diâmetro médio obtido. A distância do injetor ao coletor foi de 13 cm.

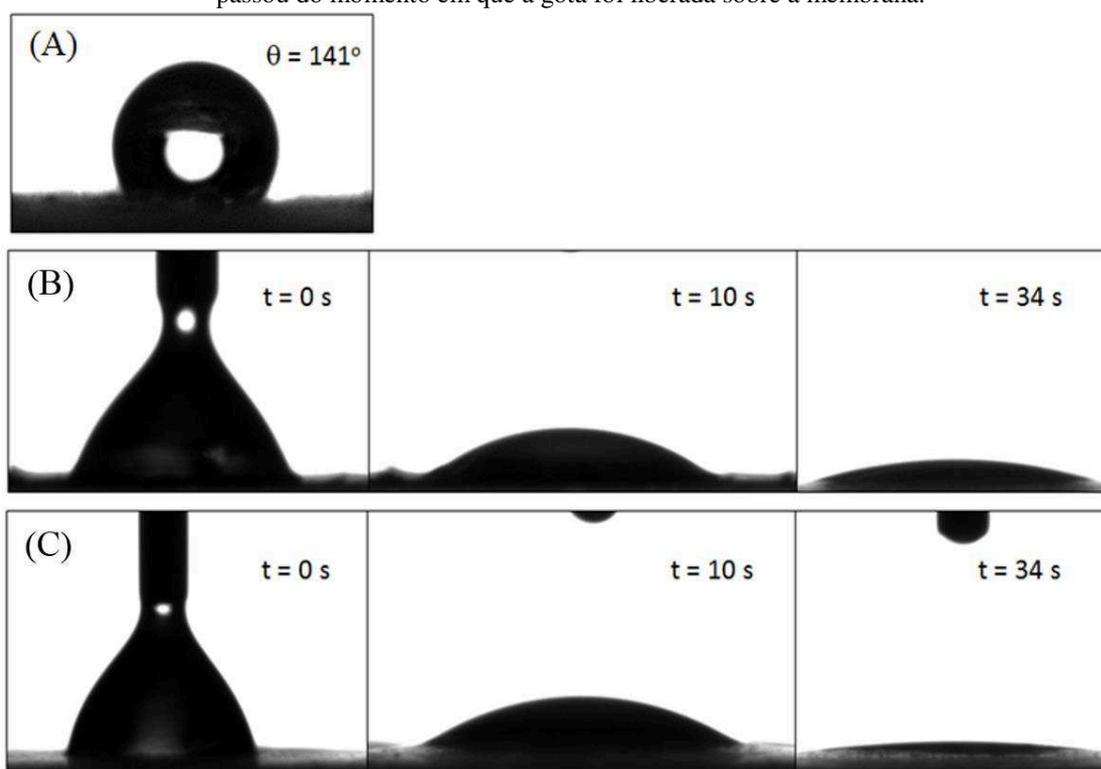
Condição	cPMMA (% wt/wt)	cEHEC (% wt/wt)	Tensão (kv)	Vazão (ml h ⁻¹)	Diâmetro (nm)	σ (nm)	Morfologia
P1	5,0	0	7,0	0,5	-	-	contas e fibras
P2	8,0	0	7,0	0,5	213	58	contas e fibras
P3	10,0	0	7,0	0,5	585	110	contas e fibras
P4	12,0	0	7,0	0,5	764	123	fibras
P4	12,0	0	9,0	0,5	646	152	fibras
PE1	5,0	2,5	11,0	0,5	506	220	fibras defeituosas
PE1	5,0	2,5	14,0	0,5	689	230	fibras defeituosas
PE2	5,0	2,0	7,0	0,5	923	240	fibras úmidas
PE2	5,0	2,0	12,0	0,5	333	110	fibras
PE3	10,0	0,5	7,0	0,5	374	85	contas e fibras
PE4	10,0	1,5	7,0	0,5	986	331	fibras

De forma análoga, a combinação dos polímeros pode levar a outra característica: o **PMMA** é um polímero extremamente hidrofóbico, enquanto que a **EHEC** é reportada como um polímero hidrofílico com grande capacidade de absorção de água (CARLSSON et al., 1986). Na **Figura 37** são mostradas as imagens das medidas de ângulo de contato para as nanofibras de **PMMA** (**Figura 37A**) e para as nanofibras da blenda **PMMA/EHEC** das soluções com maior (**PE1**, **Figura 37B**) e menor quantidade de **EHEC** (**PE3**, **Figura 37C**).

Os ângulos de contato para as amostras de **PMMA/EHEC** não puderam ser medidos devido à rápida absorção da gota de água pela superfície das fibras. É interessante notar que tanto as fibras com maior quantidade de **EHEC** como as que foram obtidas com menor quantidade de **EHEC** (apenas 0,5% em massa) foram suficientes para

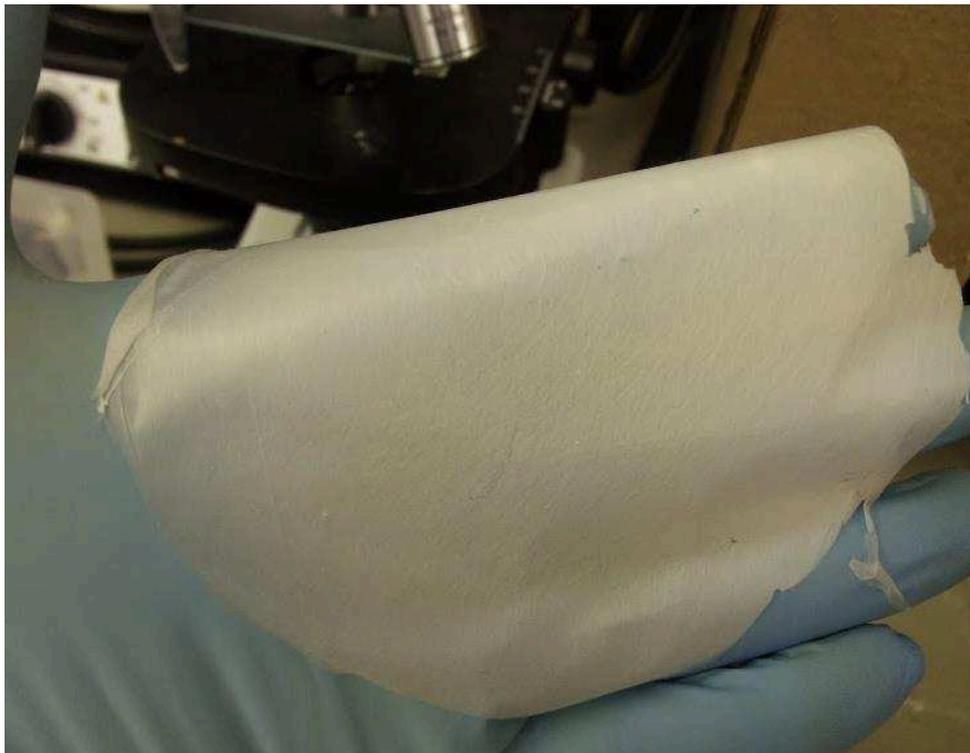
umentar a hidroflicidade das fibras. Isso pode indicar dois fatos: 1) que os polímeros emaranham-se suficientemente durante a eletrofiação (em **DMF**) para que as fibras formadas tenham uma boa distribuição de ambos os polímeros ao longo de sua extensão ou; 2) que a **EHEC**, durante a eletrofiação migra para a superfície do jato, consequentemente ocupando regiões superficiais nas fibras formadas. É importante ressaltar que apesar de hidroflicas, as fibras formadas pela blenda **PMMA/EHEC** não foram solúveis quando imersas em água.

Figura 37 - Imagens das medidas de ângulo de contato para as nanofibras de **PMMA** 12% (A), para as nanofibras da mistura **PMMA/EHEC** com menor quantidade de **EHEC** (B, 10% de **PMMA** e 0,5% de **EHEC**) e com maior quantidade de **EHEC** (C, 5% de **PMMA** e 2,5% de **EHEC**, na voltagem aplicada no injetor de 14 kV). As outras condições para a eletrofiação podem ser vistas na **Tabela 6**. t = tempo que passou do momento em que a gota foi liberada sobre a membrana.



As membranas obtidas das nanofibras de **PMMA/EHEC** também foram opacas, rígidas e embora mais consistentes que as de **PMMA**, também eram quebradiças (**Figura 38**).

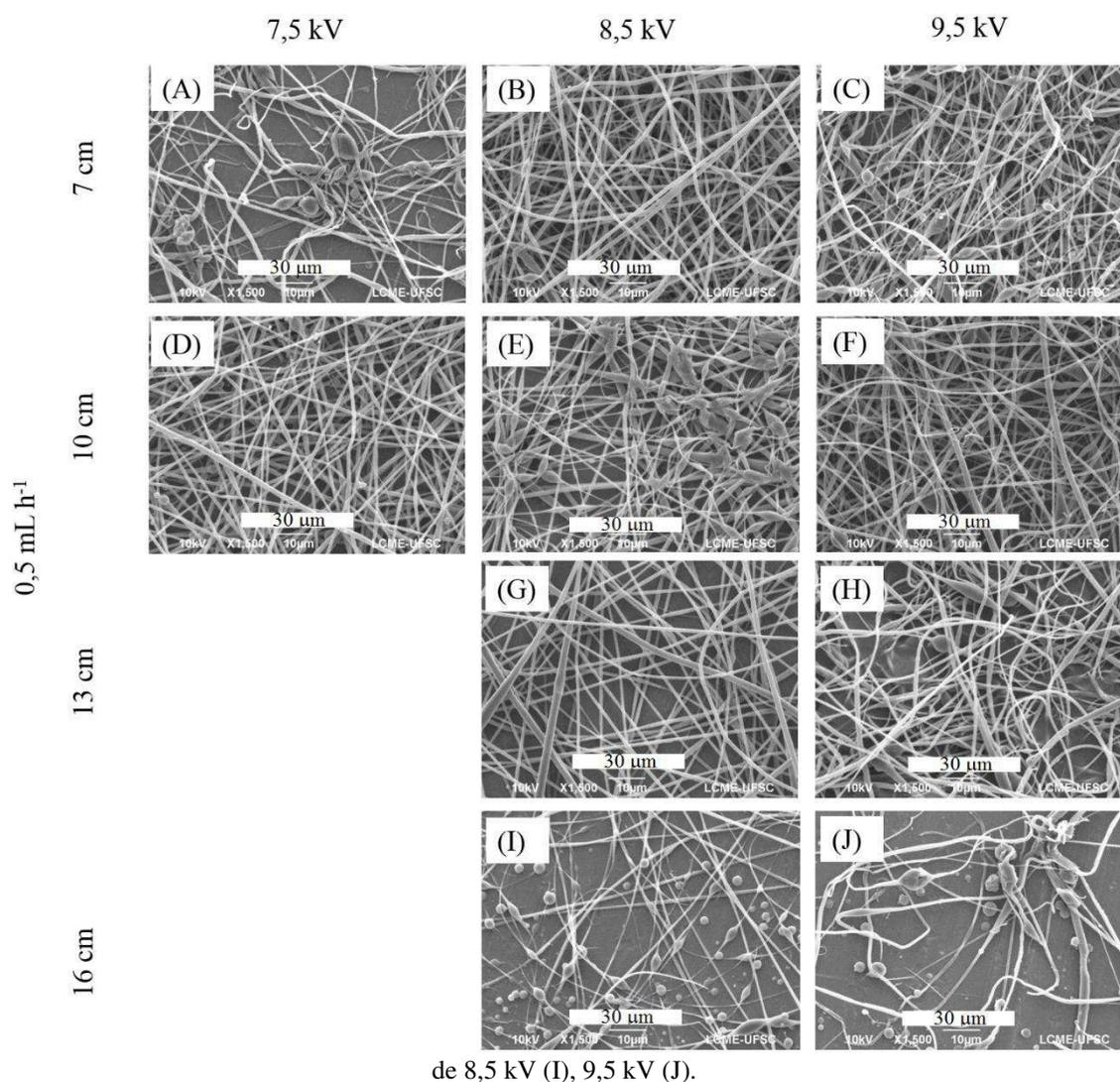
Figura 38 - Membrana de nanofibras eletrofiadas de **PMMA/EHEC** obtidas a partir da blenda de 5% de **PMMA** e 2% de **EHEC**. Nas condições de 13 cm de distância, tensão de 12 kV e vazão de 0,5 mL h⁻¹.



4.1.6. SISTEMA PCL/PLA

Na **Figura 39** são mostradas as micrografias de **SEM** para a eletrofiação da blenda **PCL/PLA**. Por se tratar de um sistema com solventes voláteis (metanol e clorofórmio), em distâncias muito pequenas já foi possível obter fibras homogêneas, quando o campo elétrico aplicado foi o suficiente para o alongamento dos fios de forma eficiente (**Figura 39B**). Ao contrário dos sistemas em solução aquosa, para os solventes com constante dielétrica baixa o aumento na voltagem em distâncias menores (7 cm, por exemplo) não implica na coalescência das fibras, devido a não secagem no solvente. No caso desse sistema, o campo elétrico aplicado, ou melhor, a força do campo elétrico aplicado, foi mais determinante na morfologia das fibras. Para a distância de 16 cm, por exemplo (**Figura 39I-J**) ocorreu a formação de contas e muitas fibras fundiram formando filmes com raras fibras em sua superfície. Isso ocorre porque o aumento da distância do injetor carregado e do coletor aterrado torna a força do campo elétrico aplicado na solução menor, fazendo com que o jato na eletrofiação não se alongue de modo adequado.

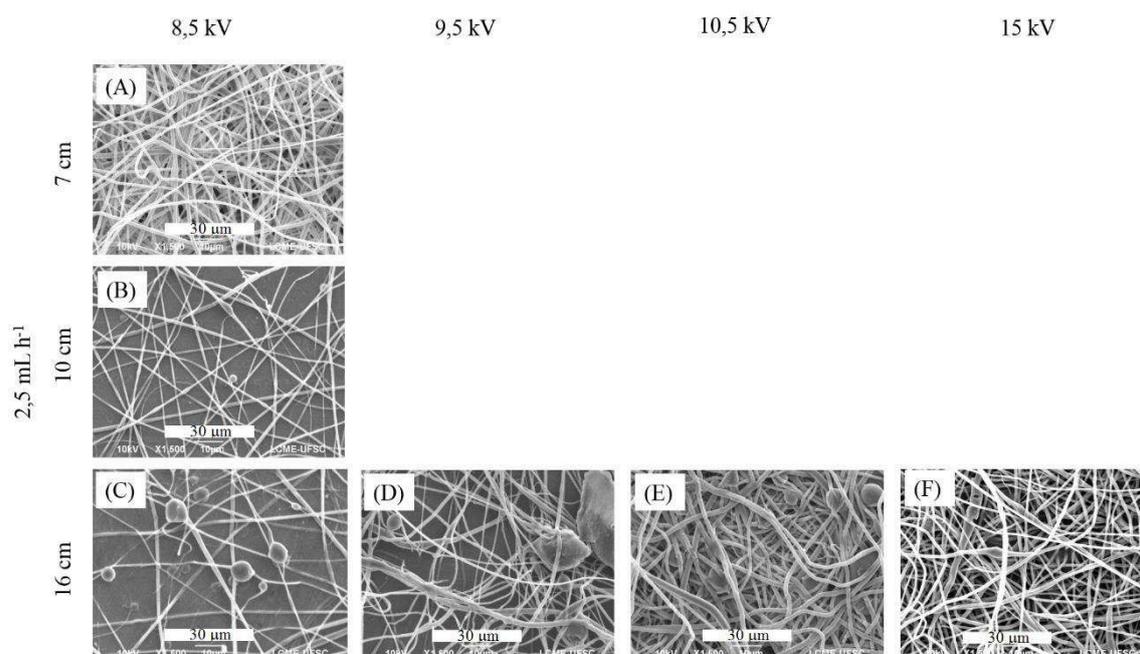
Figura 39 - Micrografias de **SEM** para as nanofibras obtidas da blenda **PCL/PLA** para a vazão de $0,5 \text{ mL h}^{-1}$ nas distâncias de 7 cm com voltagens aplicadas no injetor de 7,5 kV (A), 8,5 kV (B) e 9,5 kV (C); de 10 cm com voltagens aplicadas no injetor de 7,5 kV (D), 8,5 kV (E) e 9,5 kV (F); de 13 cm com voltagens aplicadas no injetor de 8,5 kV (G) e 9,5 kV (H) e; de 16 cm com voltagens aplicadas no injetor



A eletrofiação tem como uma das maiores limitações para uso industrial a baixa produção da técnica. Como o metanol e o clorofórmio são solventes com pressão de vapor altas (103 mm Hg e 169 mm Hg, respectivamente) (SMALLWOOD, 1996), as elevadas taxas de evaporação dos solventes podem favorecer o uso de vazões da bomba mais altas, permitindo maior produção de material. Concomitantemente com o aumento da vazão da bomba, as voltagens aplicadas devem ser aumentadas, devido ao fato de ter mais solução disponível para a eletrofiação e um campo elétrico mais forte favorece que a taxa de prospecção da solução ao coletor seja proporcional à vazão. Na **Figura 40** são mostradas as micrografias de **SEM** para a eletrofiação do **PCL/PLA** com vazão de $2,5 \text{ mL h}^{-1}$. Já

para a distância de 7 cm foi possível obter fibras secas mesmo com vazão tão alta (**Figura 40A**), porém com aumento da tensão aplicada no injetor e, conseqüente, aumento da força do campo elétrico, o excesso de solução chegando rapidamente ao coletor fez com que voltagens maiores não fossem possíveis de serem usadas por não formarem um coletado seco. Entretanto, para a distância de 16 cm (**Figura 40C-F**), aplicando-se tensões no injetor mais altas (**Figura 40E-F**) as fibras formadas foram ficando mais alongadas, diminuindo a concentração de contos (**Figura 40C-D**).

Figura 40 - Micrografias de SEM para as nanofibras obtidas da blenda **PCL/PLA** para a vazão de 2,5 mL h⁻¹ nas distâncias de 7 cm com voltagem aplicada no injetor de 8,5 kV (A); de 10 cm com voltagem aplicada no injetor de 7,5 kV (B) e; de 16 cm com voltagens aplicadas no injetor de 8,5 kV (C), 9,5 kV (D), 10,5 kV (E), 15 kV (F).



As blendas de **PCL** e **PLA** não são miscíveis. A eletrofiação do sistema é reportado na literatura gerando nanofibras com domínios que são observados devido a defeitos nas fibras, como espaços vazios alongados após processo de lavagem de um dos polímeros (FINOTTI et al., 2017; ZHANG; ZHAI; TURNG, 2018). Não foram realizados procedimentos de lavagem neste trabalho.

Foi possível ainda constatar a formação de espaços vazios nas fibras de **PCL/PLA** (**Figura 41A**). Essas regiões estão presentes ao eletrofiar o **PLA** em 15% na mesma proporção de solventes da mistura (**Figura 41B**). Essas regiões são descritas na literatura (ZHAO et al., 2015) como regiões de acúmulos de gotas de vapor d'água que, ao sofrer alongamento devido à aplicação da **DDP**, alongam-se em ranhuras longitudinais nas fibras. Essas ranhuras não foram tão homogêneas nas fibras de **PCL/PLA** e **PCL** no caso

estudado, porque a presença do metanol diminui as regiões de predominância do vapor d'água, devido à interação das moléculas do álcool com as moléculas de água. A eletrofição de **PCL** na condição de até 15% de concentração não levou à formação de fibras (**Figura 41C**) devido ao não emaranhamento suficiente das cadeias poliméricas.

As fibras obtidas para a vazão de 2,5 mL h⁻¹ resultaram em maiores diâmetros médios (**Tabela 7**), o que é esperado já que com maior disponibilidade de solução, mais polímero é prospectado para o coletor, formando as fibras maiores. Mesmo assim, é interessante ter um sistema em que é possível obter fibras através de maiores vazões, já que isso pode implicar um aumento da aplicabilidade da técnica para meios industriais. Macroscopicamente, as membranas formadas por **PCL/PLA** (**Figura 42A**) foram opacas, flexíveis e menos quebradiças que as membranas obtidas só por **PLA** (**Figura 42B**).

Tabela 7 - Parâmetros para eletrofição do sistema **PCL/PLA** e morfologias obtidas. σ é a variação em relação ao diâmetro médio obtido.

Composição	Distância (cm)	Vazão (mL h ⁻¹)	Tensão (kV)	Diâmetro médio (nm)	σ (nm)	Morfologia
PCL/PLA	7,0	0,50	7,5	705	318	Fibras e muitas contas
PCL/PLA	7,0	0,50	8,5	911	291	Fibras e raras contas
PCL/PLA	7,0	0,50	9,5	733	330	Fibras e muitas contas
PCL/PLA	7,0	2,50	9,5	880	355	Fibras
PCL/PLA	10,0	0,50	7,5	931	308	Fibras e raras contas
PCL/PLA	10,0	0,50	8,5	760	373	Fibras e muitas contas
PCL/PLA	10,0	0,50	9,5	781	311	Fibras e raras contas
PCL/PLA	10,0	0,25	7,5	759	269	Fibras e raras contas
PCL/PLA	13,0	0,50	8,5	874	205	Fibras
PCL/PLA	13,0	0,50	9,5	750	326	Fibras e muitas contas
PCL/PLA	16,0	0,50	8,5	668	258	Fibras e muitas contas
PCL/PLA	16,0	2,50	9,5	776	333	Fibras e muitas contas
PCL/PLA	16,0	2,50	8,5	1004	423	Fibras e muitas contas
PCL/PLA	16,0	2,50	10,0	863	346	Fibras e muitas contas
PCL/PLA	16,0	2,50	15,0	912	336	Fibras e raras contas

Figura 41 - Micrografias de SEM para as nanofibras obtidas para a blenda PCL/PLA mostrando os espaços causados pelo vapor d'água para as condições de eletrofição de 10 cm de distância, 0,25 mL h⁻¹ e 7,5 kV (A); para as nanofibras obtidas de PLA (15%) mostrando os mesmos espaços causados pelo vapor d'água para as condições de eletrofição de 13 cm distância, 0,5 mL h⁻¹ e 7,5 kV (B) e; para o coletado de PCL (15%) nas condições de eletrofição 13 cm de distância, 0,5 mL h⁻¹ e 7,5 kV (C). Todas as soluções foram feitas com clorofórmio/metanol (6,5:3,5 m/m).

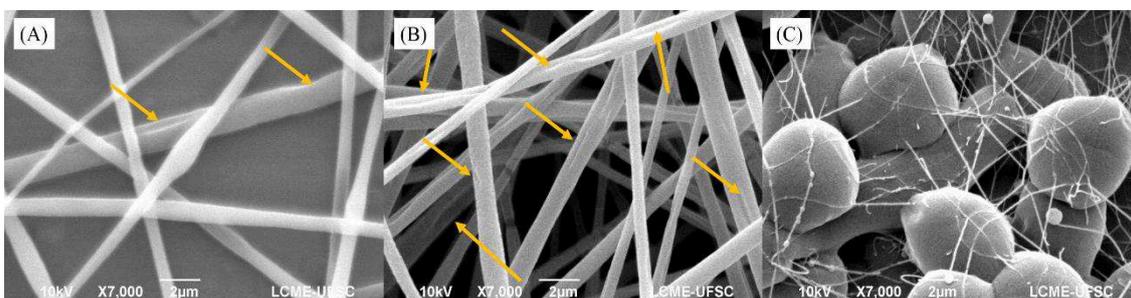
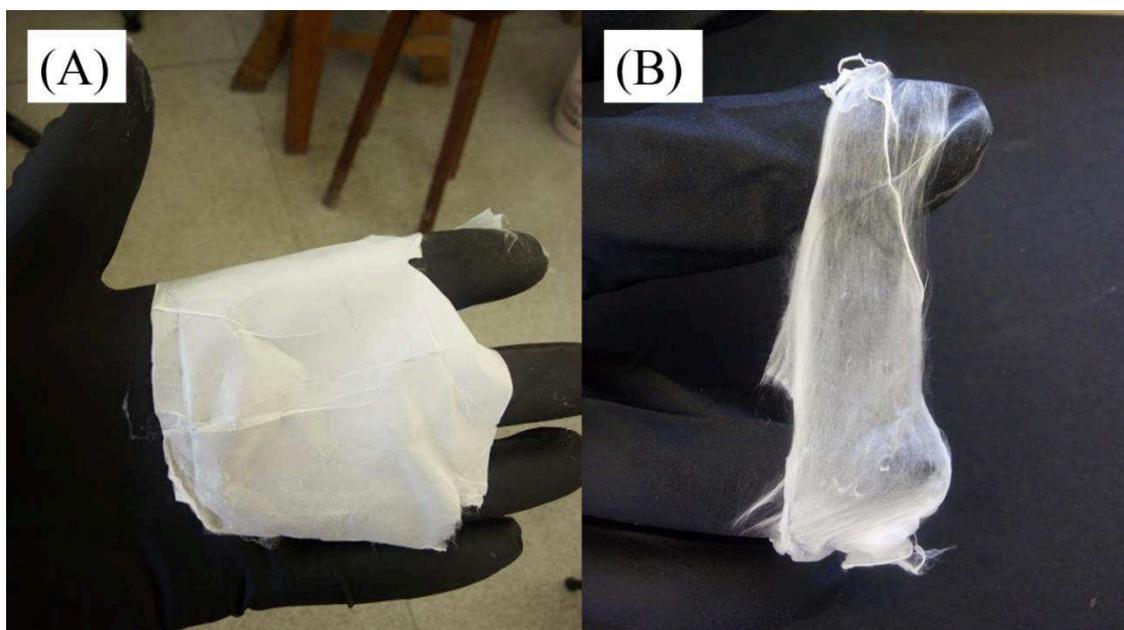


Figura 42 - Membranas obtidas das nanofibras de PCL/PLA (A) comparada a membrana obtida por PLA 15% (B) na mesma mistura de solventes clorofórmio/metanol (6,5:3,5) nos parâmetros: vazão de 0,5 mL h⁻¹, tensão aplicada no injetor de 8,5 kV e distância de 13 cm.



4.1.7. CONCLUSÕES PARCIAIS

As nanofibras foram obtidas a partir de todos os sistemas propostos. Alguns polímeros, como o SA e EHEC, foram eletrofiados com o auxílio de polímeros carregadores. A adição destes polímeros em seus respectivos sistemas (PEO/SA e PMMA/EHEC) levou a uma melhoria nas características morfológicas das nanofibras, inclusive obtendo-se menores diâmetros médios e extinção das contas. Cada membrana produzida apresentou características visuais (opacidade, rigidez, consistência) diferentes que podem influenciar em suas aplicações. Embora tenha sido possível observar que algumas membranas foram mais flexíveis que outras, ensaios mecânicos precisariam ser

feitos, como análises dinâmico-mecânicas (**DMA**) e ensaios de tensão. Apesar do sistema **PCL/PLA** formar blendas imiscíveis, a eletrofição dos dois polímeros levou à formação de nanofibras homogêneas e aparentemente as membranas formadas apresentaram características mecânicas melhores.

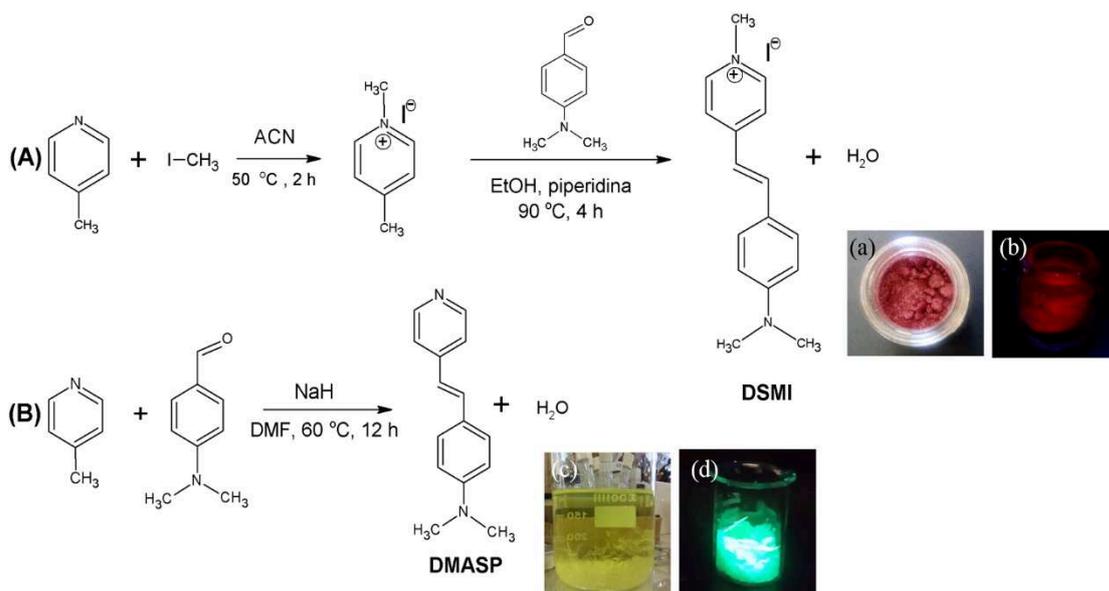
Com isso, iniciou-se a construção de membranas com propriedades ópticas por meio da adição da sonda fluorescente **DSMI** nas soluções poliméricas para realizar a co-eletrofição. Os resultados deste procedimento são apresentados e discutidos no capítulo 4.3 deste trabalho, porém, para um melhor entendimento do comportamento da sonda, são introduzidos no próximo capítulo, a síntese e o estudo do comportamento em solução da sonda e do seu precursor, a fim de comparar com resultados da literatura e para fazer algumas considerações sobre o sistema fluorescente escolhido.

4.2. SÍNTESE E ESTUDO EM SOLUÇÃO DA SONDA FLUORESCENTE DSMI E SEU PRECURSOR NÃO METILADO DMAPS

4.2.1. SÍNTESE

A sonda iodeto de 4-[4-(dimetilamino)estiril]-1-metilpiridínio (**DSMI**) foi sintetizada através da alquilação da γ -picolina com o iodeto de metila seguida pela condensação aldólica com o 4-(dimetilamino)benzaldeído em etanol na presença da piperidina (**Esquema 1A**). O produto da reação é um sólido magenta (**Esquema 1a**) com leve emissão de fluorescência ao ser exposto à luz no UV (365 nm) (**Esquema 1b**). Já o precursor não metilado 4-[4-(dimetilamino)-estiril] piridina (**DMASP**) foi sintetizado através da condensação aldólica da γ -picolina com 4-(dimetilamino)benzaldeído usando NaH como base (**Esquema 1B**). O produto da reação é um sólido laminar amarelo (**Esquema 1c**) com intensa fluorescência sob luz no UV (365 nm) (**Esquema 1d**). As caracterizações de ambos indicaram a formação dos produtos esperados e podem ser verificadas no **Apêndice A** deste trabalho.

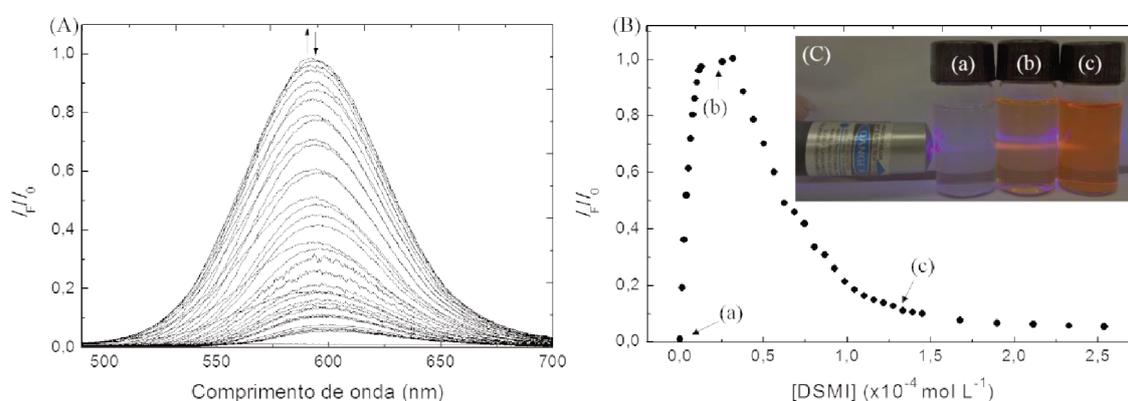
Esquema 1 - Síntese da sonda **DSMI** (A) e de seu precursor não metilado **DMASP** (B). Em (a), o sólido obtido para (A) sob luz ambiente e sob luz no UV (b, 365 nm). Em (c), o sólido obtido para (B) sob luz ambiente (c) e sob luz no UV (d, 365 nm).



4.2.2. ESTUDOS EM SOLUÇÃO

A molécula do **DSMI** é uma sonda fluorescente em solução. Usando o etanol anidro como solvente, foram feitas curvas de máximo de intensidade de fluorescência com a variação da concentração de **DSMI** (**Figura 43**). Este tipo de estudo é essencial para verificar a agregação das moléculas em solução. A partir de certa concentração de espécies, o efeito de auto-agregação tende a diminuir a relaxação radiativa, além de promover efeitos de auto-absorção e do filtro interno (SCHULMAN, 1977). Portanto, para otimizar o uso da sonda em solução e para poder viabilizar as medições de rendimento quântico absoluto, curvas de intensidade de emissão *versus* concentração são necessárias.

Figura 43 - Espectro de emissão de fluorescência ($\lambda_{ex} = 480$ nm) com aumento de concentração de **DSMI** em etanol seco (A), curva de intensidade de fluorescência *versus* concentração de **DSMI** (B) e fotografia das soluções em etanol seco da **DSMI** (C) nas concentrações de 1×10^{-8} mol L⁻¹ (a), $2,6 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ (b) e $1,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (c) sob luz ambiente com incidência de *laser* com $\lambda_{em} = 405$ nm.



O máximo de intensidade de emissão da fluorescência para a **DSMI** em etanol foi obtido entre as concentrações de $3,0 \times 10^{-5}$ e $4,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. A partir desta concentração, observou-se a supressão ocasionada pelos efeitos mencionados acima, principalmente pelo efeito do filtro interno. O fenômeno do filtro interno ocorre quando moléculas mais internas à solução absorvem radiação emitida pelas espécies mais externas, levando a diminuição da emissão fluorescente. Como pode ser observado na curva de intensidade de emissão em função da concentração e no feixe de *laser* incidente nos três pontos indicados na **Figura 43B-C**, em que é possível verificar que o feixe não penetra no interior da amostra (**Figura 43C**).

A partir dessa otimização, foram realizados o estudo de absorção e emissão da sonda em diferentes solventes para efeito de comparação com a sonda encapsulada nas nanofibras eletrofiadas. Os solventes usados foram: água; metanol; etanol; etileno glicol;

álcool isopropílico; acetofenona; álcool benzílico e dicloroetano (DCE). Os resultados de absorção e emissão de fluorescência são apresentados na **Figura 44**.

Através dos resultados, observou-se que o **DSMI** apresenta sutil solvatocromismo (**Figura 44A e 44C**) e fluorossolvatocromismo (**Figura 44B e 44 D**). Os menores comprimentos de onda máximos (λ_{\max}) obtidos para solventes mais polares (como água, metanol e etanol) indicam que a energia associada com a emissão de fluorescência é maior em comparação à obtida para solventes menos polares (como acetofenona e dicloroetano), devido à melhor habilidade do meio (mais polar) em estabilizar o estado fundamental em comparação com o estado excitado, o que aumenta o *gap* de energia entre o orbital de maior energia ocupado (HOMO) e o orbital de menor energia desocupado (LUMO). Em solventes mais polares, a intensidade de emissão é menor em contraste com a maior intensidade de emissão em solventes menos polares. Isto ocorre porque quando a **DSMI** interage com solventes mais apolares. A forma quinoidal é mais estabilizada do que a forma benzenoide no estado excitado. A forma quinoidal (**Figura 45**) é mais rígida, com menor grau de liberdade rotacional, o que significa o favorecimento dos processos de relaxação radiativa: aumento da intensidade de emissão de fluorescência (CAO et al., 1998).

Figura 44 - Espectros de absorção (A) e emissão de fluorescência da **DSMI** (B) em diferentes solventes e as respectivas soluções sob luz ambiente (C) e sob luz no UV (D, 365 nm). $[\text{DSMI}] = 2,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

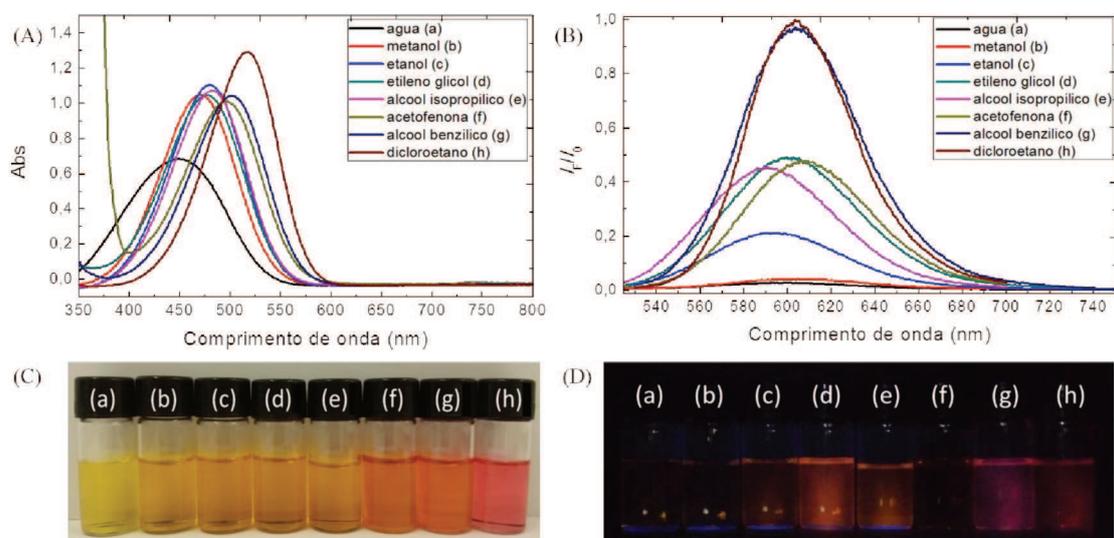
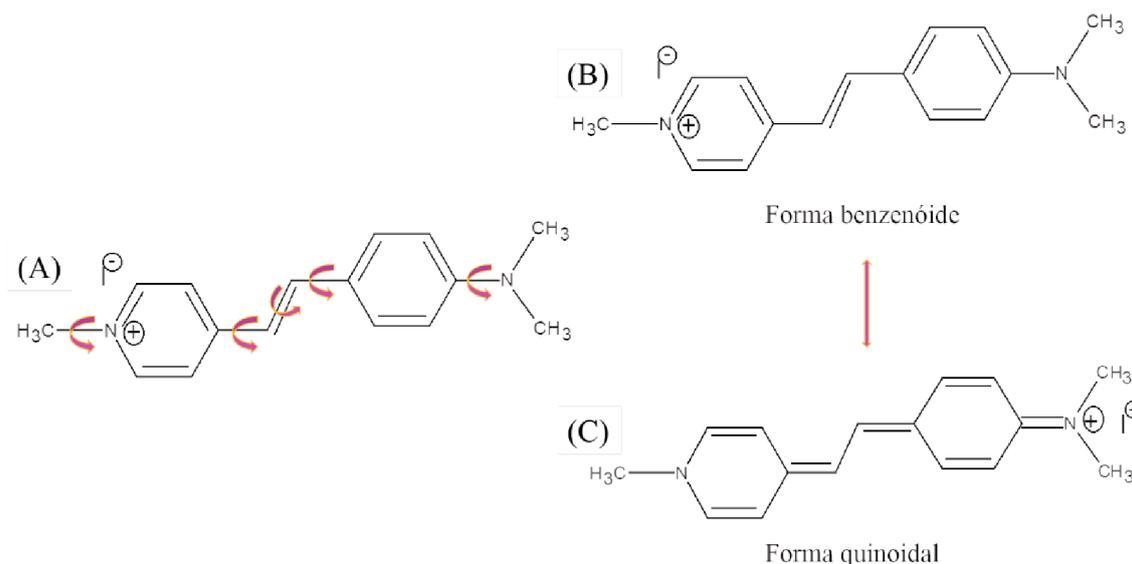


Figura 45 - Representação esquemática das rotações possíveis nas ligações da **DSMI** (A) e das representações das formas predominantes de ressonância, benzenóide (B) e quinoidal (C).



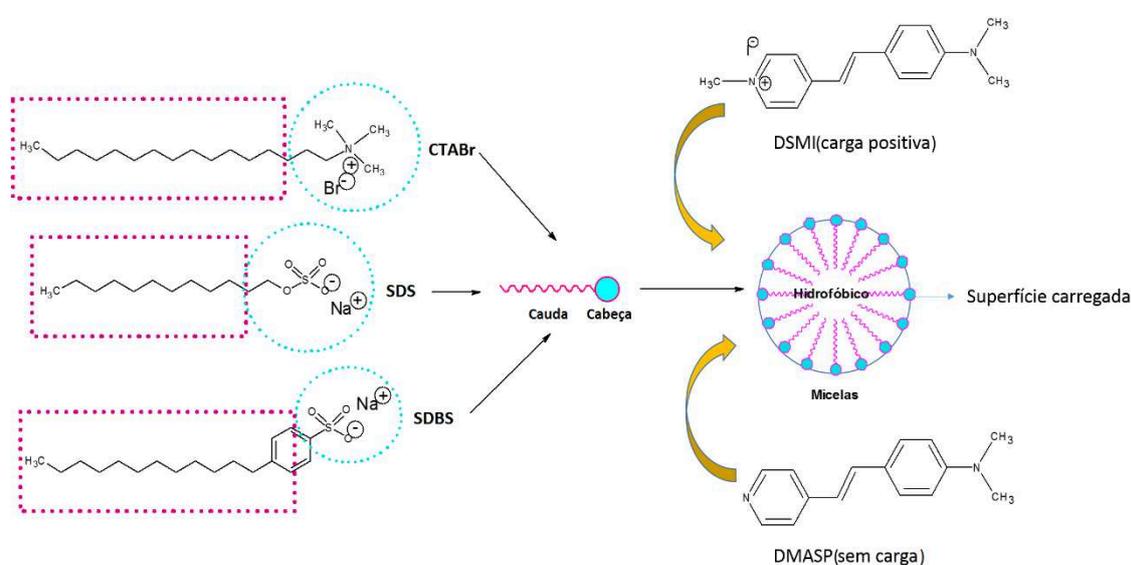
Dessa forma, foi observado que a sonda em dicloroetano apresentou emissão em $\lambda_{em} = 603$ nm, enquanto que para etanol ($\lambda_{em} = 594$ nm) e álcool isopropílico ($\lambda_{em} = 590$ nm) a emissão deslocou-se hipsocromicamente (em direção ao azul, para comprimentos de onda menores). São encontrados na literatura para a **DSMI** maiores rendimentos quânticos relativos para solventes menos polares (CAO et al., 1998), o que corrobora os resultados obtidos (maior intensidade de emissão para solventes apolares). O rendimento quântico é uma medida de eficiência de um fluoróforo e é definido como a razão de fótons emitidos por fótons absorvidos (CROSBY; DEMAS, 1971).

4.2.3. ESTUDO EM MEIO MICELAR

Devido à importância de espécies fluorescentes em atuarem como sondas para alguns tipos de análises e diagnósticos, estudam-se estratégias que buscam aumentar o rendimento quântico. No caso da sonda em específico, a interação com DNA e alguns tipos de proteínas (NIZOMOV et al., 2009; SUN et al., 2014) mostra-se promissora para a melhoria na detecção de sinalizadores que podem indicar alguns tipos de doenças. Como observado (**Figura 44a**), a **DSMI** não apresenta intensidade de emissão de fluorescência muito alta quando em solução aquosa. Dessa forma, alguns trabalhos usaram estratégias como a interação com a β -ciclodextrina (β -CD) (PARK; LEE; KIM, 2005; PARK; PARK, 1994) ou com cucurbit[6]uril (LI et al., 2012) para aumentar o rendimento quântico da **DSMI** em solução aquosa. No caso deste trabalho, antes de analisar o

comportamento ao encapsulá-la em meio sólido, estudou-se a interação de **DSMI** e **DMA SP** com surfactantes. Os surfactantes representam uma classe de moléculas interessantes para a eletrofiação devido à possibilidade de diminuir a tensão superficial das soluções, além de possibilitarem uma melhoria na interação entre espécies com baixa interação (por exemplo, polímero-polímero, polímero-solventes, polímero-solvente-aditivos) (NAGARAJAN; DREW; MELLO, 2007). Os surfactantes aniônicos *n*-dodecilsulfato de sódio (**SDS**); *n*-dodecilbenzenossulfonato de sódio (**SDBS**) e brometo de cetiltrimetilamônio (**CTABr**) (**Figura 46**) foram usados por representarem a maior classe de tensoativos usados na indústria para diversos produtos.

Figura 46: Representação esquemática dos surfactantes **CTABr**, **SDS** e **SDBS** como unidades monoméricas anfifílicas (cabeça polar e cauda apolar) formando as estruturas denominadas micelas.



Quando foram feitas adições de concentrações de surfactantes em solução com concentração constante de **DSMI** ($2,6 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹), pôde-se observar um elevado aumento na emissão de fluorescência no caso do **SDS** (**Figura 47A-B**) e **SDBS** (**Figura 47C-D**), enquanto que para o surfactante **CTABr** não foi observada variação significativa (**Figura 47E-F**).

O aumento da emissão de fluorescência ocorre devido à interação dos monômeros de surfactante com a sonda fluorescente, promovendo um efeito de enrijecimento na estrutura da **DSMI**. Isto porque, em solução aquosa, os monômeros de surfactantes migram para a superfície (interface água-ar) de modo que a cauda fique voltada para o meio apolar (ar), enquanto que a cabeça (polar) fica em contato com a água, o que causa a diminuição da tensão superficial. Essa configuração é mantida até a saturação da

superfície, a partir da qual, os monômeros de surfactante se autoagregam formando as micelas. A concentração na qual isso ocorre é denominada concentração micelar crítica (**cmc**). As micelas podem funcionar como agentes encapsulantes do **DSMI** e do **DMA SP**, aumentando o rendimento quântico das espécies em água. Durante o processo de formação das micelas do agente tensoativo, a adsorção das moléculas pelos monômeros do surfactante diminui os graus de liberdade pelos quais as moléculas dos fluoróforos podem sofrer rotação no estado excitado. Essa interação sonda-surfactante promove um aumento linear intenso na emissão de fluorescência até atingir um máximo (**Figura 47B e 47D**) no qual ocorre um platô e a emissão praticamente não se modifica com a variação de surfactante. Este máximo corresponde à região onde os monômeros do tensoativo saturam a superfície líquido-ar e iniciam a formação das micelas. A intersecção das duas regiões das curvas (**Figura 47B e 47D**) corresponde à **cmc** para cada surfactante. Os valores obtidos dessa forma são muito próximos aos encontrados na literatura (MUKERJEE; MYSELS, 1971) e ao que foi obtido pela técnica de condutimetria específica (**Tabela 8**), das quais as curvas podem ser verificadas no **Apêndice A** deste trabalho (**Figura S13**).

A resposta à micelização só pôde ser observada para os surfactantes aniônicos, enquanto que não foi possível a identificação de regiões específicas no comportamento fluorescente referente ao surfactante catiônico **CTABr** (**Figura 47E-F**). Este fato é devido à interação coulombiana entre as cargas dos monômeros de surfactantes e da sonda. Como o **DSMI** em pH neutro tem carga positiva, a interação com grupos aniônicos é favorável, o que se torna dificultado pela repulsão eletrostática entre a sonda e monômeros do surfactante catiônico. Isto é visível ao observar a coloração das soluções, as soluções de **SDS** e **SDBS** são alaranjadas, enquanto que a cor da solução de **CTABr** é semelhante à da sonda em solução aquosa (**Figura 47G**). Um efeito análogo é observado para a fluorescência (**Figura 47H**): o discreto aumento de intensidade de emissão para a solução da sonda em **CTABr** é devido ao aumento da viscosidade da solução com a adição do surfactante.

Para o precursor não metilado **DMA SP**, os testes com surfactantes foram mais interessantes. Foi possível observar a **cmc** para ambos os surfactantes e também notou-se que a variação de surfactante aniônico/catiônico levou a grandes deslocamentos de λ_{\max} de absorção e de emissão característicos (**Figura 48**).

Figura 47 - Espectros de adição de concentração de surfactante em **DSMI** e curvas de intensidade da sonda *versus* concentração de surfactante para **SDS** (A e B), **SDBS** (C e D) e **CTABr** (E e F). E foto dos frascos contendo **DSMI** em água, em solução aquosa de **CTABr** ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), em solução aquosa de **SDS** ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) e em solução aquosa de **SDBS** ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) sob luz ambiente (G) e luz no UV (H, 365 nm). $[\text{DSMI}] = 2,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $\lambda_{\text{ex}} = 448 \text{ nm}$ (água), $\lambda_{\text{ex}} = 482 \text{ nm}$ e 483 nm (**SDS** e **SDBS**) e $\lambda_{\text{ex}} = 456 \text{ nm}$ (**CTABr**) $V = 700 \text{ V}$ e *slit* de emissão e excitação de 5 nm .

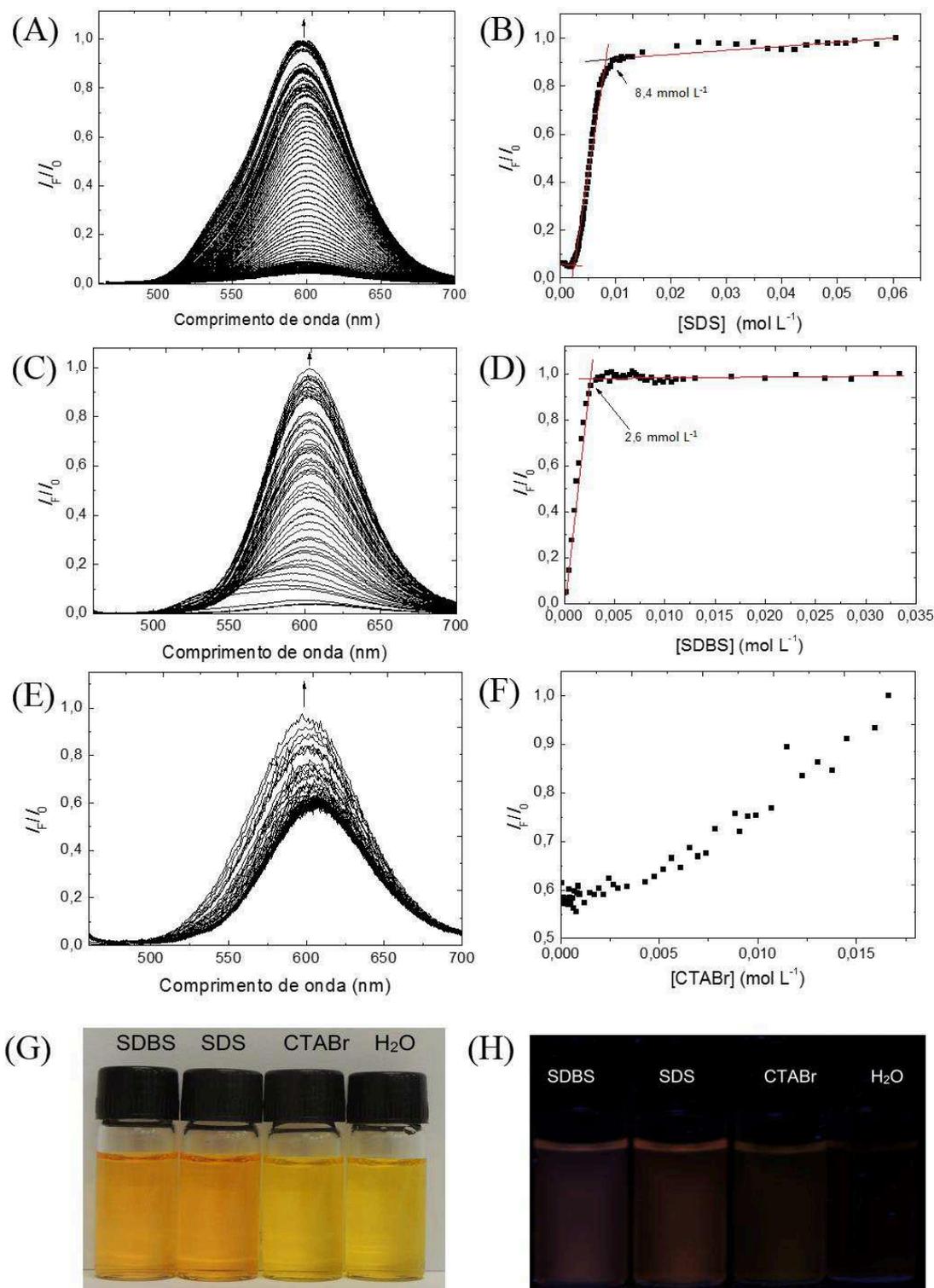


Figura 48 - Espectros de adição de concentração de surfactante em **DMASP** e curvas de intensidade da sonda *versus* concentração de surfactante para **SDS** (A e B), **SDBS** (C e D) e **CTABr** (E e F). E foto dos frascos contendo **DMASP** em água, em solução aquosa de **CTABr** ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), em solução aquosa de **SDS** ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) e em solução aquosa de **SDBS** ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) sob luz ambiente (G) e luz no UV (H, 365 nm). $[\text{DMASP}] = 2,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$ (água), $\lambda_{\text{ex}} = 476 \text{ nm}$ (**SDS** e **SDBS**) e $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$ (**CTABr**) $V = 700 \text{ V}$ e *slit* de emissão e excitação de 5 nm.

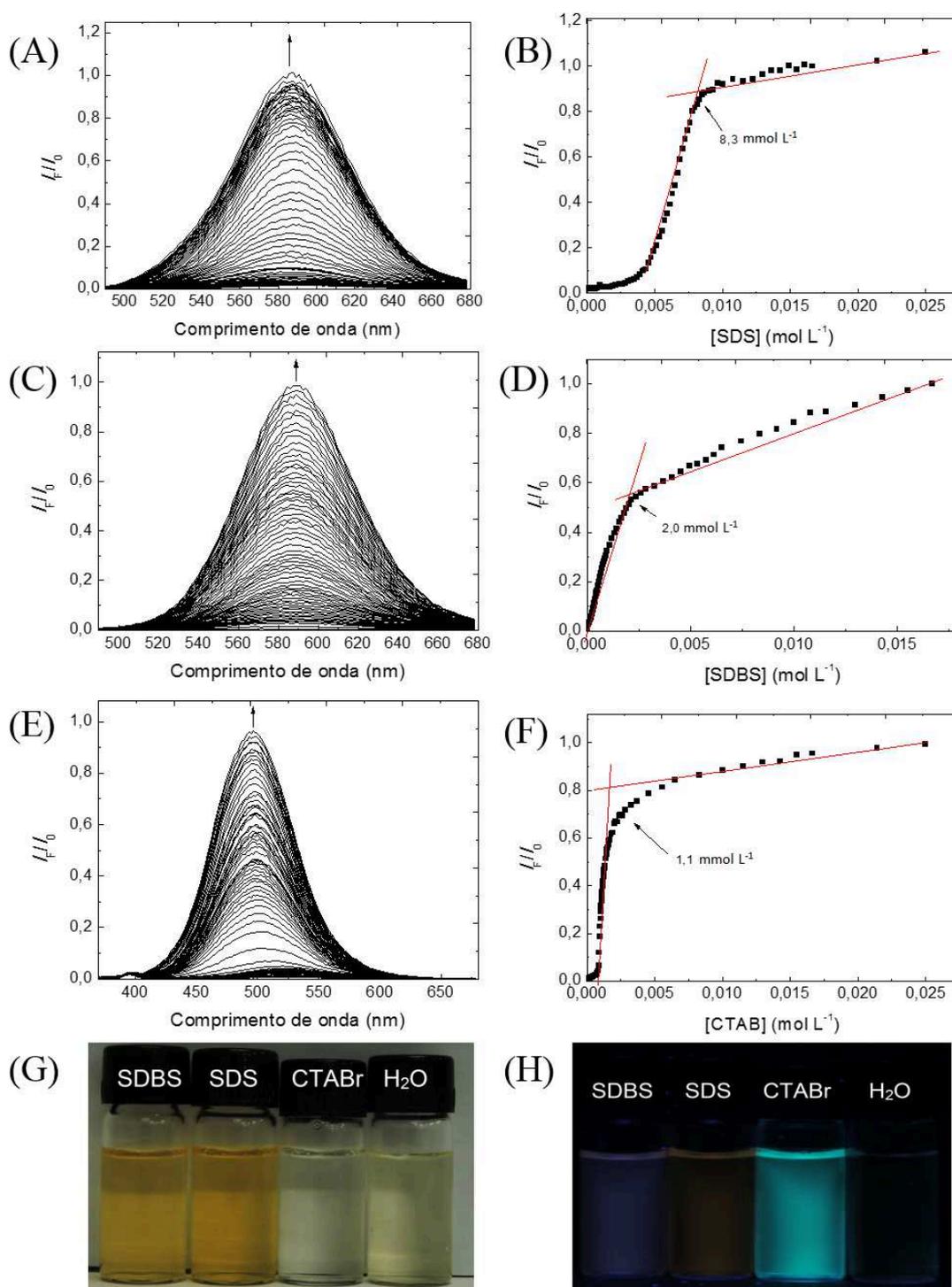


Tabela 8 - Valores de **cmc** obtidos usando a sonda **DSMI**, o precursor **DMASP**, condutimetria específica, comprimentos de onda de excitação (λ_{ex}) e emissão (λ_{em}) e os rendimentos quânticos absolutos encontrados.

Sonda	Solução	cmc (mmol L ⁻¹)	cmc por condutimetria (mmol L ⁻¹)	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	ϕ absoluto (%)
DSMI	H ₂ O	-	-	448	596	0,8±0,6
DSMI	SDS	8,4	8,4	482	597	4,8±0,7
DSMI	SDBS	2,6	2,6	483	604	7,0±0,6
DSMI	CTABr	-	1,2	456	596	3,9±0,5
DMASP	H ₂ O*	-	-	350	519	-
DMASP	SDS	8,3	-	476	586	3,3±0,7
DMASP	SDBS	2,0	-	476	588	5,9±1,4
DMASP	CTABr*	1,1	-	370	496	-

*não foram realizadas determinações de rendimento quântico por limitação do equipamento.

O λ_{abs} para o **DMASP** em solução aquosa foi de 350 nm, já para as soluções dos surfactantes aniônicos (**SDS** e **SDBS**), notou-se um deslocamento batocrômico pronunciado (para o vermelho, comprimento de ondas maiores) $\lambda_{abs} = 476$ nm enquanto que para o tensoativo catiônico (**CTABr**) o λ_{abs} foi de 370 nm. A emissão da espécie também foi diferente, deslocou-se de $\lambda_{em} = 519$ nm (água) para $\lambda_{em} = 496$ nm em **CTABr**, $\lambda_{em} = 588$ nm em **SDBS** e $\lambda_{em} = 586$ nm em **SDS** (**Tabela 8**).

Os deslocamentos dos comprimentos de onda de absorção e emissão para o **DMASP** ao variar o tipo de tensoativo em solução são ocasionados pela região em que a molécula é encapsulada no meio micelar. Quando a molécula encontra-se interna às regiões interfaciais mais hidrofóbicas (mais internas às micelas) observa-se um deslocamento mais batocrômico em relação ao comprimento de onda de emissão em água, porque essas regiões são mais hidrofóbicas. Pode-se dizer, dessa forma, que as moléculas de **DMASP** estão mais internas às micelas de **SDBS** do que às micelas do **CTABr**. O efeito é basicamente o mesmo para o **DSMI**, só que o deslocamento no λ_{em} não é tão pronunciado como o deslocamento no λ_{ex} porque a sonda está eletronicamente mais estável do que o seu precursor. O aumento na intensidade de emissão de fluorescência para o precursor na presença dos surfactantes é ocasionado pelo mesmo motivo do que foi observado para a sonda: a rigidez na interface mais próxima às micelas e aos monômeros de surfactante fazem com que a molécula tenha menos liberdade rotacional. Os rendimentos quânticos absolutos para todas as soluções do precursor não foram medidos devido a algumas limitações do equipamento, entretanto, ao observar os valores encontrados para a sonda (**Tabela 8**), constata-se que o rendimento quântico é maior para as soluções dos surfactantes do que para as soluções da **DSMI** em meio aquoso. O

aumento verificado para as soluções de **CTABr** foi ocasionado pelo efeito de viscosidade promovido pela presença de micelas. Mas o aumento mais pronunciado observado para o **SDBS** em comparação ao **SDS** é devido à maior hidrofobicidade do surfactante em conjunto com a maior interação na interface do **DSMI** devido à atração das cargas das suas espécies. O efeito também é identificado pelo **DMASP**: o **SDS** não possui efeito hidrofóbico tão pronunciado como o **SDBS**, o que pode ser evidenciado pelo valor de **cmc** em conjunto com o menor rendimento quântico do **DMASP** em soluções de **SDS** em comparação com **SDBS**. Resultados análogos foram obtidos por Sahoo et al. (2009) em estudo de micelas reversas para sonda iodeto de 2-(4-(dimetilamino)estiril)-1-metilpiridínio (SAHOO; CHAKRAVORTI, 2009).

4.2.4. CONCLUSÕES PARCIAIS

As sínteses da sonda e do precursor resultaram nos produtos desejados com rendimento razoável. Os produtos apresentaram emissão de fluorescência e em solução o **DSMI** mostrou-se fluorossolvatocrômico e solvatocrômico: os comprimentos de onda de emissão e absorção, respectivamente, deslocaram-se ao mudar o solvente da solução. Ainda, determinou-se que as soluções de **DSMI** em etanol têm limite de emissão de fluorescência nas concentrações de $3,0 \times 10^{-5}$ a $4,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ da sonda, resultado de fenômenos de auto-agregação, auto-absorção e efeitos do filtro interno.

Foi possível obter respostas à micelização de surfactantes aniônicos através da **DSMI** e a de surfactantes aniônicos e catiônicos através do **DMASP** por medidas de fluorescência. Constatou-se que ao aproximar-se de ambientes mais internos e hidrofóbicos das micelas, as moléculas das duas espécies ficam mais rígidas estruturalmente, fazendo com que a relaxação radiativa seja favorecida, o que pode ser verificado com o aumento na intensidade de emissão e dos rendimentos quânticos absolutos medidos para o **DSMI**.

Devido ao limite de intensidade ocasionado por fenômenos de supressão, a adição da sonda a suportes sólidos pode resultar em maiores rendimentos quânticos. Dessa forma, no próximo capítulo será discutido o efeito da adição da sonda (**DSMI**) na eletrofiação dos sistemas discutidos no capítulo 4.1 e sobre as propriedades ópticas desses materiais.

4.3. PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS FLUORESCENTES A PARTIR DA CO-ELETROFIAÇÃO: UM ESTUDO DA MISTURA FÍSICA COM CORANTES.

4.3.1. ELETROFIAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE PEO/SA/DSMI

A co-eletrofiação com a sonda **DSMI** foi realizada para os sistemas: (a) hidrofílico e hidrossolúvel **PEO/SA**; (b) hidrofílico e não-hidrossolúvel **CA** e; (c) hidrofóbico **PCL/PLA**.

Como foi discutido anteriormente, devido aos valores de pK_a dos ácidos que compõem o alginato, os grupos **COOH** estão desprotonados em solução para a eletrofiação de **PEO/SA**. Por sua vez, a sonda **DSMI** apresenta pK_a de 2,60, estando carregada positivamente. Com a adição da **DSMI** às soluções de **PEO/SA**, a forte interação eletrostática entre os grupos carregados negativamente do **SA** com as moléculas da sonda carregadas positivamente causa um aumento da viscosidade do sistema fazendo com que a voltagem aplicada no injetor deva ser maior para suprir este aumento (de viscosidade). Isso ocorre porque a repulsão eletrostática entre as cadeias do **SA** diminui devido aos efeitos de neutralização de cargas do **DSMI**, restringindo o movimento das cadeias poliméricas. Dessa forma, para o sistema **PEO/SA/DSMI** a voltagem otimizada foi de 10 kV (**Figura 49A**). Esses fatores contribuem para um aumento na instabilidade do jato na eletrofiação, o que faz com que as fibras tornem-se mais dispersas e com maiores diâmetros (218 ± 51 nm), comparadas com aquelas sem a sonda (170 ± 43 nm) (**Tabela 9**).

Outro fator que evidenciou a interação **SA-DSMI** foi a imagem obtida por microscopia de fluorescência (**Figura 49B**) e microscopia confocal (**Figura 49C**), onde se observa maior emissão de fluorescência em regiões mais internas das fibras. Este resultado corrobora com a literatura, para um trabalho em que se relata que a mistura entre **PEO/SA** origina fibras com regiões em que o **PEO** encapsula o **SA** durante a eletrofiação (**Figura 49**) (MA et al., 2012).

Neste trabalho, a maior emissão de fluorescência para o **DSMI** em solução foi em dicloroetano (**DCE**) com $\lambda_{em} = 603$ nm ou nas micelas de surfactantes aniônicos. Quando incorporado nas fibras, entretanto, o **DSMI** apresentou um intenso aumento de emissão de fluorescência (**Figura 50**) em comparação com as soluções, havendo um deslocamento hipsocrômico para λ_{em} de 563 nm.

Este deslocamento, em conjunto com a coloração alaranjada da membrana de **PEO/SA/DSMI** (**Figura 50A-B**), provavelmente indica que a sonda encontra-se em um microambiente mais polar nas fibras, enquanto que o aumento na emissão de fluorescência pode ser atribuído novamente ao aumento na rigidez do sistema devido ao encapsulamento da sonda pelas nanofibras de **PEO/SA/DSMI**. Devido à interação **SA-DSMI** o aumento de emissão foi ainda mais intenso do que o observado quando a sonda está em meio micelar. Contudo, por se tratar de membranas solúveis em água, foi feita a tentativa de reticulação das fibras de **PEO/SA/DSMI**. O processo de reticulação pelo método do não solvente mostrou-se problemático por promover a lixiviação da sonda para a solução (**Figura 50B**). Como pode ser visto na **Figura 50C**, as nanofibras imersas em etanol têm supressão da fluorescência em curto período de tempo (tempo final (t_{∞}) = 5 min) devido à migração da sonda para o etanol.

Figura 49 - Esquema representando a eletrofição da mistura **PEO/SA/DSMI** em água, a micrografia de **SEM** das nanofibras (A), a micrografia de fluorescência sobreposta a micrografia de transmissão (B, imagem de fluorescência composta da emissão ao excitar a amostra com *lasers* no verde $\lambda_{ex} = 480$ e no azul $\lambda_{ex} = 515 - 560$ nm) e micrografia de fluorescência no modo confocal sobreposta a micrografia de transmissão (C, imagem de fluorescência composta da emissão ao excitar a amostra com *lasers* no azul $\lambda_{ex} = 488$ nm e no verde $\lambda_{ex} = 514$ nm). As colorações são escolhidas para aumentar o contraste nas imagens.

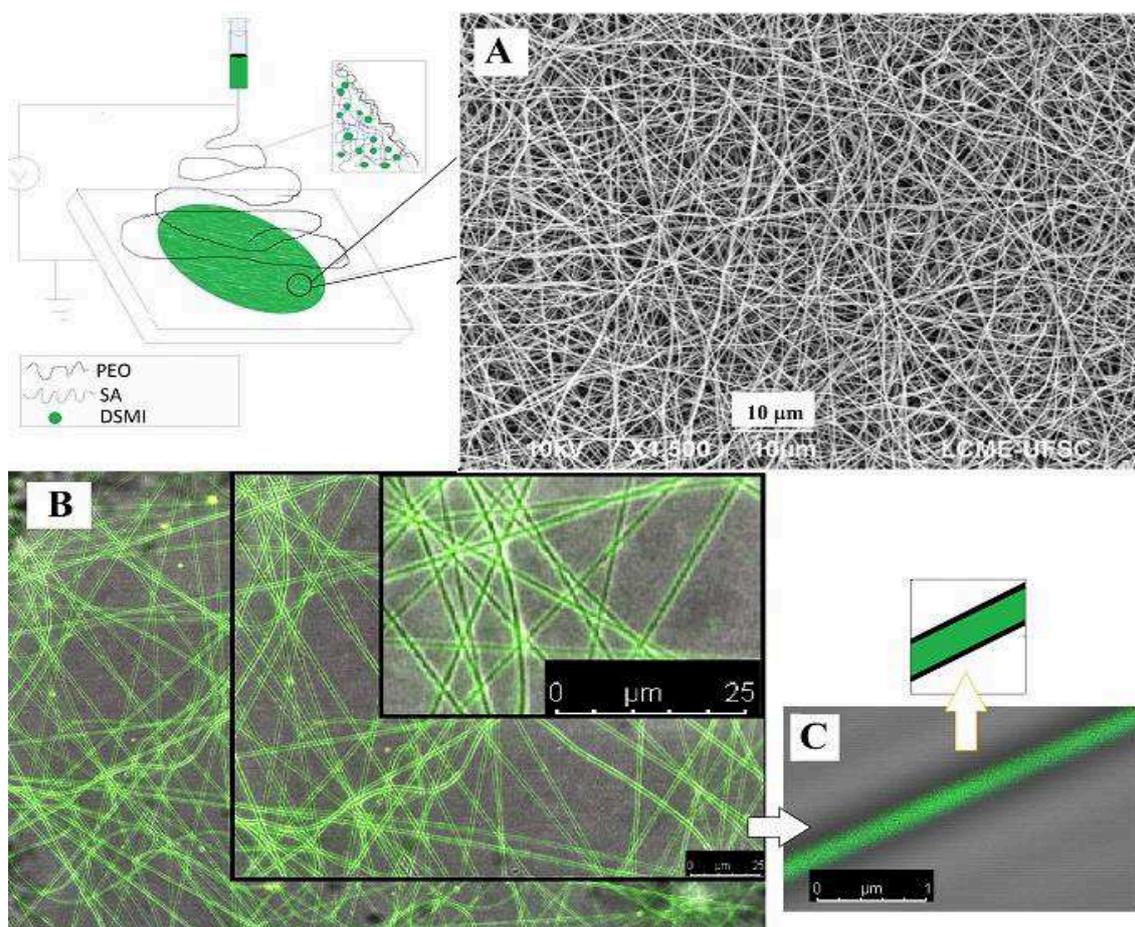
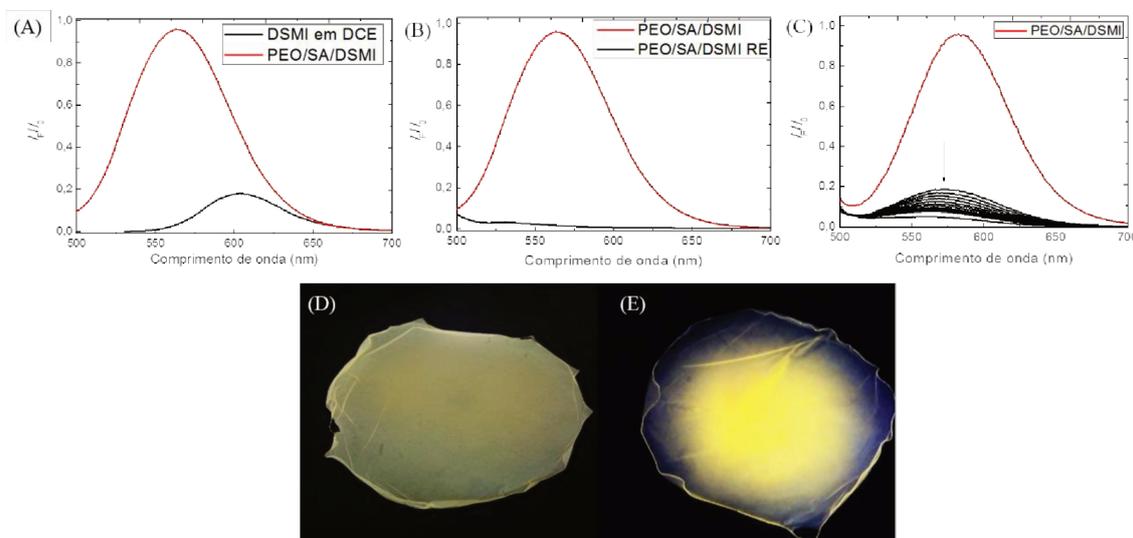


Figura 50 - Espectros de emissão de fluorescência da **DSMI** em dicloroetano (**DCE**) em preto e das nanofibras de **PEO/SA/DSMI** em vermelho (A); das nanofibras de **PEO/SA/DSMI** antes da reticulação em vermelho e após a reticulação em preto (B) e; das nanofibras **PEO/SA/DSMI** (em vermelho) ao serem imersas em etanol (espectros em preto), $t_{\infty} = 5$ minutos (C). Fotos das membranas de **PEO/SA/DSMI** sob luz ambiente (D) e sob luz no UV (E, 365 nm). $\lambda_{ex} = 517$ nm (**DCE**), $\lambda_{ex} = 488$ nm (para as nanofibras de **PEO/SA/DSMI**) $V = 700$ V e *slit* de emissão e excitação de 5 nm.

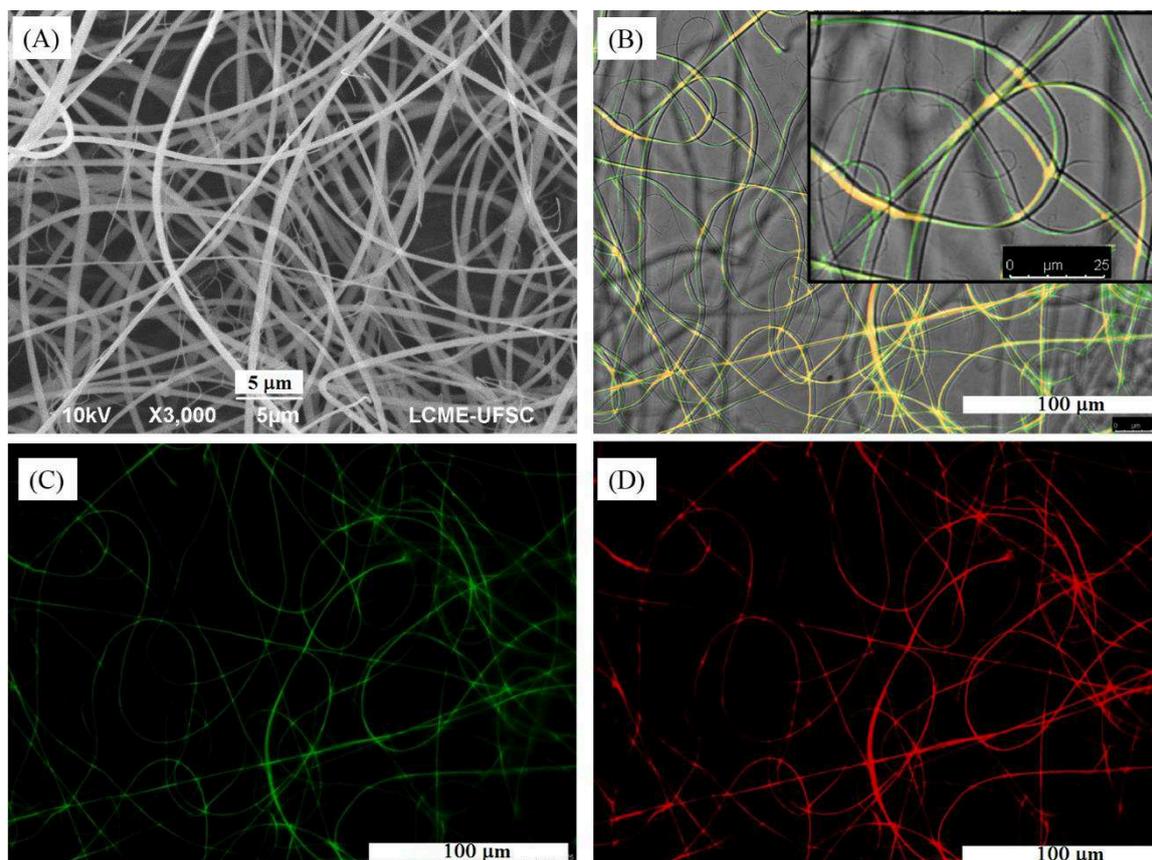


Antes de procurar alternativas para a reticulação, estudou-se o quanto que um ambiente hidrofílico e não solúvel poderia reter da sonda caso a membrana fosse usada em solução. Dessa forma, um sistema hidrofílico mas não hidrossolúvel (**CA/DSMI**) foi estudado.

4.3.2. ELETROFIAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE **CA/DSMI**

Para a adição do **DSMI** nas soluções para eletrofiliação do **CA**, observou-se novamente que uma voltagem mínima maior foi necessária para iniciar a formação do cone de Taylor na ponta do injetor. Mais uma vez, houve um aumento na viscosidade da solução devido à interação do **DSMI** com as cadeias poliméricas do **CA**. Com o aumento da tensão aplicada no injetor para que a solução prospectasse para o coletor, houve acréscimo na instabilidade do jato na eletrofiliação, fazendo com que as fibras resultantes (**Figura 51A**) apresentassem maior dispersidade de tamanho e diâmetros médios (492 ± 199 nm) maiores em comparação com os valores obtidos para a solução de **CA** (419 ± 112 nm) (**Tabela 9**).

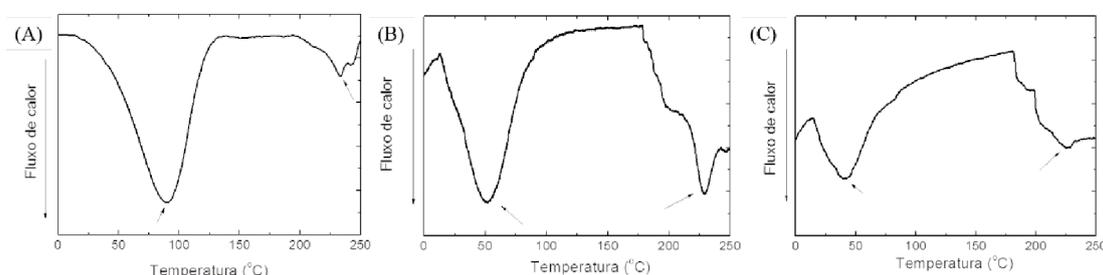
Figura 51 - Micrografias de SEM (A) e confocal sobreposta a micrografia de transmissão (B, imagem de fluorescência composta das imagens de emissão ao excitar a amostra com *lasers* no azul $\lambda_{ex} = 488$ nm (C) e no verde $\lambda_{ex} = 514$ nm (D)) obtidas para as nanofibras de CA/DSMI. As colorações são escolhidas para aumentar o contraste nas imagens.



A sonda nas nanofibras de CA/DSMI, ao contrário do que foi observado para as nanofibras de PEO/SA/DSMI, distribui-se mais em regiões superficiais (**Figura 51B**). O resultado é esperado já que durante a eletrospinação a acetona tende a migrar rapidamente para áreas mais superficiais, arrastando água e parte do DSMI. A diferença de coloração observada na micrografia confocal é ocasionada pelo fenômeno de encapsulação de parte da acetona usada para dissolver o CA. As fortes interações das cadeias poliméricas com o solvente fazem com que pequenas quantidades do solvente sejam aprisionadas no polímero após a formação de filmes. Na imagem, as regiões mais esverdeadas correspondem a emissão com o *laser* azul ($\lambda = 488$ nm, **Figura 51C**) enquanto que as regiões amareladas advêm da sobreposição da imagem com emissão no vermelho, originada da excitação com o *laser* verde ($\lambda = 560$ nm, **Figura 51D**) com as imagens em verde (**Figura 51C**), originando a coloração na **Figura 51B**. A emissão no vermelho, como foi mostrado anteriormente, é resultado da interação do DSMI com solventes mais hidrofóbicos, no caso a acetona. Já a região verde é proveniente de regiões secas onde a

sonda interage mais fortemente com os grupos OH do polímero. Essa hipótese foi confirmada através de análise de **DSC**. As entalpias associadas à solvatação das cadeias poliméricas por solventes são muito elevadas. Em vista disso, através da análise do termograma de **DSC** para as amostras de **CA/DSMI** (**Figura 52**), foram observados dois picos endotérmicos. Para a amostra de **CA** em pó, o primeiro pico encontra-se próximo a 98 °C, referente à hidratação, enquanto o segundo, próximo a 230 °C, é o pico relacionado a fusão do polímero (**Figura 52A**). Para as **Figuras 52B e 52C** o primeiro pico endotérmico encontra-se aproximadamente a 60 °C, temperatura próxima ao esperado para a ebulição da acetona (56,2 °C) (**SMALLWOOD, 1996**). A hidratação do polímero para as amostras das nanofibras de **CA** e **CA/DSMI** também ocorre, evidenciado pela leve inclinação da linha base nos termogramas.

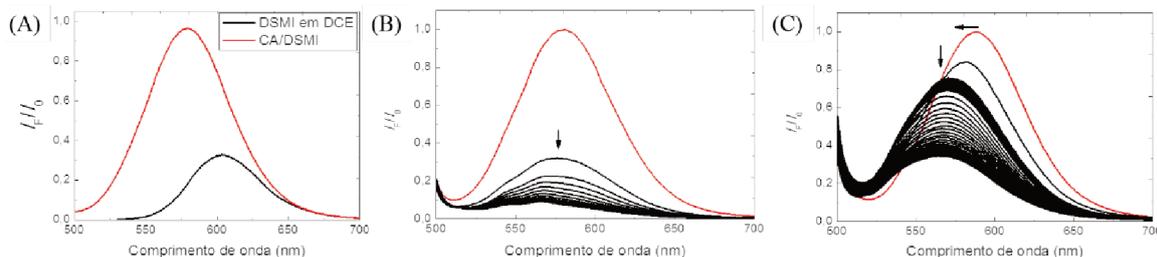
Figura 52 - Termogramas de **DSC** obtidos para as amostras de **CA** em pó (A), nanofibras de **CA** (B) e nanofibras de **CA/DSMI**.



Novamente, a emissão de fluorescência observada para a sonda nas nanofibras de **CA/DSMI** foi mais intensa do que a observada em solução (**Figura 53A**). Como foi indicado anteriormente, as nanofibras de **PEO/SA/DSMI** resultaram na lixiviação da sonda quando imersas em etanol. Para as fibras de **CA/DSMI** o resultado foi o mesmo, ocorrendo uma rápida diminuição da intensidade de emissão quando a membrana foi imersa em etanol (**Figura 53B**). Em apenas 8 min de imersão (t_{∞}), as fibras perderam completamente a emissão de fluorescência.

Como as nanofibras de **CA** são insolúveis em água, realizou-se o estudo da lixiviação do **DSMI** em meio aquoso. Na **Figura 53C** evidencia-se que a taxa de lixiviação da sonda para o meio aquoso é menor em comparação com o meio etanólico. As fibras imersas em água apresentaram um deslocamento continuamente hipsocrômico que provavelmente está relacionado à sonda em regiões mais internas ainda retidas entre as cadeias poliméricas nas nanofibras. Foi possível verificar emissão de fluorescência nas fibras até mesmo após 24 h (t_{∞}) após imersão em água.

Figura 53 - Espectros de emissão de fluorescência da **DSMI** em dicloroetano (**DCE**) em preto e das nanofibras de **CA/DSMI** em vermelho (A); das nanofibras de **CA/DSMI** antes (vermelho) e após a imersão em etanol em (preto), $t_{\infty} = 8$ minutos (B) e; das nanofibras **CA/DSMI** (em vermelho) ao serem imersas em água (espectros em preto), $t_{\infty} = 24$ h (C). $\lambda_{ex} = 517$ nm (**DCE**), $\lambda_{ex} = 488$ nm (para as nanofibras de **CA/DSMI**) $V = 700$ V e *slit* de emissão e excitação de 5 nm.



4.3.3. ELETROFIAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE **PCL/PLA/DSMI**

O último sistema estudado com a sonda em mistura foi o sistema **PCL/PLA**. Através da incorporação da sonda na solução de **PCL/PLA** para eletrofiação foi possível observar um efeito diferente daquele verificado até aqui: a adição do **DSMI** diminuiu a dispersidade das fibras e seus diâmetros médios (627 ± 199 nm), além de causar a diminuição da presença de contas nas fibras formadas, para a distância de 16 cm na vazão de $2,5 \text{ mL h}^{-1}$ (912 ± 336 nm) (**Tabela 9**). As fibras de **PCL/PLA/DSMI** (**Figura 54A**) foram formadas com estas características devido ao efeito que as moléculas da sonda promoveram na solução para a eletrofiação. Diferentemente do observado para os sistemas com água, que apresenta alta constante dielétrica ($\epsilon = 80,1$) (SMALLWOOD, 1996) e boa condutividade, a mistura de solventes clorofórmio/metanol é constituída por clorofórmio, considerado inadequado para a formação de fibras ($\epsilon = 4,81$) (SMALLWOOD, 1996) e pelo metanol, que apesar de possuir constante dielétrica mais alta ($\epsilon = 32,7$) (SMALLWOOD, 1996), não é suficiente para causar o mesmo efeito observado em sistemas aquosos, na distribuição de campo na solução durante o jato na eletrofiação. Além disso, o sistema apresenta baixíssima condutividade elétrica, o que dificulta ainda mais o processo. Já com a presença das moléculas carregadas de **DSMI**, há um aumento de mobilidade iônica na solução composta por **PCL/PLA/DSMI** em clorofórmio/metanol. Esse aumento da mobilidade iônica permite que a solução seja alongada de maneira mais eficiente diante da aplicação de uma carga pontual no injetor, fazendo com que a distribuição de material no jato seja mais homogênea. Da mesma forma, com essa melhor distribuição, os fios formados na eletrofiação são mais finos

devido à melhor distribuição de matéria ao formar o jato, resultando nos menores diâmetros médios.

Tabela 9 - Comparação das nanofibras para cada sistema através dos parâmetros usados e diâmetros médios obtidos

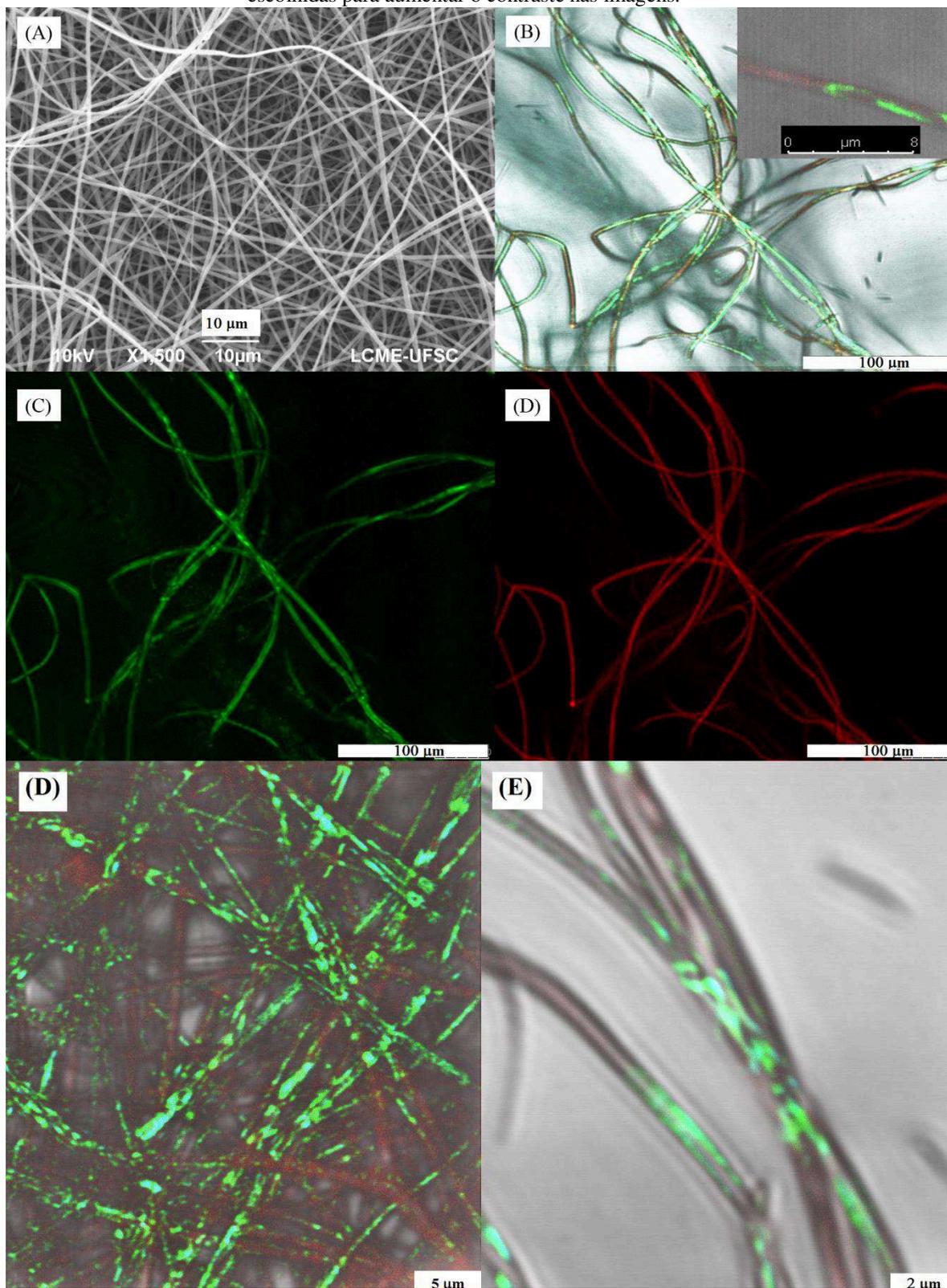
Composição	Distância (cm)	Vazão (mL h ⁻¹)	Voltagem (kV)	Diâmetro médio (nm)	σ (nm)
PEO/SA	13	0,25	8,0	170	43
PEO/SA/DSMI	13	0,25	10,0	218	51
CA	10	0,50	8,0	419	112
CA/DSMI	10	0,50	11,0	492	199
PCL/PLA	13	0,50	8,5	874	205
PCL/PLA	16	2,50	15,0	912	336
PCL/PLA/DSMI	16	2,50	15,0	627	199

Nas micrografias confocais (**Figura 54B a 54E**), o mesmo fenômeno observado para as nanofibras de **CA/DSMI** foi verificado para as nanofibras de **PCL/PLA/DSMI**: foi possível observar regiões com colorações diferentes devido à emissão de fluorescência (**Figura 54B**). As nanofibras formaram regiões com a emissão predominantemente esverdeada (devido à excitação no azul, $\lambda = 488$ nm), regiões com emissão predominantemente avermelhada (devido à excitação no verde, $\lambda = 560$ nm) e por fim, regiões amareladas resultantes da sobreposição da emissão no verde (**Figura 54C**) e no vermelho (**Figura 54D**). Constatou-se ainda que as regiões verdes foram mais intensas que as vermelhas. Diferentemente do sistema **CA/DSMI** que era composto de um polímero e dois solventes, este sistema é composto de dois polímeros e dois solventes. Dessa forma, a análise do comportamento da sonda deve ser feita levando em consideração as diferenças entre os polímeros e os solventes.

Em primeiro lugar, deve-se considerar a natureza de cada polímero. O **PCL** e o **PLA** são polímeros hidrofóbicos, entretanto a hidrofobicidade do **PLA** é menor do que a do **PCL**.¹¹³ De fato, ao observar a estrutura das unidades monoméricas para cada polímero é de se esperar que o comportamento na cadeia polimérica do **PCL** seja mais hidrofóbico. Dessa forma, por serem imiscíveis, a eletrofiação poderia formar domínios e a **DSMI** pode estar indicando esses domínios.

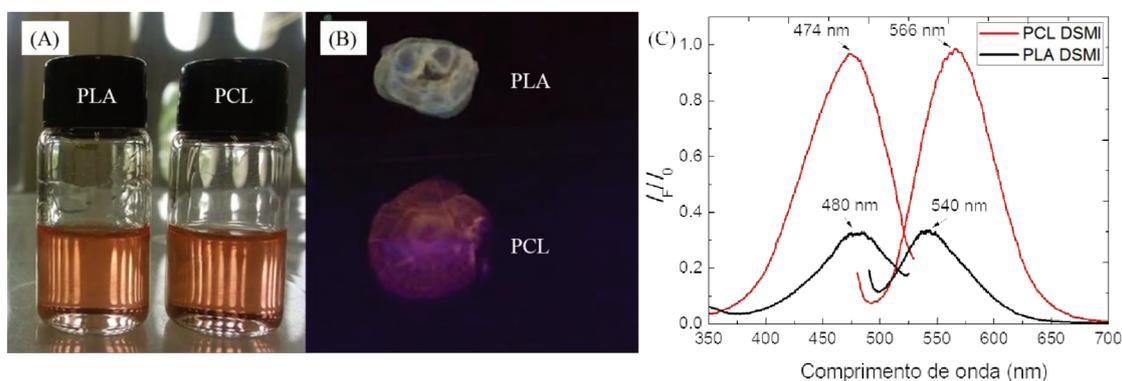
Figura 54 - Micrografias de SEM (A) e confocal sobreposta a micrografia de transmissão (B, imagem de fluorescência composta das imagens de emissão ao excitar a amostra com *lasers* no azul $\lambda_{ex} = 488$ nm (C) e no verde $\lambda_{ex} = 514$ nm (D)) e micrografias de confocal sobrepostas a micrografias de transmissão com maiores aumentos (imagem de fluorescência composta das imagens de emissão ao excitar a amostra com *lasers* no azul $\lambda_{ex} = 488$ nm e no verde $\lambda_{ex} = 514$ nm), obtidas para as nanofibras de PCL/PLA/DSMI.

Micrografias de confocal sobrepostas as micrografias de transmissão (E e F). As colorações são escolhidas para aumentar o contraste nas imagens.



As soluções de cada polímero nas concentrações de 15% contendo **DSMI** na mesma quantidade usada para formar as fibras, não apresentam colorações diferentes visualmente (**Figura 55A**), mas quando essas soluções são secas e expostas a luz no UV (365 nm) (**Figura 55B**), as emissões são perceptivelmente diferentes. A emissão no **PCL** é avermelhada ($\lambda_{ex} = 474$ nm e $\lambda_{em} = 566$ nm) e a emissão no **PLA** é amarelada ($\lambda_{ex} = 480$ nm e $\lambda_{em} = 540$ nm) (**Figura 55C**). Aparentemente, a encapsulação da sonda no **PLA** resultou em comportamentos mais hidrofílicos do que o observado para a sonda nas matrizes de **PEO/SA** e **CA**.

Figura 55 - Soluções de **PLA** e **PCL** (15%) em clorofórmio/metanol (6,5:3,5) com dissolução da **DSMI** (A), pequenos filmes destas soluções secas em placa de vidro sob incidência UV (365 nm) (B) e espectros de emissão e excitação destes filmes [(C), **PCL** em vermelho ($\lambda_{ex} = 474$ nm) **PLA** em preto ($\lambda_{ex} = 480$ nm)] $V = 700$ V e *slit* de emissão e excitação de 2,5 nm.



Os comprimentos de onda de emissão para as nanofibras confirmam um microambiente mais hidrofílico para a sonda encapsulada em **PLA** em comparação com as nanofibras de **PEO/SA** e **CA**. O λ_{em} para as nanofibras de **PCL/PLA/DSMI** foi de 540 nm, comprimento de onda menor do que os obtidos para as fibras de **PEO/SA/DSMI** ($\lambda_{em} = 563$ nm) e **CA/DSMI** ($\lambda_{em} = 560$ nm) (**Tabela 10**). O deslocamento ainda é hipsocrômico em relação à sonda em solução de solventes polares, mas está mais próximo aos ambientes hidrofílicos do que aos ambientes hidrofóbicos.

Contudo ainda existe o fato da possível encapsulação do solvente, gerando o efeito observado. Os dois solventes são voláteis e o metanol é eficiente em arrastar o clorofórmio. A diferença na emissão de forma tão pronunciada é resultado da formação de domínios nas fibras. Esses domínios são estudados na literatura em filmes e nanofibras de **PCL** e **PLA** (FINOTTI et al., 2017; LU et al., 2012; ZHANG; ZHAI; TURNG, 2018). Além disso, análises dos termogramas de **DSC** não revelaram retenção de solvente por

nenhum dos dois polímeros. Levando este fato em consideração, pode-se discutir que as diferenças na emissão representam os domínios de cada polímero.

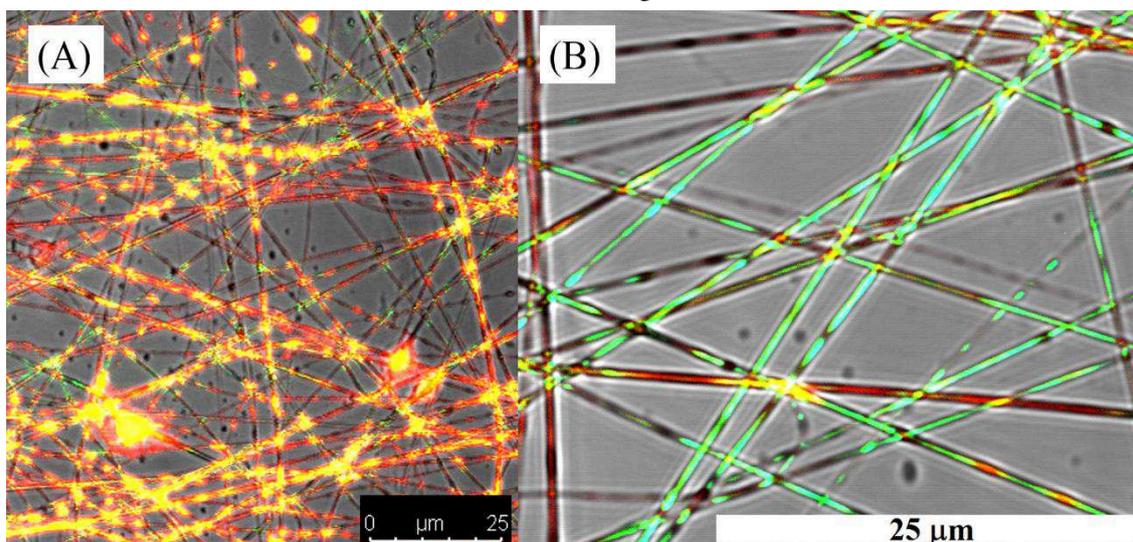
Tabela 10 - Comprimentos de onda de excitação (λ_{ex}), emissão (λ_{em}) rendimentos quânticos absolutos (Φ) e desvio padrão para as nanofibras por co-eletrofiação com **DSMI**.

Composição	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ absoluto (%)	Desvio padrão (%)
PEO/SA/DSMI	488	563	61,50	0,67
CA/DSMI	488	560	21,90	1,05
PCL/PLA/DSMI	480	540	42,90	0,24

Quanto aos valores de rendimento quântico absoluto obtido para cada sistema, pode-se fazer uma análise estrutural. Primeiramente, a co-eletrofiação da sonda com os sistemas poliméricos levou a um aumento pronunciado dos rendimentos em comparação à sonda em solução. Segundo, para o sistema **PEO/SA/DSMI** obteve-se o maior rendimento quântico ($\Phi = 0,615$) devido ao encapsulamento da sonda em regiões mais internas das nanofibras, fazendo com que as moléculas do fluoróforo ficassem mais rígidas do que aos outros sistemas eletrofiados. Somado a isso, está o fato de que as nanofibras de **PEO/SA** são as de menores diâmetros, o que faz com que menor quantidade de espécies do fluoróforo estejam encapsuladas, evitando efeitos de empacotamento e auto-agregação. Em vista disso, as nanofibras de **CA/DSMI** foram as que apresentaram menores valores ($\Phi = 0,219$), devido ao parcial encapsulamento da acetona, que dispersa energia ao longo das estruturas. Por fim, a dispersão de energia também ocorre para **PCL/PLA/DSMI** ($\Phi = 0,429$), porém não pela presença de solvente e sim pela diferença estrutural de cada polímero distribuindo a eficiência energética da sonda ao longo dos fios.

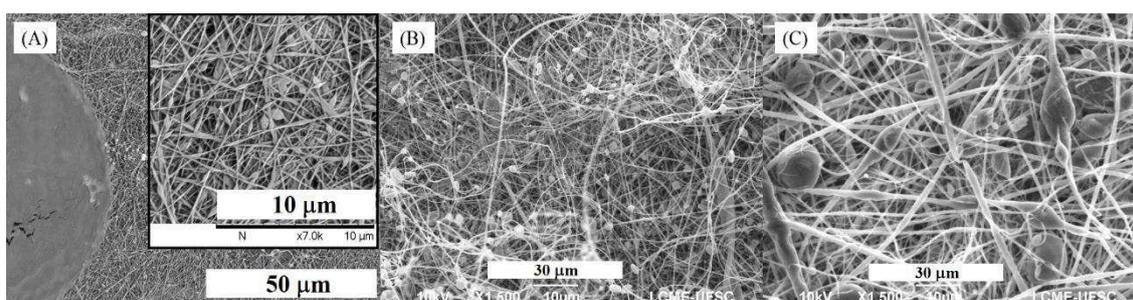
Adicionalmente, as nanofibras formadas por co-eletrofiação da **DSMI** com **PMMA/EHEC** apresentaram padrão semelhante observado para as nanofibras de **PCL/PLA/DSMI**. A sonda emitiu em regiões diferentes, mas os casos de emissão predominante não foram tão pronunciados: na **Figura 56** nota-se mais sobreposição das imagens excitadas no verde (devido à excitação no azul, $\lambda = 488$ nm) e no vermelho (devido à excitação no verde, $\lambda = 560$ nm) resultando no efeito amarelado e da emissão no amarelo (**Figura 56A**), do que regiões bem delimitadas em verde (**Figura 56B**). As regiões avermelhadas indicam uma maior interação da sonda ao polímero **PMMA** do que ao polímero **EHEC**, devido à excitação em regiões de maiores comprimentos de onda.

Figura 56 - Micrografias de confocal sobrepostas a micrografias de transmissão em menor (A) e maior (B) magnificação (imagem de fluorescência composta das imagens de emissão ao excitar a amostra com *lasers* no azul $\lambda_{ex} = 488 \text{ nm}$ e no verde $\lambda_{ex} = 514 \text{ nm}$). As colorações são escolhidas para aumentar o contraste nas imagens.



Encerrando os estudos de co-eletrofiação de sistemas poliméricos com moléculas fluoróforas, estudou-se brevemente a influência do **DMASP** ao ser adicionado às soluções para a eletrofiação. O resultado pode ser observado na **Figura 57**.

Figura 57 - Micrografias de SEM das nanofibras de **PEO/SA/DMASP** (A), **CA/DMASP** (B) e **PCL/PLA/DMASP** (C). Os parâmetros para a eletrofiação foram os mesmos otimizados para a **DSMI**.



Em todos os sistemas, notou-se que a adição do precursor **DMASP** nas soluções para eletrofiação resultou em piora nas características morfológicas das fibras produzidas: muitas contas nas fibras e houve aumento na dispersidade nos diâmetros. Esse resultado é ocasionado pela baixa solubilidade das moléculas de **DMASP**, que reduz a interação dos componentes no meio e faz com que o processo de alongamento das cadeias poliméricas sobre o(s) solvente(s) seja prejudicado. Isso causa gradientes de viscosidade, que fazem com que o jato na eletrofiação seja heterogêneo, gerando os defeitos observados.

4.3.4. CONCLUSÕES PARCIAIS

Através da co-eletrofiação de soluções poliméricas com sondas fluorescentes foi possível obter sistemas com altos rendimentos quânticos que podem representar uma alternativa para construção com base em moléculas fotorreativas de materiais para dispositivos ópticos, fotovoltaicos e eletro-eletrônicos. Os sistemas representaram uma boa alternativa para estudar comportamentos de interação sonda-polímero e até sonda-polímero-solvente de modo visual, através da técnica de microscopia de fluorescência e em modo confocal.

Mais uma vez, constatou-se a sensibilidade da técnica de eletrofiação até mesmo com adição de pequenas moléculas, de certa forma desestabilizando o processo de eletrofiação, resultando em sistemas um pouco mais dispersos ou com diâmetros maiores (**PEO/SA/DSMI** e **CA/DSMI**), ou melhorando a produção das fibras, diminuindo a dispersidade e diminuindo os diâmetros obtidos (**PCL/PLA/DSMI**).

Contudo, os sistemas de mistura física dos polímeros com o fluoróforo apresentaram a desvantagem de permitir a lixiviação do **DSMI** quando as membranas foram imersas em água e etanol, o que inviabiliza o uso dos sistemas para detecção em solução. Porém, o estudo pela sonda pode indicar como moléculas pequenas podem ser lixiviadas das nanofibras, o que pode ser uma alternativa para futuros estudos de liberação de aditivos (como fármacos, por exemplo). É possível que a associação das moléculas das sondas com micelas de surfactantes para a co-eletrofiação possa diminuir a cinética de lixiviação, sendo assim uma boa perspectiva para dar continuidade a esses estudos. Além disso, as membranas produzidas podem eventualmente ser usadas como sensores gasosos, ou outros tipos de dispositivos.

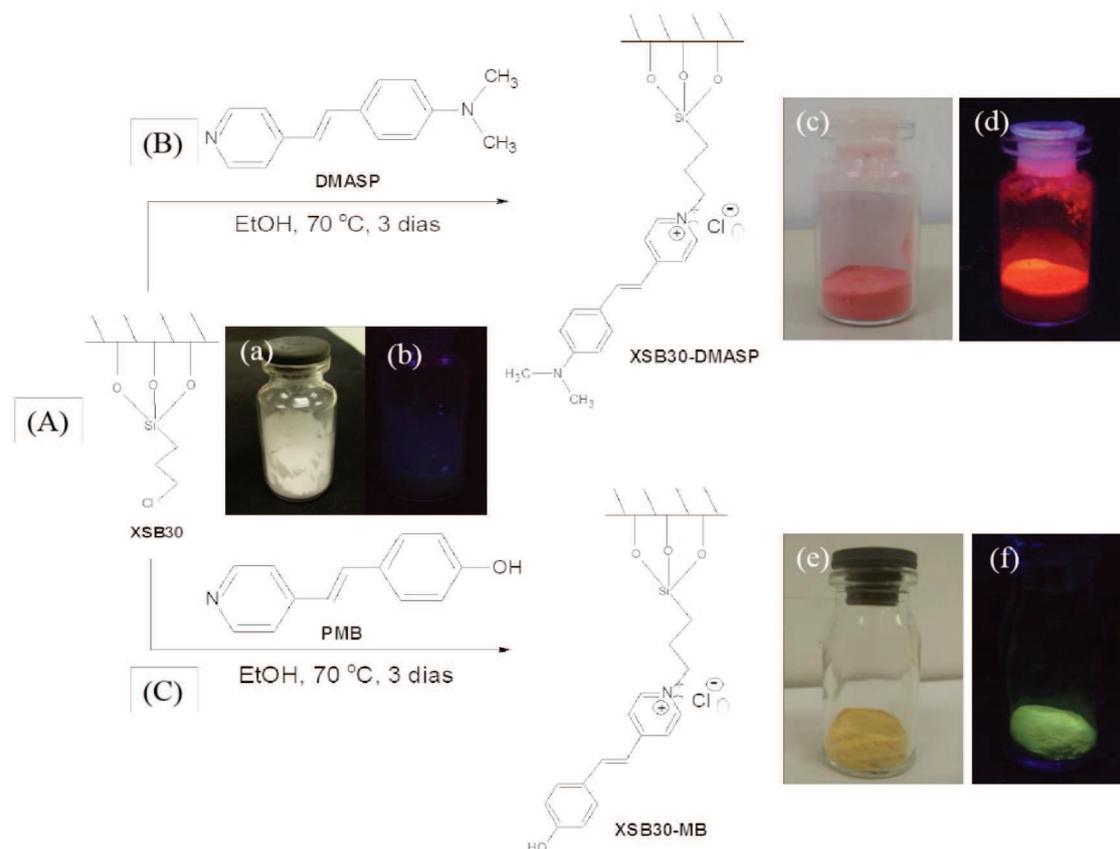
Por fim, como alternativa para a lixiviação, associou-se moléculas fluoróforas quimicamente ligadas a um polímero inorgânico (xerogel) e ao polímero **EHEC** com sistemas eletrofiáveis. Os resultados serão discutidos nos dois capítulos a seguir.

4.4. ALTERNATIVA PARA EVITAR A LIXIVIAÇÃO I: CO-ELETROFIAÇÃO COM XEROGEL MODIFICADO.

4.4.1. MODIFICAÇÃO DO XEROGEL (XSB30)

O xerogel formado a partir de catálise básica (**XSB30**, **Esquema 2A**) foi modificado com o precursor **DMA SP** (**XSB30-DMA SP**, **Esquema 2B**) e o precursor **PMB** (**XSB30-MB**, **Esquema 2C**) através de uma reação de substituição nucleofílica. A coloração da suspensão do **XSB30** na solução de **DMA SP** mudou de amarela (devido a presença do **DMA SP**) para vermelho e o sólido branco sem fluorescência (**Esquema 2a** e **2b**) tornou-se rosa claro ao final da reação (**Esquema 2c**) com emissão de fluorescência alaranjada quando exposto à luz no UV (365 nm) (**Esquema 2d**). Já para a reação com **PMB**, a suspensão mudou de amarelo pálido para amarelo escuro e o sólido tornou-se amarelo (**Esquema 2e**) com intensa emissão no amarelo ao ser exposto à luz no UV (365 nm, **Esquema 2f**). A coloração de ambas as modificações não foi alterada após o processo de lavagem, indicando a funcionalização química do xerogel com as respectivas sondas.

Esquema 2 - Modificação do xerogel **XSB30** em (A) com o precursor não metilado da **DSMI**, **DMA SP** (B) e com o precursor não metilado da **MB**, **PMB** (C). Fotografias do xerogel antes (sob luz ambiente (a) e sob luz no UV, 365 nm (b)); após a modificação com **DMA SP** (sob luz ambiente (c) e sob luz no UV, 365 nm (d)) e; após a modificação com **PMB** (sob luz ambiente (e) e sob luz no UV, 365 nm (f)).



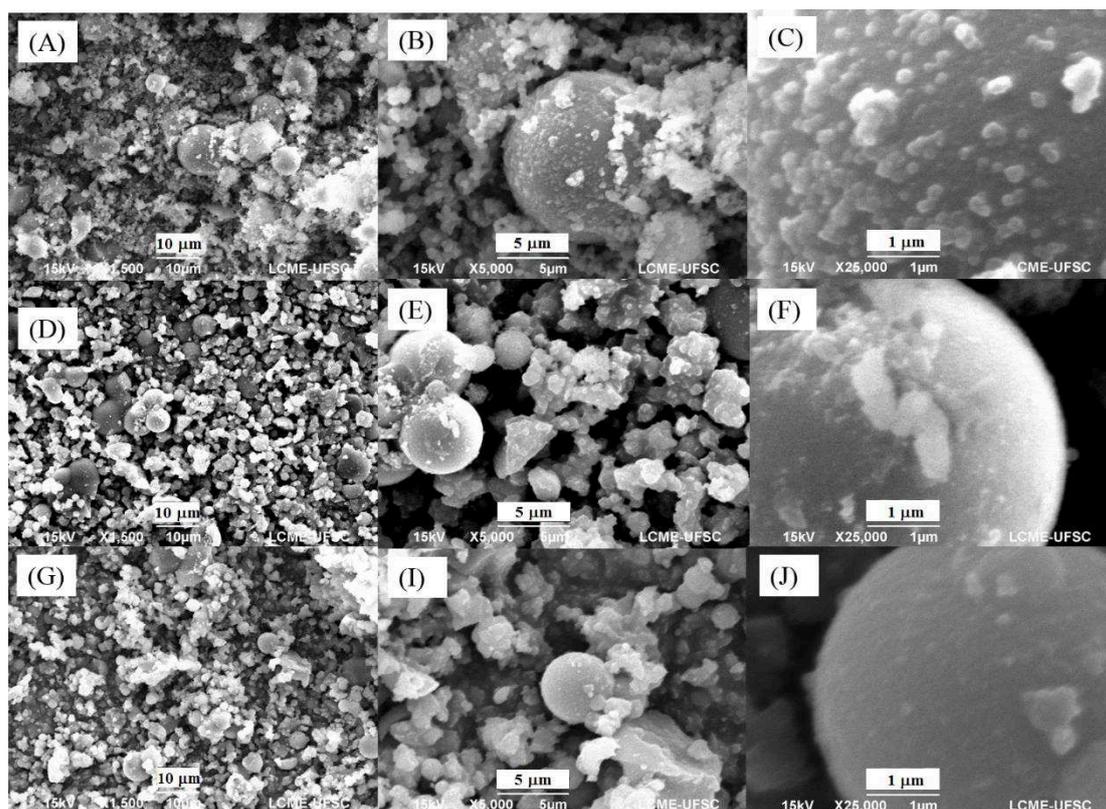
Inicialmente, as colorações obtidas para cada material modificado já indicam o microambiente em que cada sonda está inserida. O **XSB30-DMASP** rosa claro é resultado da sonda em ambientes hidrofóbicos, como foi demonstrado no capítulo 4.2 deste trabalho, provavelmente porque está inserido entre as cadeias hidrofóbicas, mais interno ao xerogel. Já para o **XSB30-MB** a coloração amarela escura indica que a sonda encontra-se em regiões não muito hidrofóbicas, já que em água, as soluções de **MB** possuem uma coloração amarelada (**Figura 58**), indicando que o fluoróforo pode estar em regiões mais superficiais do material.

Figura 58 - Soluções de **MB** em diferentes solventes sob luz ambiente: (a) água; (b) metanol; (c) álcool isopropílico e; (d) clorofórmio.



As micrografias de **SEM** (**Figura 59**) mostraram que não houve modificação morfológica do xerogel (**Figura 59A-C**) ao ser funcionalizado (**Figura 59D-J**).

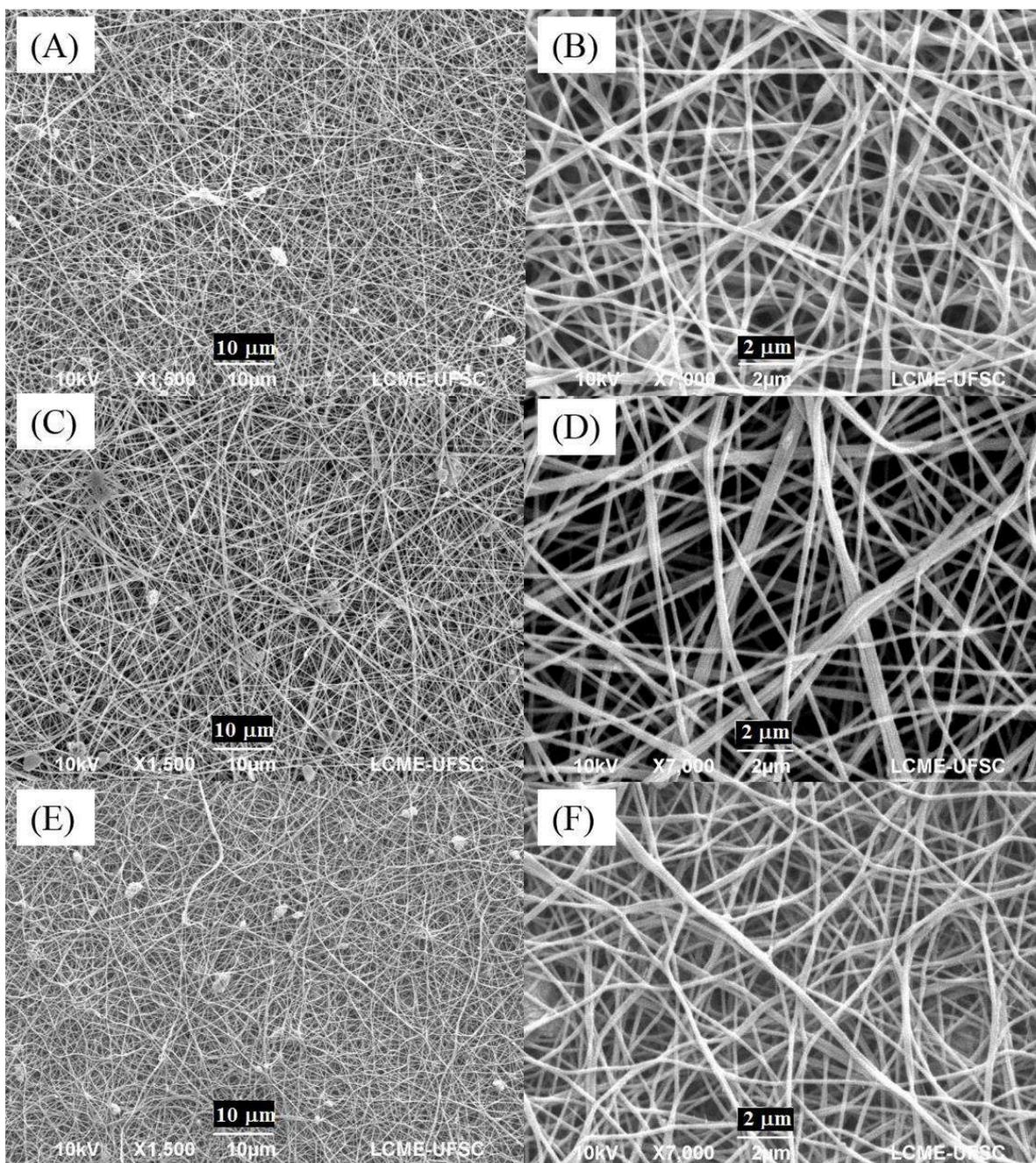
Figura 59 - Micrografias de **SEM** para o xerogel (**XSB30**) antes (A a C) e após as modificações com **DMASP** (D a F) e **PMB** (G a J).



4.4.2. ELETROFIAÇÃO XSB30-DMASP E XSB30-MB COM PEO/SA

As nanofibras produzidas a partir das dispersões feitas com o XSB30 e PEO/SA (nas mesmas concentrações usadas para a produção de nanofibras sem xerogel) apresentaram baixa dispersidade e algumas regiões de aglomerados que estão relacionados a agregados de xerogel dispersos na matriz de PEO/SA (Figura 60A). A presença das redes de silicato foram detectadas facilmente por EDS (Tabela S1).

Figura 60 - Micrografias de SEM para as nanofibras de XSB30/PEO/SA (A e B), de XSB30-DMASP/PEO/SA (C e D) de XSB30-MB/PEO/SA (E e F).



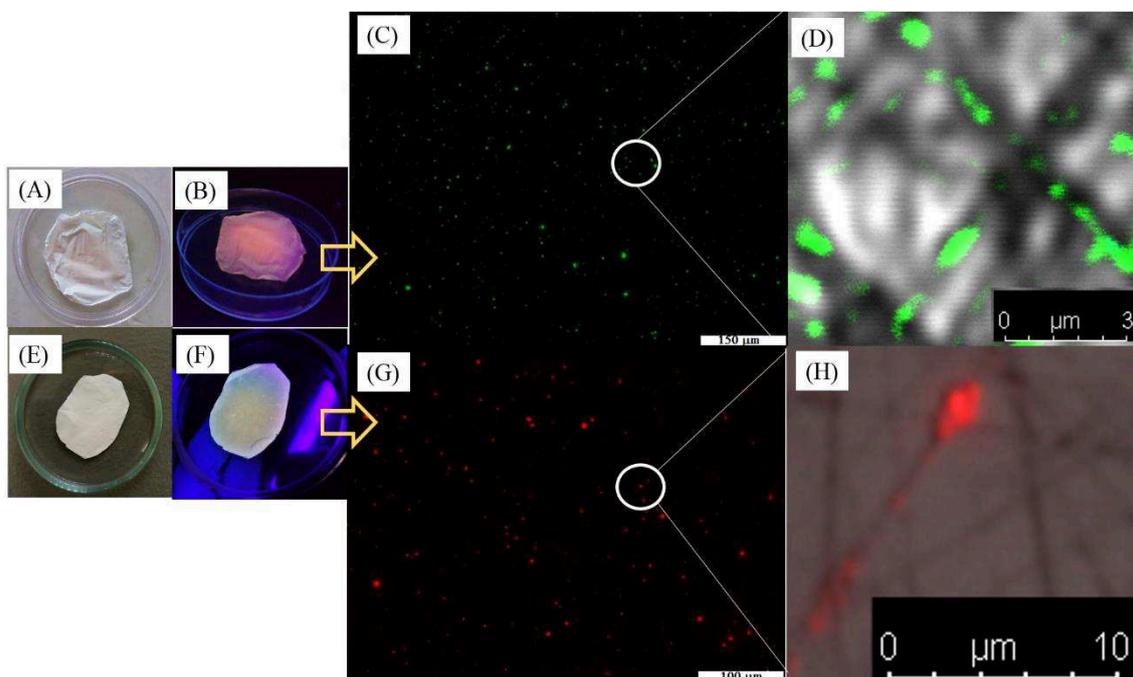
A eletrofiação da dispersão de **XSB30-DMASP/PEO/SA** foi realizada nas mesmas condições da eletrofiação do **XSB30/PEO/SA** com a mesma quantidade de massa do material. Para o **XSB30-MB/PEO/SA**, entretanto, o cone de Taylor não foi formado nem aplicando-se tensões de 18 a 20 kV, pois nessas condições a solução gotejava intensamente no coletor e, além disso, ocorreram entupimentos sucessivos, dificultando o processo. Esses fenômenos ocorreram devido à presença dos grupos OH no xerogel modificado, o que promoveu fortes interações entre o material inorgânico e os polímeros **PEO/SA**.

Os diâmetros médios obtidos para as nanofibras foram de 184 ± 50 nm e 150 ± 45 nm para **XSB30-DMASP/PEO/SA** e **XSB30-MB/PEO/SA**, respectivamente (**Tabela 11**). A sutil diminuição de diâmetro observado para o caso da modificação com **MB** pode estar relacionada às interações mencionadas anteriormente. As membranas de **XSB30-DMASP/PEO/SA** apresentaram uma leve coloração rosada (**Figura 61A**) e emissão de fluorescência na cor rosa ao ser exposta à luz UV (365 nm) (**Figura 61B**). A microscopia de fluorescência indicou uma boa distribuição do **XSB30-DMASP** ao longo das fibras, mas em forma de aglomerados e não houve diferença de coloração na emissão (**Figura 61C-D**). A membrana de **XSB30-MB/PEO/SA** não apresentou coloração perceptível (**Figura 61E**) e a emissão observada ao incidir luz UV (365 nm) foi alaranjada (**Figura 61F**). A micrografia de fluorescência corroborou com o observado na membrana, já que as fibras não emitiram ao serem excitadas no $\lambda_{ex} = 405$ nm; emitiram levemente no verde (ao serem excitadas com *laser* azul, $\lambda_{ex} = 488$ nm) e preferencialmente no vermelho (ao serem excitadas com *laser* verde, $\lambda_{ex} = 514$ nm) (**Figura 61G-H**). A **MB** é um corante que emite fluorescência próximo ao $\lambda_{em} = 480$ nm, ao ser excitada preferencialmente próximo a $\lambda_{ex} = 400$ nm (STOCK, 2018; NANDI et al. 2017). O deslocamento do λ_{ex} para 488 nm indica que a sonda está parcialmente desprotonada, mais uma vez indicando a interação com os polímeros orgânicos.

Tabela 11 - Parâmetros para eletrofiação do sistema **XSB30/PEO/SA** e morfologias obtidas. σ é a variação em relação ao diâmetro médio obtido.

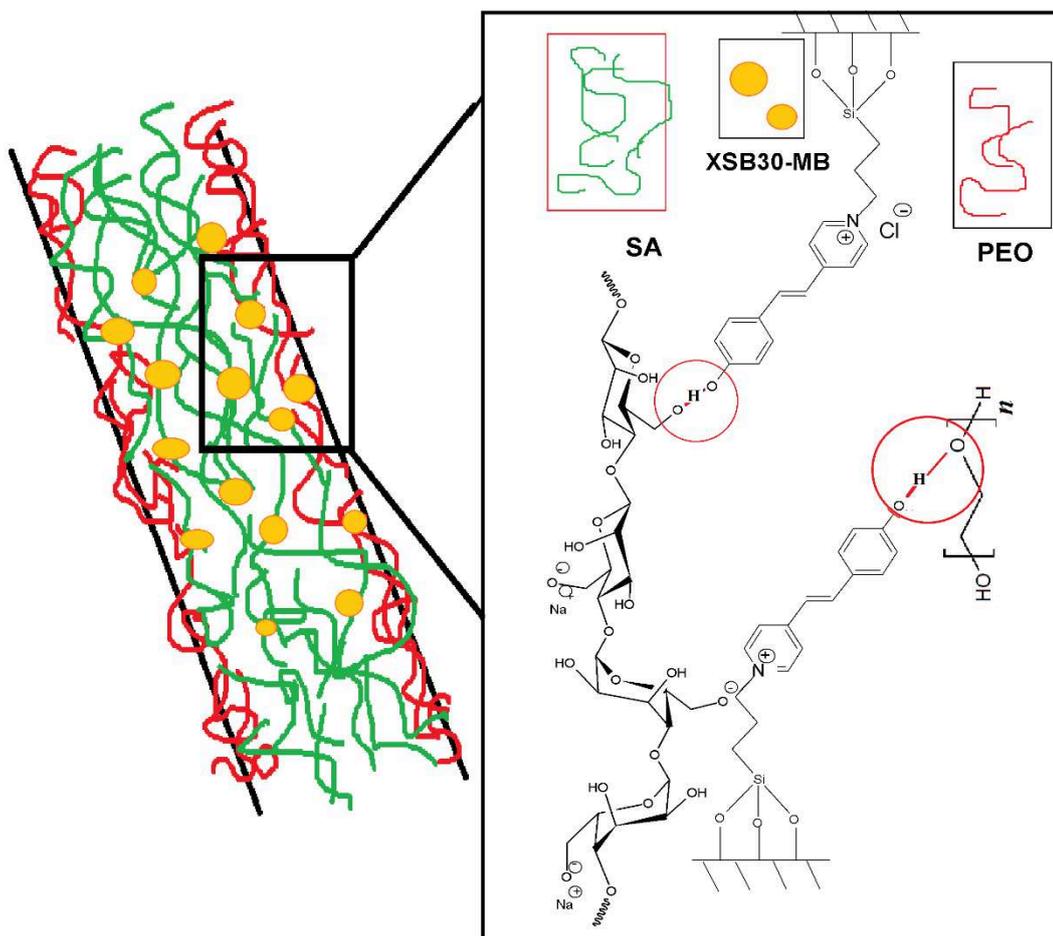
Composição	Vazão (mL h ⁻¹)	Distância (cm)	Tensão (kV)	Diâmetro médio (nm)	σ (nm)	Morfologia
PEO/SA/XSB30	0,15	13	10	172	56	fibras e contas
PEO/SA/XSB30	0,25	13	13	181	72	fibras
XSB30-DMASP /PEO/SA	0,25	13	10	200	60	fibras e contas
XSB30- DMASP/PEO/SA	0,25	13	13	184	50	fibras
XSB30-MB/PEO/SA	0,25	13	13	150	45	fibras

Figura 61 - Foto da membrana de **XSB30-DMASP/PEO/SA** sob luz ambiente (A) e sob luz no UV (B, 365 nm), micrografia de confocal (C, ao ser excitada com *laser* azul, $\lambda_{ex} = 488$ nm) e micrografia de confocal sobrepostas a micrografia de transmitância (D, a micrografia de fluorescência foi obtida ao ser excitada com *laser* azul, $\lambda_{ex} = 488$ nm). Foto da membrana **XSB30-MB/PEO/SA** sob luz ambiente (E) e sob luz no UV (F, 365 nm), micrografia de confocal (G, ao ser excitada com *laser* verde, $\lambda_{ex} = 514$ nm) e micrografia de confocal sobrepostas a micrografia de transmitância (H, a micrografia de fluorescência foi obtida ao ser excitada com *laser* verde, $\lambda_{ex} = 524$ nm). As colorações são escolhidas para aumentar o contraste nas imagens. As barras brancas nas imagens (C) e (G) representam 150 μm e 100 μm respectivamente.



Não foi possível observar através da microscopia de fluorescência a região que o xerogel modificado ficou nas nanofibras. Contudo a desprotonação da **MB** possivelmente está relacionada à interface de interação dos dois polímeros orgânicos. O **XSB30-MB** possui carga positiva, interagindo de forma similar com o **SA** como o que foi observado para a sonda **DSMI**. Somando a isso o fato de que a coloração do **XSB30-MB** indica regiões mais superficiais da sonda no material, parte da **MB** encontra-se disponível na interface **SA - PEO**, desprotonando devido à interação dos oxigênios do **PEO** e dos grupos disponíveis COO^- do **SA** (**Figura 62**). A hipótese foi testada através da reticulação das nanofibras de **XSB30-MB/PEO/SA** com CaCl_2 que, como foi mostrado no capítulo 4.1 deste trabalho, leva à lavagem e eliminação de grande parte do **PEO**, além de ocupar os grupos COO^- com a coordenação com Ca^{2+} . O resultado das membranas reticuladas pode ser observado na **Figura 63**.

Figura 62 - Representação esquemática da composição de uma nanofibra de **XSB30-MB/PEO/SA** mostrando algumas interações dos grupos da **MB** com os oxigênios do **PEO** e COO^- do **SA**.



Com a reticulação as membranas com **XSB30** modificados exibiram intensa emissão de fluorescência no laranja e amarelo-esverdeado sob luz UV (365 nm) (**Figura 63A e 63E**). Para ambas as modificações, o processo de reticulação levou a um efeito de agregação do xerogel nas fibras. Apesar da morfologia ser predominantemente mantida (**Figura 63B e 63F**), a agregação resultou da reorganização das partículas de xerogel durante o procedimento (de reticulação) com a adição lenta de CaCl_2 aquoso nas nanofibras umedecidas em etanol absoluto. Nas micrografias de fluorescência, observou-se que a distribuição de xerogel nas membranas reticuladas foi homogênea, com intensa fluorescência e que não houve diferença nos comprimentos de onda de emissão para o sistema com o **XSB30-DMASP** (**Figura 63C-D**). Para a modificação com **MB** a emissão ocorreu preferencialmente com a excitação em 405 nm (**Figura 63G**). O efeito da reticulação é mais bem observado através dos espectros de emissão para as duas membranas (**Figura 64**).

Figura 63 - Foto da membrana de **XSB30-DMASP/PEO/SA reticuladas** sob luz no UV (A, 365 nm), micrografia de **SEM** (B), de confocal ao ser excitada com *laser* azul, $\lambda_{ex} = 488$ nm (C) e de confocal ao ser excitada com *laser* verde, $\lambda_{ex} = 514$ nm (D). Foto da membrana **XSB30-MB/PEO/SA reticuladas** sob luz no UV (E, 365 nm), micrografia de **SEM** (F), de confocal ao ser excitada com *laser* violeta, $\lambda_{ex} = 405$ nm (G) e de confocal ao ser excitada com *laser* verde, $\lambda_{ex} = 514$ nm (H). As colorações são escolhidas para aumentar o contraste nas imagens.

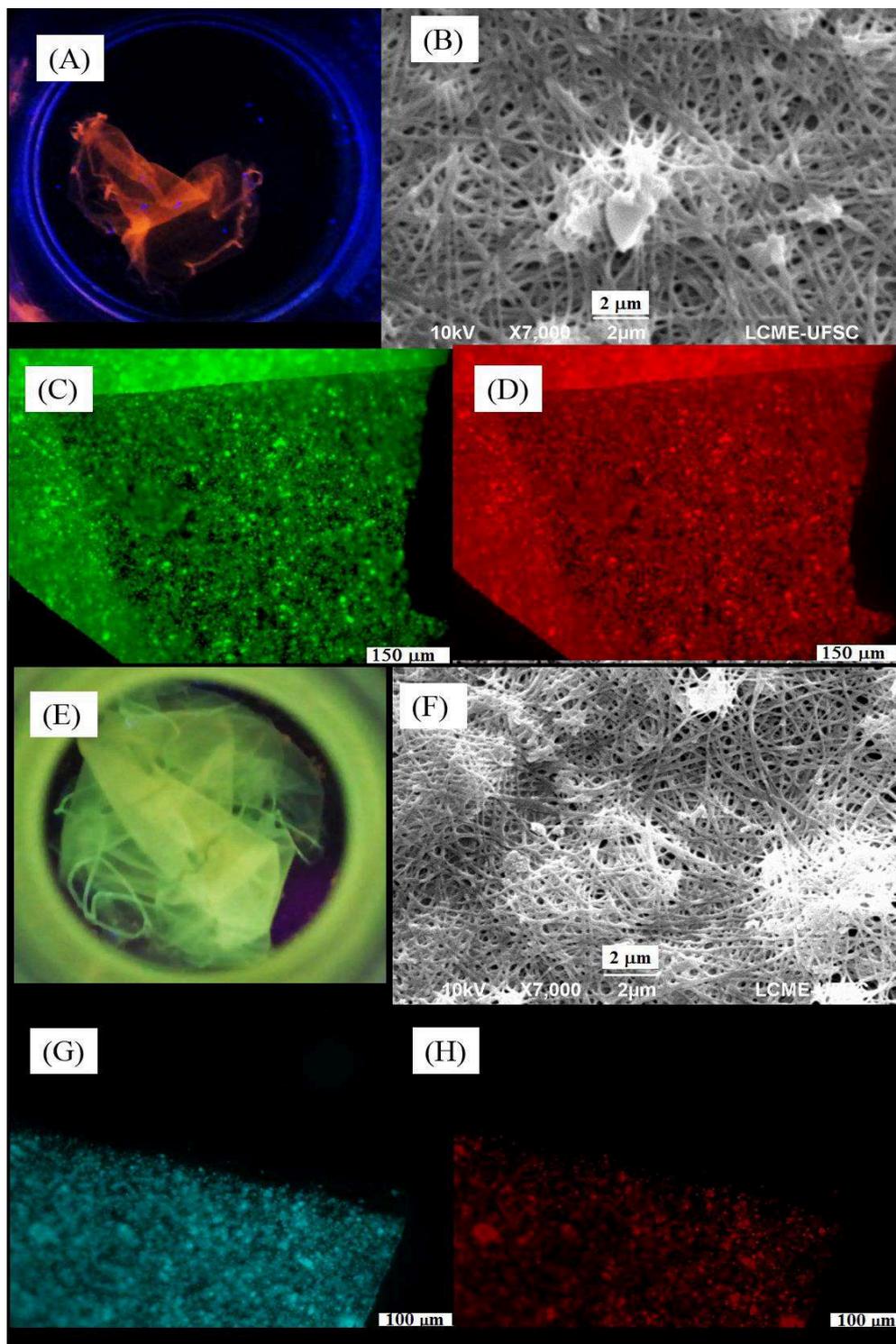
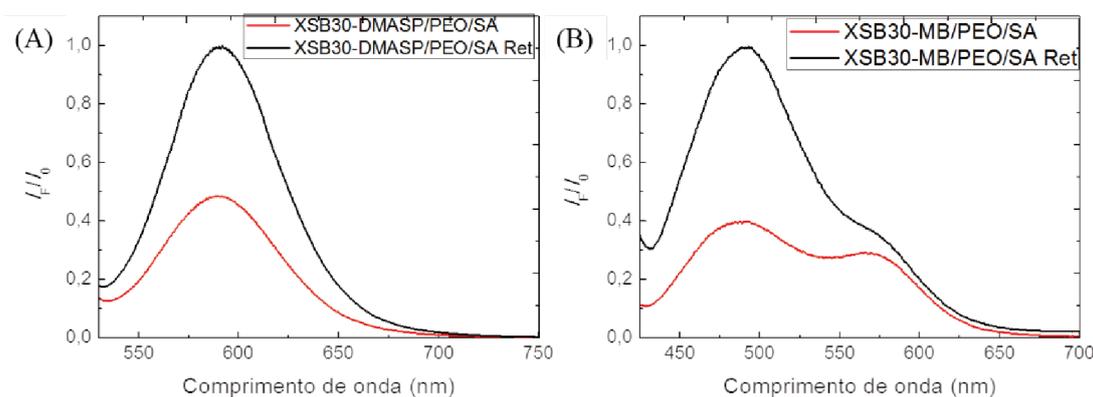


Figura 64 - Espectros de emissão de fluorescência para as nanofibras de **XSB30-DMASP/PEO/SA** antes (vermelho) e após a reticulação (preto) (A) e, espectros de emissão para as nanofibras de **XSB30-MB/PEO/SA** antes (vermelho) e após a reticulação (preto) (B). **XSB30-DMASP/PEO/SA** $\lambda_{ex} = 514$ nm e **XSB30-MB/PEO/SA** $\lambda_{ex} = 400$ nm, $V = 700$ V e *slit* de emissão e excitação de 5 nm.



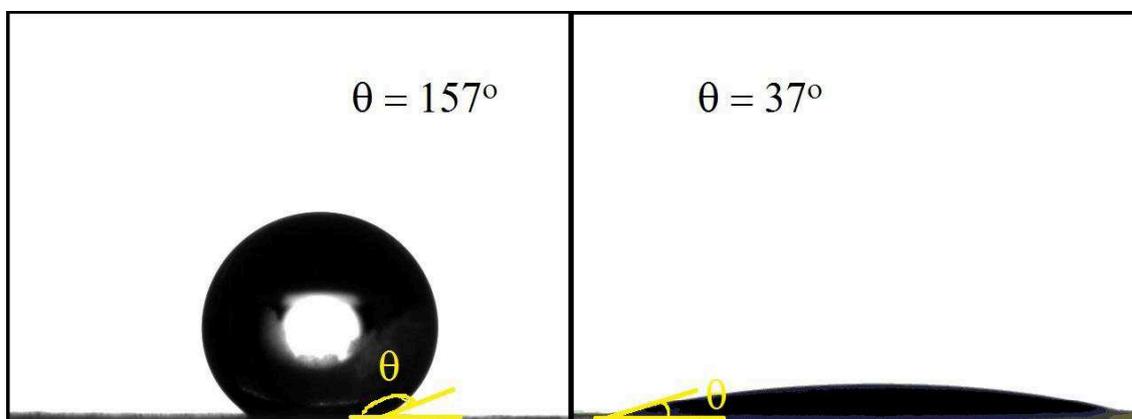
A emissão de fluorescência para ambos os sistemas aumentou devido ao efeito de agregação observado anteriormente por microscopia de fluorescência. Como observado através das micrografias, não houve mudanças no comprimento de emissão para as fibras obtidas com **XSB30-DMASP/PEO/SA** após a reticulação porque o procedimento não é capaz de causar modificações na dispersão eletrônica da sonda (**Figura 64A**).

Por outro lado, nas membranas contendo o xerogel modificado com a **MB**, após a reticulação a proporção entre as bandas com $\lambda_{em} = 478$ nm e $\lambda_{em} = 550$ nm diminuiu (**Figura 64B**). A banda em $\lambda_{em} = 550$ nm está relacionada à emissão da espécie desprotonada da **MB**. Com o procedimento de reticulação, parte da **MB** foi protonada novamente devido à lavagem do **PEO** e a ocupação de parte dos sítios de interação devido à coordenação (COO^-) com o Ca^{2+} . Como foi mostrado por estudos anteriores, a desprotonação da **MB** pode ocorrer com a adição de CN^- , o que pode possibilitar a utilização da membrana como sensor do ânion em meio aquoso (NANDI et al., 2014, 2017; STOCK, 2018). Realmente foi possível notar a desprotonação do material novamente ao ser adicionado CN^- (**Figura S14**), contudo, por não ser o foco atual deste trabalho e por ser possível uma melhoria no sistema para evitar a parcial desprotonação da **MB** no próprio material, a aplicação do material como sensor será mantida como perspectiva.

O **XSB30** é um material hidrofóbico, isto é, o ângulo de contato de uma gota d'água com o material é muito alto (152° , **Figura 65A**) e o mesmo foi observado para os xerogéis modificados. Já as membranas das nanofibras de **XSB30** com **PEO/SA** reticuladas resultaram em baixos ângulos de contato (**Figura 65B**). Este resultado pode indicar uma

boa alternativa para a modificação de interação em superfície de membranas através da dispersão de materiais hidrofóbicos em matrizes hidrofílicas. Não houve diferenças significativas nos ângulos de contato dos xerogéis modificados.

Figura 65 - Imagens obtidas para as medidas de ângulo de contato para o **XSB30** (A) e para as nanofibras reticuladas de **XSB30-DMASP/PEO/SA** (B).



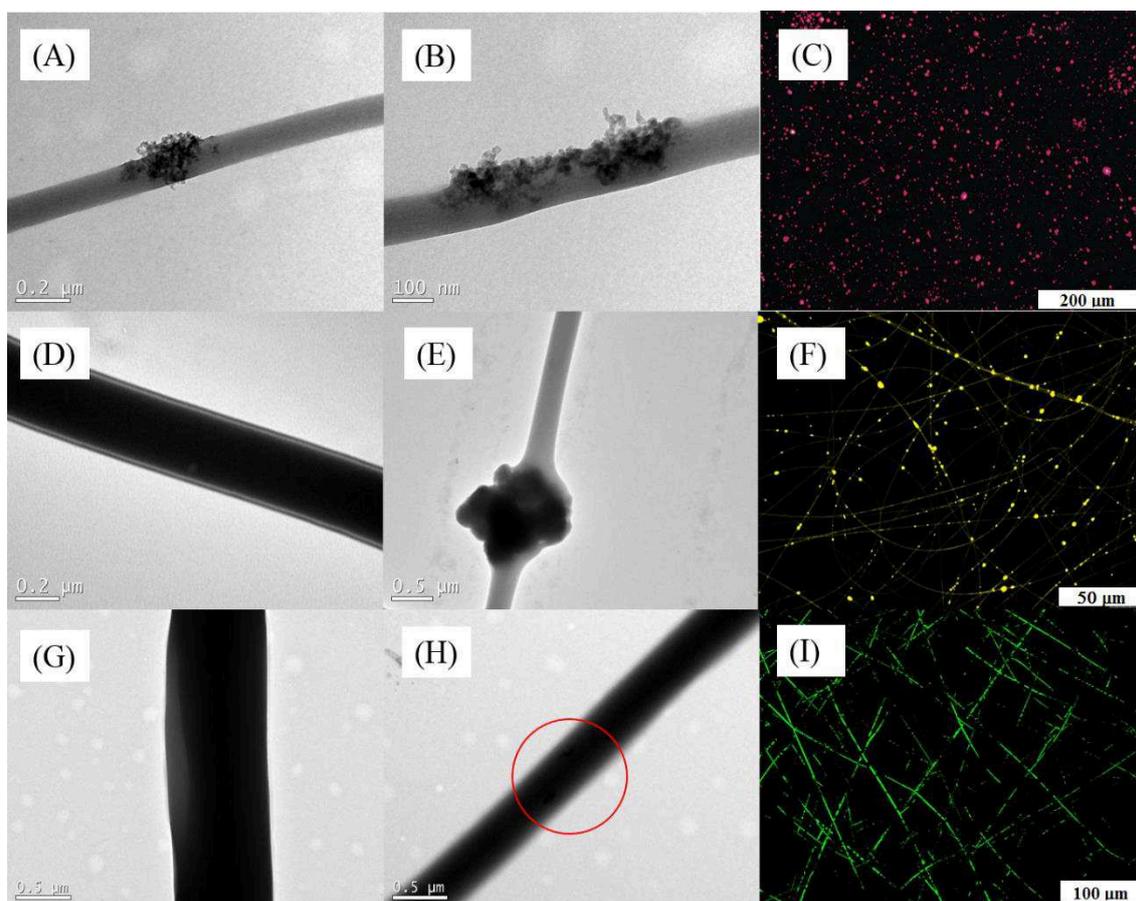
4.4.3. DISPERSÃO DO XEROGEL EM DIFERENTES SISTEMAS: EFEITO DA HIDROFOBICIDADE

É devido à hidrofobicidade do xerogel que a distribuição do material ao longo das nanofibras eletrofiadas com **PEO/SA** é desigual e possui grande quantidade de agregados. Assim, o uso de sistemas de solventes mais hidrofóbicos pode favorecer uma melhor distribuição do **XSB30** na matriz eletrofiada. Desta forma, os sistemas **CA** e **PCL/PLA** e o xerogel **XSB30-DMASP** (por sua fluorescência ser mais intensa) foram usados para verificar a distribuição do material quando são usados solventes pouco polares. As condições da eletrofiação foram: para **XSB30-DMASP/PEO/SA**, distância de 13 cm, vazão de 0,25 mL h⁻¹ e tensão aplicada no injetor de 13 kV; para **XSB30-DMASP/CA**, distância de 10 cm, vazão de 0,50 mL h⁻¹ e tensão aplicada no injetor de 8 kV e; para **XSB30-DMASP/PCL/PLA**, distância de 16 cm, vazão de 2,50 mL h⁻¹ e tensão aplicada no injetor de 10 kV. Pode-se descartar os efeitos de vazão na distribuição do xerogel devido à pequena quantidade de solução que é coletada para fazer as micrografias.

Como era esperado, em sistemas mais hidrofílicos, onde o solvente usado é a água, a aglomeração do xerogel é intensa devido à coesão entre as partículas da espécie ser maior do que a adesão com o solvente que arrasta a solução polimérica na eletrofiação. Isso fica claro ao se observar as micrografias de **TEM** (**Figura 66A-B**) e a micrografia de fluorescência (**Figura 66C**). Para o sistema **XSB30-DMASP/CA**, há regiões de

completa distribuição das partículas promovendo um efeito de contraste mais escuro nas micrografias de TEM (**Figura 66D**) e regiões de aglomerados (**Figura 66E**). O xerogel disperso nessas regiões fica claro na micrografia confocal (**Figura 66F**), onde podem ser observados aglomerados fluorescentes nas nanofibras ao mesmo tempo em que a definição da forma das nanofibras fica mais clara, em comparação com a micrografia para as nanofibras de **XSB30-DMASP/PEO/SA** (**Figura 66C**). Já o sistema predominantemente hidrofóbico, **XSB30-DMASP/PCL/PLA**, resultou em distribuição ainda melhor do **XSB30-DMASP** na matriz polimérica eletrofiada (**Figura 66G**) com pequenas aglomerações (ver destaque na **Figura 66H**). Mesmo com a presença do metanol, as interações do material com o clorofórmio fazem com que a distribuição das partículas do xerogel seja homogênea durante a formação do jato na eletrofição, formando fios inteiramente fluorescentes (**Figura 66I**).

Figura 66 - Micrografias de TEM para as nanofibras de **XSB30-DMASP/PEO/SA** (não reticuladas) (A e B) e de confocal (C, ao ser excitada com *laser* verde, $\lambda_{ex} = 514$ nm); micrografias de TEM para as nanofibras de **XSB30-DMASP/CA** (D e E) e de confocal (F, ao ser excitada com *laser* verde, $\lambda_{ex} = 514$ nm) e; micrografias de TEM das nanofibras de **XSB30-DMASP/PCL/PLA** (G e H) e de confocal (I, ao ser excitada com *laser* verde, $\lambda_{ex} = 514$ nm). A coloração é escolhida para aumentar o contraste nas imagens.



Novamente, comparando em solução, o ancoramento da sonda no **XSB30** levou ao aumento no rendimento quântico absoluto, já que ocasionou uma diminuição nos graus de liberdade rotacional das moléculas do fluoróforo, de forma a evitar a relaxação vibracional.

Quando disperso em matriz polimérica eletrofiada, a emissão do fluoróforo no **XSB30-DMASP** é ainda maior (**Tabela 12**) do que no xerogel não disperso ($\Phi = 0,594$) porque com a dispersão na matriz eletrofiada há um efeito de encapsulamento e concentração do fluoróforo sem que haja auto-absorção. Quando em matriz hidrofílica de **PEO/SA**, o rendimento quântico antes da reticulação ($\Phi = 0,594$) mostrou-se um pouco maior do que para o mesmo sistema reticulado ($\Phi = 0,551$) que pode estar relacionado ao efeito de aglomeração ocasionado pela reticulação que favorece um pouco mais os fenômenos de auto-absorção da sonda em comparação com a matriz não reticulada, devido a efeitos de empacotamento, contudo a diferença é pequena. Os rendimentos quânticos para as nanofibras de **XSB30-DMASP/CA** ($\Phi = 0,447$) e **XSB30-DMASP/PCL/PLA** ($\Phi = 0,490$) são menores que a dispersão em matriz de **PEO/SA**. Isso é devido à dispersão da sonda através da interação com os componentes da matriz eletrofiada, o que leva à perda energética do fluoróforo. É mais ou menos o que se observa quando a sonda está em solução, contudo com efeito quase 100 vezes menor, já que a dispersão de energia para soluções é mais eficiente do que para sólidos. Outra hipótese é que, como foi mostrado para as nanofibras de **CA/DSMI**, há encapsulação de quantidades de solventes no interior das fibras. Como estas quantidades podem estar relacionadas às interações com o xerogel, a dispersão de energia pode levar à redução de rendimento quântico. Contudo, este efeito é difícil de ser afirmado e mais estudos devem ser relacionados com a sonda em estado sólido para avaliar com clareza as interações xerogel-sonda-polímero-solvente. Os comprimentos de onda de excitação e emissão para as membranas produzidas (**Tabela 12**) não sofreram grandes deslocamentos com as mudanças dos sistemas, o que foi observado também pela ausência de diferenças na emissão de fluorescência no modo confocal das amostras das dispersões nas matrizes eletrofiadas, mostrando o efeito predominante de aprisionamento do fluoróforo no xerogel. Para as nanofibras produzidas por **XSB30-MB/PEO/SA**, contudo, foi observado que todas as condições levaram à desprotonação da sonda. Mesmo no xerogel não misturado com os polímeros (**Tabela 12**), foi possível observar dois comprimentos de onda de emissão, resultado da formação da espécie desprotonada da **MB**. Nas membranas

esse efeito foi diminuído através do encapsulamento do xerogel na matriz eletrofiada, mas não foi completamente suprimido devido às interações da sonda com os polímeros. Mesmo assim, o aumento na rigidez do fluoróforo devido ao encapsulamento nas nanofibras aumentou em quase 3 vezes o rendimento quântico. Novamente, quando reticuladas, apesar de diminuir o efeito de desprotonação da **MB**, a aglomeração do **XSB30** na matriz polimérica causou uma sutil diminuição no rendimento quântico.

Tabela 12 - Comprimentos de onda de excitação (λ_{ex}) de emissão (λ_{em}), diâmetros médios, σ , rendimento quântico (Φ) e desvio padrão das medidas de rendimento quântico das nanofibras eletrofiadas com dispersões de **XSB30**. σ é o desvio dos diâmetros médios obtidos.

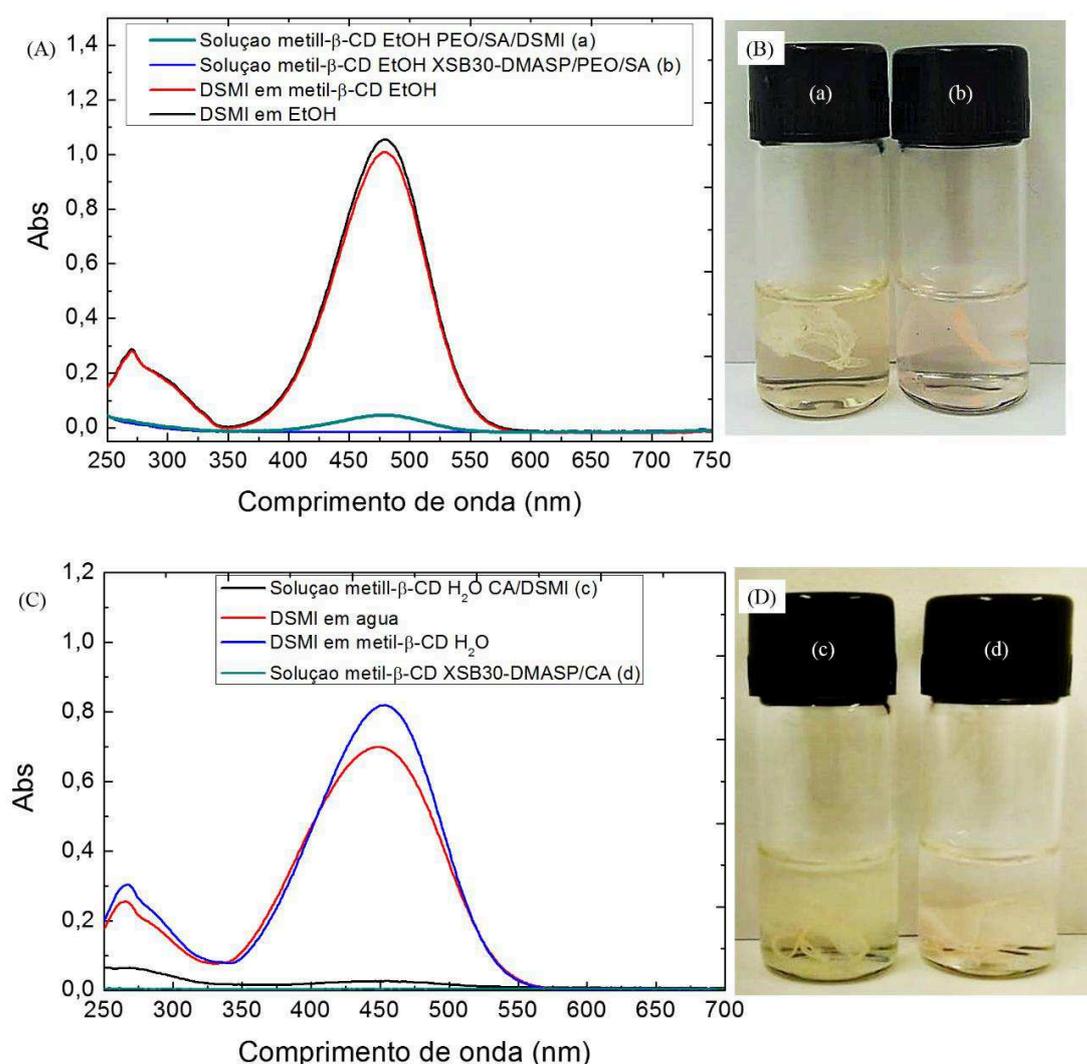
Composição	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	Diâmetro médio (nm)	σ (nm)	Φ absoluto (%)	Desvio padrão (%)
XSB30-DMASP	514	620	-	-	31,5	0,15
XSB30-MB	395	432 e 500	-	-	2,90	-
XSB30-DMASP/PEO/SA	514	608	184	50	59,4	0,23
XSB30-MB/PEO/SA	399	435 e 500	150	45	9,25	0,19
XSB30-DMASP/PEO/SA Ret	514	608	-	-	55,1	0,13
XSB30-MB/PEO/SA Ret	399	432 e 496	-	-	7,50	0,13
XSB30-DMASP/CA	514	605	487	151	44,7	1,30
XSB30-DMASP/PCL/PLA	514	604	542	192	49,0	1,10

4.4.4. ESTUDO DE LIXIVIAÇÃO

A principal intenção da produção dos xerogéis modificados neste trabalho era a busca de uma alternativa para evitar a lixiviação da sonda. Foram preparadas soluções etanólicas de metil- β -ciclodextrina (β -CD), onde as nanofibras de **PEO/SA/DSMI** (**Figura 67a**) e **XSB30-DMASP/PEO/SA** (**Figura 67b**) foram imersas por 2h, a fim de verificar se ocorria a lixiviação da sonda. Observou-se a lixiviação da sonda após 2 horas (**Figura 67A**). A solução etanólica da β -CD onde as nanofibras de **PEO/SA/DSMI** foram imersas apresentou absorção no comprimento de onda esperado para soluções da sonda em etanol- β -CD (**Figura 67A**). Já para a solução resultante da imersão das nanofibras com o xerogel, não foi possível observar absorção. O espectro de emissão de fluorescência da sonda nas nanofibras de **XSB30-DMASP/PEO/SA** também não sofreu nenhuma modificação, nem no comprimento de onda de emissão e nem na intensidade de emissão (**Figura S15**). Para as soluções aquosas de β -CD onde foram imersas nanofibras de **CA/DSMI** (**Figura 67c**) e **XSB30-DMASP/CA** (**Figura 67d**) o resultado foi análogo

(Figura 67C), a solução proveniente da imersão das membranas **CA/DSMI** apresentou absorção no comprimento de onda de absorção da sonda em solução aquosa de β -CD, o que não foi verificado para a solução resultante da imersão da membrana com xerogel modificado. Dessa forma, o ancoramento da sonda no **XSB30** foi eficiente para evitar o processo de lixiviação observado quando é feita a co-eletrofiliação da sonda não ancorada com os polímeros.

Figura 67 - Espectros de absorbância (A) para as soluções de **DSMI** em solução etanólica de β -CD (vermelho); **DSMI** em etanol (preto); solução etanólica de β -CD onde foram imersas as nanofibras de **PEO/SA/DSMI** (verde); onde foram imersas as nanofibras de **XSB30-DMASP/PEO/SA** (azul) e; (B) foto das nanofibras de **PEO/SA/DSMI** (a) e **XSB30-DMASP/PEO/SA** (b). Espectros de absorbância (C) para as soluções de **DSMI** em água (vermelho); **DSMI** em solução aquosa de β -CD (azul); solução aquosa de β -CD onde foram imersas as nanofibras de **CA/DSMI** (preto); onde foram imersas as nanofibras de **XSB30-DMASP/CA** (verde) e; (D) foto das nanofibras de **CA/DSMI** (c) e **XSB30-DMASP/CA** (d).



4.4.5. CONCLUSÕES PARCIAIS

A modificação dos xerogéis com os precursores das sondas fluorescentes **DMASP** e **PMB** resultou na produção de materiais com alta emissão de fluorescência e comportamento parecido (em termos de comprimentos de onda) dos conhecidos para as sondas em solução. A dispersão dos materiais em soluções de **PEO/SA** e a subsequente eletrofiação promoveu a formação de nanofibras com alta emissão de fluorescência e boa dispersão. Com a reticulação do sistema **xerogel-PEO/SA** foi possível obter materiais aglomerados, mas com homogênea distribuição na membrana, além de manter a morfologia das fibras. Ainda, foi constatado, através do comportamento da sonda **MB**, a distribuição dos polímeros **PEO** e **SA** nas nanofibras produzidas, indicando a interface entre os polímeros e a melhor interação da sonda com o **SA**.

Através da dispersão do xerogel modificado em sistemas de solventes e polímeros diferentes, foi possível estudar a diferença das distribuições do material fluorescente ao longo das nanofibras, aumentando a homogeneidade da dispersão, isto é, evitando aglomerações em sistemas mais hidrofóbicos, como o caso das fibras obtidas por **XSB30-DMASP/PCL/PLA**. Todos os sistemas apresentaram altos rendimentos quânticos mostrando a vantagem da eletrofiação destes materiais híbridos.

Ainda, com a produção de membranas híbridas através da ligação química da sonda ao xerogel, evitou-se o processo de lixiviação observado no capítulo anterior, sem causar grandes mudanças no processo da eletrofiação, indicando uma boa alternativa para o planejamento de materiais fluorescentes para a produção de dispositivos ópticos.

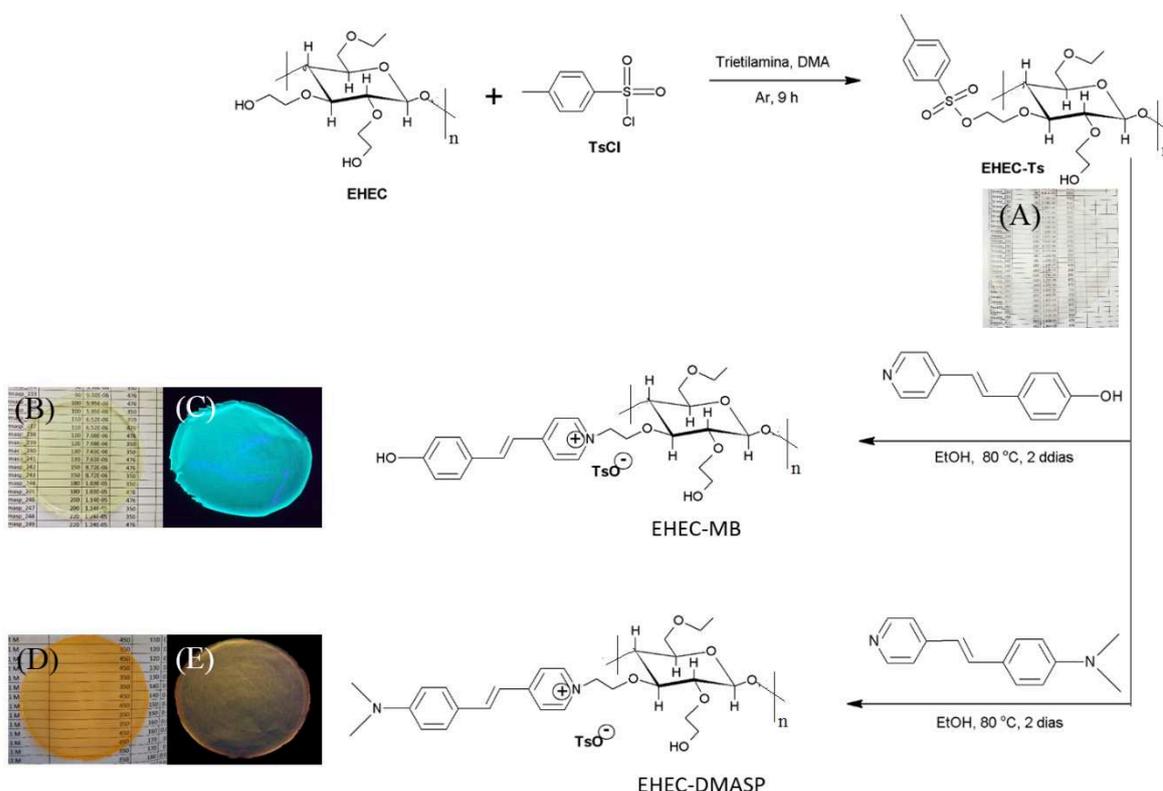
Outra alternativa para evitar a lixiviação é a modificação da cadeia de polímeros orgânicos. Em vista disso, o próximo e último capítulo deste trabalho apresenta o procedimento de ancoramento de sondas no polímero **EHEC** e co-eletrofiação destes polímeros modificados com o **PMMA**.

4.5. ALTERNATIVA PARA EVITAR A LIXIVIAÇÃO II: MODIFICAÇÃO DE CADEIA POLIMÉRICA.

4.5.1. MODIFICAÇÃO DA EHEC

A modificação da **EHEC** foi realizada a partir da tosilção dos grupos OH e posterior reação de substituição do grupo tosil pelas respectivas sondas (**Esquema 3**). O filme de **EHEC** tosilada (**EHEC-Ts**) formado foi transparente e sem coloração observada (**Esquema 3A**). Ao reagir com os precursores das sondas **PMB** e **DMASP**, formaram-se filmes com coloração amarela (**Esquema 3B**) e fluorescência ciano ao ser expostos à luz no UV (365 nm) (**Esquema 3C**) para a **EHEC-MB**. Filmes com coloração alaranjada (**Esquema 3D**) e fluorescência na mesma cor ao ser exposto à luz no UV (365 nm) (**Esquema 3E**) foram obtidos para a **EHEC-DMASP**, indicando o ambiente hidrofílico em que ambas as sondas estão inseridas.

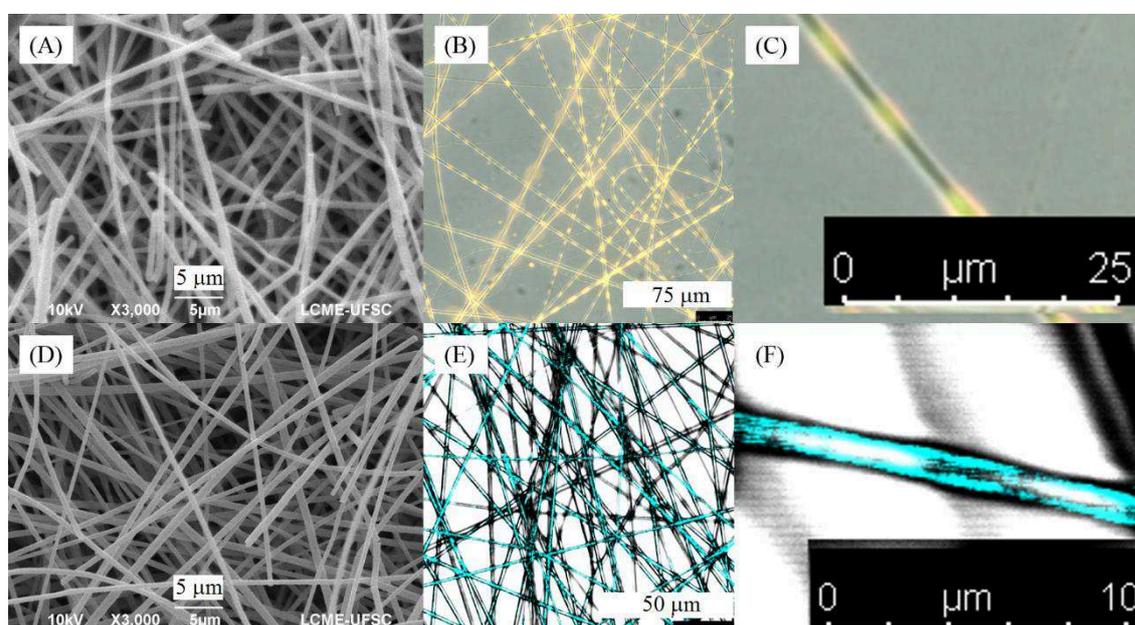
Esquema 3 - Modificação da **EHEC** através do ancoramento do **DMASP** e **PMB**; o filme da **EHEC-Ts** (A), o filme da **EHEC-MB** sob luz ambiente (B) e sob luz no UV (C, 365 nm) e; o filme da **EHEC-DMASP** sob luz ambiente (D) e sob luz no UV (E, 365 nm).



4.5.2. CO-ELETROFIAÇÃO DAS EHECs MODIFICADAS COM PMMA

A co-eletrofiação das **EHECs** modificadas com **PMMA** ocorreu da mesma forma realizada para as misturas de **PMMA/EHEC**, escolheu-se as concentrações de 5% de **PMMA** e 2,5% de **EHEC** foram escolhidos. Os parâmetros para a eletrofiação foram: distância de 13 cm, vazão de 0,5 mL h⁻¹ e tensão aplicada de 14 kV. As nanofibras formadas não apresentaram contas e foram homogêneas com diâmetros médios de 712±252 nm e 593±170 nm para **EHEC-DMASP/PMMA** (**Figura 68A**) e **EHEC-MB/PMMA** (**Figura 68D**), respectivamente.

Figura 68 - Micrografias de **SEM** para as nanofibras de **EHEC-DMASP/PMMA** (A) e de confocal sobrepostas as micrografias de transmissão (B e C, a micrografia de fluorescência foi obtida a partir da emissão da amostra ao ser excitada com *laser* verde $\lambda_{ex} = 514$ nm). Micrografias de **SEM** para as nanofibras de **EHEC-MB/PMMA** (D) e de confocal sobrepostas as micrografias de transmissão (E e F, a micrografia de fluorescência foi obtida a partir da emissão da amostra ao ser excitada com *laser* violeta $\lambda_{ex} = 405$ nm). As colorações são escolhidas para aumentar o contraste nas imagens.

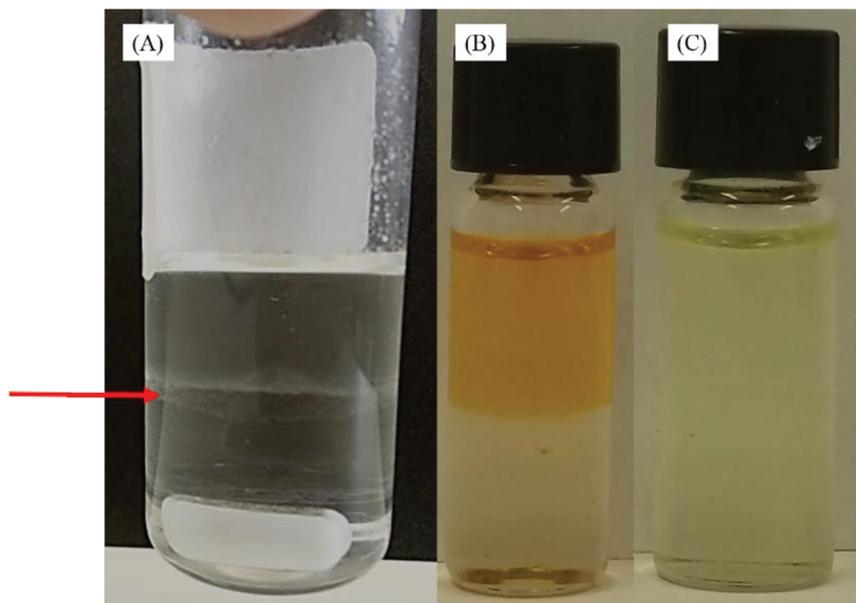


As micrografias de fluorescência das nanofibras produzidas com a modificação **EHEC-DMASP** indicaram uma distribuição particular do polímero modificado: as fibras não apresentaram contas, mas apresentaram regiões de maior concentração da **EHEC-DMASP**, formando “nano-correntes” (**Figura 68B-C**). Para as nanofibras produzidas com a modificação **EHEC-MB** a distribuição da sonda foi mais homogênea (**Figura 68E-F**). Esse fato, somado à diminuição do diâmetro médio e da dispersidade das fibras formadas, indica que a modificação **EHEC-MB** aumentou a interação da **EHEC-MB**

com o solvente, sendo arrastada de forma mais homogênea durante a eletrofição. Na **Figura 68F** esse efeito pode ser constatado pela emissão de fluorescência em regiões mais superficiais das fibras, deixando um espaço “vazio” (sem emissão de fluorescência) no meio. Ao ser arrastada pelo solvente na eletrofição, a **EHEC-MB** migra para a superfície da fibra, causando o efeito observado.

Além disso, a **MB** possui em sua estrutura o grupo OH, que pode promover uma melhor interação da **EHEC-MB** com **PMMA**, diferentemente do grupo dimetilamino na **EHEC-DMASP**, que aumenta o impedimento estereo para que ocorram interações favoráveis e o resultado são regiões com maiores concentrações de **EHEC-DMASP**. A **EHEC** não modificada também segrega-se em soluções com o **PMMA** em **DMF** (**Figura 69A**), assim como a solução **EHEC-DMASP/PMMA** (**Figura 69B**), porém não foi observada a mesma segregação para **EHEC-MB/PMMA** (**Figura 69C**). A segregação foi observada nas soluções depois de uma hora em repouso, enquanto para solução **EHEC-MB** não foi observada segregação mesmo após várias semanas.

Figura 69 - Fotos das soluções de **PMMA/EHEC** (A), **EHEC-DMASP** (B) e **EHEC-MB** (C) em **DMF** após uma semana de repouso.



O rendimento quântico para as **EHECs** modificadas foram ainda maiores do que o observado para os xerogéis modificados (**Tabela 13**). O rendimento quântico para **EHEC-DMASP** ($\Phi = 0,702$) e **EHEC-MB** ($\Phi = 0,171$) foram um pouco maiores do que para as nanofibras de **EHEC-DMASP/PMMA** ($\Phi = 0,641$) e **EHEC-MB/PMMA** ($\Phi = 0,131$), provavelmente porque nas nanofibras a dispersão de material fluorescente é maior do que nos filmes, efeito traduzido na difusão energética que reduz o rendimento

quântico. É interessante observar que, o comprimento de onda de emissão para a **EHEC-DMASP** nas nanofibras, deslocou-se para λ_{em} equivalentes da sonda em microambientes mais hidrofílicos em comparação com o filme **EHEC-DMASP**, devido ao efeito de concentração da **EHEC** em regiões discretas bem definidas como foi constatado pelas micrografias de fluorescência.

Tabela 13 - Comprimentos de onda de excitação (λ_{ex}) de emissão (λ_{em}), diâmetros médios, σ , rendimento quântico (Φ) e desvio padrão das medidas de rendimento quântico, das nanofibras eletrofiadas de **EHEC** modificada com **PMMA**. σ é o desvio dos diâmetros médios obtidos.

Composição	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	Diâmetro médio (nm)	σ (nm)	Φ absoluto (%)	Desvio padrão (%)
EHEC-DMASP	488	602	-	-	70,2	0,17
EHEC-MB	399	497	-	-	17,1	0,10
EHEC-DMASP/PMMA	488	582	712	252	64,1	4,3
EHEC-MB/PMMA	399	486	593	170	13,1	2,9

4.5.3. POSSÍVEL APLICAÇÃO DAS NANOFIBRAS DE **EHEC-MB/PMMA** COMO SENSORES ÓTICOS DE CN^-

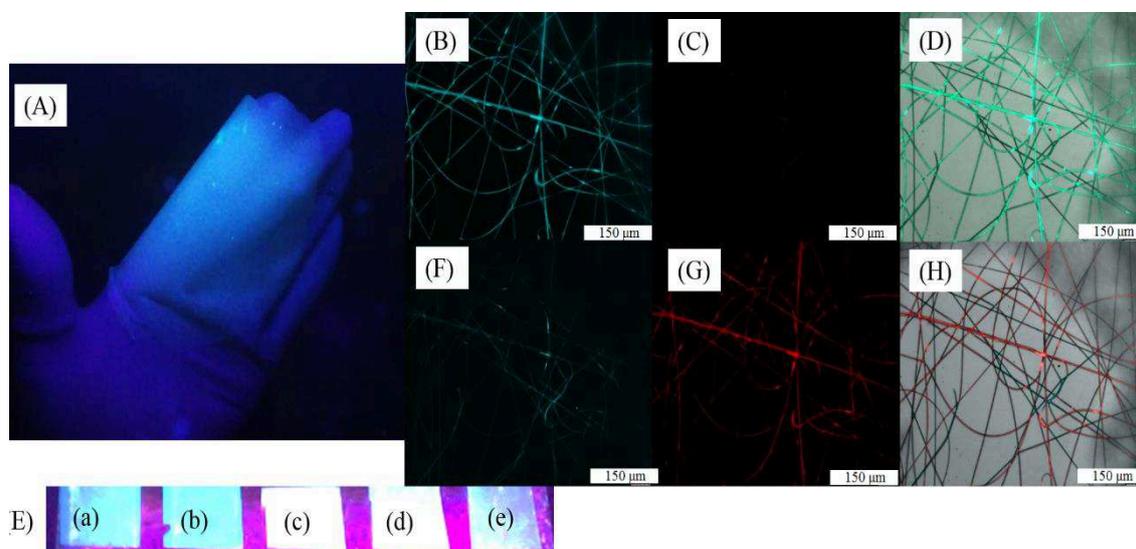
Por fim, como trabalhos anteriores com filmes de **EHEC-MB** mostraram seletividade para a detecção do íon CN^- em solução aquosa, (STOCK, 2018; NANDI et al. 2014, 2017) estudou-se brevemente a possibilidade de resposta das membranas produzidas para esta aplicação. Como foi mostrado no capítulo 4.1 deste trabalho, a eletrofição da blenda **PMMA/EHEC** levou à produção de nanofibras hidrofílicas e insolúveis. Neste caso, alguns testes iniciais para a detecção de CN^- em meio aquoso foram realizados. Na **Figura 70** são mostrados os resultados da adição de solução aquosa de CN^- nas nanofibras de **EHEC-MB/PMMA**.

Na **Figura 70A** é mostrada a membrana produzida por **EHEC-MB/PMMA** sob luz no UV (365 nm). Pedacos dessa membrana foram recortados e colocados em lâmina de vidro (**Figura 70E**), sendo que um pedaço foi usado como branco (**Figura 70a**). Nos outros, foram adicionadas soluções aquosas (concentrações de 10^{-4} mol L^{-1}) de CH_3COONa (**Figura 70b**), KCN (**Figura 70c**), sulfeto (**Figura 70d**) e NaF (**Figura 70e**). Com a adição de solução aquosa com concentração de 10^{-4} mol L^{-1} de CN^- e de sulfeto nas nanofibras de **EHEC-MB/PMMA**, observou-se a supressão da fluorescência (**Figura 70c-d**), mas o mesmo não ocorreu para os outros ânions estudados.

A supressão da fluorescência através da adição de CN^- pôde ser analisada também por microscopia de fluorescência. Para as nanofibras antes da adição de CN^- , a imagem

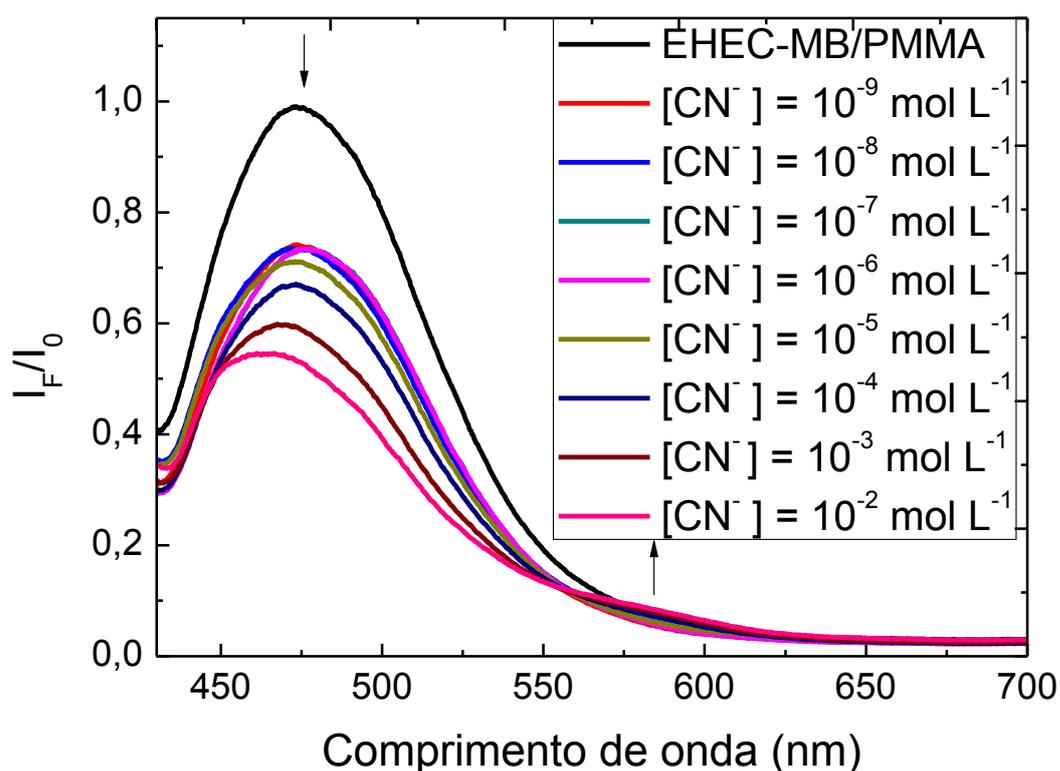
(**Figura 70**) resultou predominantemente da emissão da amostra ao ser excitada em comprimento de onda de 360 nm (**Figura 70D**). Já após a adição do CN^- , a emissão foi predominante na região do vermelho (**Figura 70H**), ao ser excitada em comprimentos de onda 515 - 560 nm. Este resultado corrobora com o espectro de emissão obtido ao adicionar concentrações de CN^- às nanofibras de **EHEC-MB/PMMA**. Observa-se a supressão da emissão em $\lambda_{\text{em}} = 486$ nm em conjunto com o surgimento da banda em $\lambda_{\text{em}} = 588$ nm (**Figura 71**).

Figura 70 - Foto da membrana de **EHEC-MB/PMMA** sob luz no UV (365 nm) (A), micrografias de fluorescência das nanofibras de **EHEC-MB** ao serem excitadas em $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm (B), em $\lambda_{\text{ex}} = 515$ -560 nm (C) e sobreposição das micrografias de fluorescência com a micrografia de transmissão (D). Micrografias de fluorescência das nanofibras de **EHEC-MB** após adição de CN^- aquoso na concentração de 10^{-4} mol L $^{-1}$ ao serem excitadas em $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm (F) e em $\lambda_{\text{ex}} = 515$ -560 nm (G) e sobreposição das micrografias de fluorescência com a micrografia de transmissão (H). Foto de pedaços da membrana em (A): sem adição (a) e com adição de solução aquosas de CH_3COONa (b), KCN (c), sulfeto (d) NaF (e) sob luz no UV (365 nm). As colorações das micrografias de fluorescência são escolhidas para aumentar o contraste. As barras brancas representam 150 μm .



A pequena concentração de espécie fluorescente dispersa na matriz polimérica da membrana de **EHEC-MB/PMMA** e o baixo rendimento quântico esperado para a sonda como espécie desprotonada gera um aparecimento discreto da banda em 588 nm. Foram realizados alguns testes para tentar aumentar as espécies fluorescentes no meio, porém, com o aumento de **EHEC-MB** nas soluções para formação das nanofibras com **PMMA**, observou-se que a **MB** começou a desprotonar o que inviabiliza a sua utilização como sensor. É possível que estudos de blends com outros polímeros possa melhorar o sistema, sendo assim, mais estudos deverão ser realizados para a aplicação das nanofibras como sensores óticos.

Figura 71 - Espectros de emissão obtidos para adição de CN^- em meio aquoso em várias concentrações nas membranas eletrofiadas de **EHEC-MB/PMMA**. $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$, $V = 700 \text{ V}$ e *slit* de emissão e excitação de 5 nm.



Nesse tipo de sistema não foi observada a lixiviação do corante, da mesma forma que quando as sondas foram ancoradas no xerogel. Alguns espectros de fluorescência após a lavagem das membranas com etanol nas **Figuras S16 e S17** no **Apêndice A** deste trabalho.

4.5.4. CONCLUSÕES PARCIAIS

A estratégia de modificação da cadeia polimérica da **EHEC** para realizar a eletrofição em blenda com o **PMMA** resultou em fibras homogêneas, hidrofílicas e insolúveis em meio aquoso. Notou-se que pequenas mudanças nos grupos dos precursores das sondas influenciaram a distribuição do polímero na matriz polimérica, gerando um efeito interessante para as nanofibras de **EHEC-DMASP/PMMA**. A possibilidade de formar regiões específicas nas fibras pode levar a formas de produção de dispositivos de detecção e dispositivos foto-eletrônicos para diversas aplicações.

Ainda, as nanofibras obtidas a partir da **EHEC-MB/PMMA** inicialmente, mostraram-se promissoras na detecção dos ânions CN^- e sulfeto através de efeitos de supressão de fluorescência observados. Mais estudos deverão ser desenvolvidos de modo

a elucidar se os resultados obtidos inicialmente neste trabalho poderão levar a construção de dispositivos ópticos mais sensíveis do que aqueles já produzidos até aqui.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A construção de membranas fluorescentes por eletrofição foi possível em todos os sistemas estudados, tanto com a adição da sonda **DSMI** nos sistemas a serem eletrofiados, como também através da modificação de materiais a base de sílica (xerogel de sílica) e modificação da cadeia polimérica de **EHEC**.

A desvantagem do primeiro caso é que a eletrofição com a sonda livre resultou na lixiviação do fluoróforo ao imergir as membranas produzidas em solução, contudo, o sistema eletrofiado apresentou maior eficiência de fluorescência, evidenciado pelos altos rendimentos quânticos em comparação ao obtido para a **DSMI** em solução. Ainda, a adição da sonda em sistemas eletrofiados indicou um bom artifício para estudar retenção de solventes por polímeros, como foi o caso das membranas produzidas por **CA/DSMI**, ou de estudar domínios poliméricos em blendas imiscíveis, como o caso do sistema **PCL/PLA/DSMI**.

Ao serem ancorados em xerogel de sílica, as sondas **DSMI** e **MB** resultaram novamente em sistemas eficientes em emissão de fluorescência e não foram lixiviadas, como o primeiro caso. Os altos rendimentos quânticos das sondas ancoradas em xerogel comparados aos obtidos para soluções, foram ainda maiores quando os xerogéis modificados foram dispersos em matriz polimérica eletrofiada. As membranas produzidas por **XSB30-DMASP/PEO/SA** foram hidrofílicas na superfície, indicando um possível uso dessas membranas em sistemas que necessitam de matrizes hidrofílicas/hidrofóbicas, como o caso de filtros para separação de combustíveis. Foi possível aumentar a dispersão destes sistemas com grande eficiência ao aumentar a hidrofobicidade da solução para eletrofição, como foi o caso das nanofibras obtidas para **XSB30-DMASP/PCL/PLA** indicando um bom modelo para a dispersão de materiais em membranas eletrofiadas.

Ao funcionalizar a **EHEC** com as sondas **MB** e **DMASP**, novamente, altos rendimentos quânticos foram obtidos, com a vantagem de que nas cadeias de **EHEC** a sonda **MB** não foi desprotonada como ocorreu para **XSB30-MB**, mantendo ao máximo a possibilidade de aplicação dos sistemas eletrofiados com **EHEC-MB** para a construção de sensores óticos. Foi possível observar a distribuição da **EHEC-DMASP** em regiões específicas das nanofibras de **EHEC-DMASP/PMMA** formando estruturas apelidadas de “nanocorrentes”, e da **EHEC-MB** em regiões superficiais nas nanofibras de **EHEC-MB/PMMA** devido ao arraste pelo solvente e pela melhor interação da **EHEC-MB** com o **PMMA**.

Ainda, a encapsulação da sonda e do precursor em meio micelar pode indicar uma outra alternativa para aumentar a emissão de fluorescência em sistemas aquosos e eletrofiados.

Os estudos apresentados nesta Tese podem ser continuados por meio de experimentos com blendas poliméricas mais eficientes e formas de funcionalização que permitam maiores aplicações. Além disso, estudos de eficiência energética através de medições como de impedância na superfície, são capazes de elucidar melhor o comportamento destas membranas para aplicações em dispositivos óticos e foto-eletrônicos.

Como perspectiva, as membranas aqui produzidas podem ser aplicadas em sistemas biológicos para crescimento celular e controle bacteriano, assim como, talvez, para identificação de espécies biológicas como proteínas e exossomos, que são nanomessageiros celulares identificadores de várias doenças.

6. REFERÊNCIAS

- ABDEL-HALIM, S. T. Steady-state fluorescence and photo-isomerization study of 1-methyl-4'-(p-N,N dimethyl-amino styryl) pyridinium iodide. **Journal of Luminescence**, v. 131, n. 1, p. 30–35, 2011.
- AGARWAL, S.; WENDORFF, J. H.; GREINER, A. Use of electrospinning technique for biomedical applications. **Polymer**, v. 49, n. 26, p. 5603–5621, 2008.
- AL-ANSARI, I. A. Z. Interaction of solvent with the ground and excited state of 2- and 4-[4-(dimethylamino)styryl]-1-alkylpyridinium iodides: an absorption and fluorescence study. **Bulletin de la Societe Chimique de France**, v. 134, n. 6, p. 593–599, 1997.
- ALBORZI, S.; LIM, L. T.; KAKUDA, Y. Electrospinning of sodium alginate-pectin ultrafine fibers. **Journal of Food Science**, v. 75, n. 1, p. 100–107, 2010.
- ALI, U.; KARIM, K. J. B. A.; BUANG, N. A. A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). **Polymer Reviews**, v. 55, n. 4, p. 678–705, 2015.
- ANDRADY, A. L. **Science and Technology of polymer nanofibers**. 1. ed. Hoboken, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- ANGAMMANA, C. J.; JAYARAM, S. H. Analysis of the effects of solution conductivity on electrospinning process and fiber morphology. **IEEE Transactions on Industry Applications**, v. 47, n. 3, p. 1109–1117, 2011.
- ANSALONI, L.; DENG, L. **Recent Developments in Polymer Macro, Micro and Nano Blends - 7 - Advances in polymer-inorganic hybrids as membrane materials**. 1. ed. Amsterdam; Boston; Cambridge; Heidelberg; London; New York; Oxford; Paris; San Diego; San Francisco; Singapore; Sydney; Tokyo: Elsevier Ltd, 2017.
- ARIADNA, G. P. et al. Optimization of Poli(ϵ -caprolactone) Scaffolds Suitable for 3D Cancer Cell Culture. **Procedia CIRP**, v. 49, p. 61–66, 2016.
- ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Atkins Physical Chemistry 8th edition**. 8. ed. Oxford: U.K.: Oxford University press, 2006.
- BAILEY, F. E.; KOLESKE, J. V. **Poly(ethylene oxide) - 6- Properties of Poly(ethylene oxide)**. New York; San Francisco; London: Elsevier Inc, 1976a.

BAILEY, F. E.; KOLESKE, J. V. **Poly (ethylene Oxide) - 4 -Solution Properties of Poly(ethylene oxide)**. New York; San Francisco; London: Elsevier Inc., 1976b.

BAUMGARTEN, P. K. Electrostatic spinning of acrylic microfibers. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 36, n. 1, p. 71–79, 1971.

BEACHLEY, V.; WEN, X. Effect of electrospinning parameters on the nanofiber diameter and length. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, n. 3, p. 663–668, 2009.

BEVILAQUA, T. et al. Solute-solvent and solvent-solvent interactions in the preferential solvation of 4-[4-(dimethylamino)styryl]-1-methylpyridinium iodide in 24 binary solvent mixtures. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 65, n. 3–4, p. 535–542, 2006.

BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 3, p. 325–347, 2010.

BONINO, C. A. et al. Electrospinning alginate-based nanofibers: From blends to crosslinked low molecular weight alginate-only systems. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, n. 1, p. 111–119, 2011.

BONINO, C. A. et al. Three-dimensional electrospun alginate nanofiber mats via tailored charge repulsions. **Small**, v. 8, n. 12, p. 1928–1936, 2012a.

BONINO, C. A. et al. Three-dimensional electrospun alginate nanofiber mats via tailored charge repulsions. **Small**, v. 8, n. 12, p. 1928–1936, 2012b.

BRITISH STANDARDS, B. **Terminology for nanomaterials. No. 1362007**. 1. ed. Cambridge, U.K.: British Standards Institution (BSI), 2007.

BU, H.; KJØNIKSEN, A. L.; NYSTRÖM, B. Rheological characterization of photochemical changes of ethyl(hydroxyethyl)cellulose dissolved in water in the presence of an ionic surfactant and a photosensitizer. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 2, p. 610–617, 2004.

CAMPOSEO, A.; MOFFA, M.; PERSANO, L. **Electrospinning for High Performance Sensors - 6- Electrospun Fluorescent Nanofibers and Their Application in Optical Sensing**. 1. ed. [s.l.] Springer International Publishing, 2015.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros**. 2. ed. São Paulo, Brasil: Artliber

Editora Ltda., 2006.

CAO, X. et al. Theoretical Study of Solvent Effects on the Intramolecular Charge Transfer of a Hemicyanine Dye. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, n. 17, p. 2739–2748, 1998.

CARLSSON, A. et al. Hydration of ethyl hydroxyethyl cellulose. **Polymer**, v. 27, n. 3, p. 431–436, 1986.

CARRIZALES, C. et al. Thermal and mechanical properties of electrospun PMMA, PVC, Nylon 6, and Nylon 6,6. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 19, n. September, p. 124–130, 2008.

CARTER, G. Cellulose acetate. **British Medical Journal**, v. 2, n. 3329, p. 742, 1924.

CASPER, C. L. et al. Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: Effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process. **Macromolecules**, v. 37, n. 2, p. 573–578, 2004.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de Físico-química**. 1. ed. Rio de Janeiro, Brasil: LTC, Livros Técnicos e Científico Editora S.A., 1986.

CAVALLI, V. et al. The fluorosolvatochromism of Brooker's merocyanine in pure and in mixed solvents. **Journal of Fluorescence**, v. 16, n. 1, p. 77–86, 2006.

ÇAYKARA, T. et al. Poly(ethylene oxide) and its blends with sodium alginate. **Polymer**, v. 46, n. 24, p. 10750–10757, 2005.

CELEBIOGLU, A.; UYAR, T. Electrospun porous cellulose acetate fibers from volatile solvent mixture. **Materials Letters**, v. 65, n. 14, p. 2291–2294, 2011.

CERQUEIRA, D. A.; RODRIGUES FILHO, G.; ASSUNÇÃO, R. M. N. A new value for the heat of fusion of a perfect crystal of cellulose acetate. **Polymer Bulletin**, v. 56, n. 4–5, p. 475–484, 2006.

CHIBA, R. et al. Characterization of as-synthesized mesoporous silica using NMR and solid-state fluorescence spectroscopy. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 24, n. 6, p. 673–677, 2014.

CHINNAPPAN, A. et al. An overview of electrospun nanofibers and their application in energy storage, sensors and wearable/flexible electronics. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 48, p. 12657–12673, 2017.

- CISQUELLA-SERRA, A. et al. Study of the electrostatic jet initiation in near-field electrospinning. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 543, p. 106–113, 2019.
- CROSBY, G. A.; DEMAS, J. N. Measurement of photoluminescence quantum yields. Review. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 75, n. 8, p. 991–1024, 1971.
- DAL-BÓ, A. G. et al. Association of anionic surfactant mixed micelles with hydrophobically modified ethyl(hydroxyethyl)cellulose. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 380, n. 1-3,5, p. 100–106, 2011.
- DE VRIEZE, S. et al. The effect of temperature and humidity on electrospinning. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 5, p. 1357–1362, 2009.
- DEITZEL, J. M. et al. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. **Polymer**, v. 42, n. 1, p. 261–272, 2001.
- DI BENEDETTO, F. et al. Photoswitchable organic nanofibers. **Advanced Materials**, v. 20, n. 2, p. 314–318, 2008.
- DING, J. et al. Electrospun polymer biomaterials. **Progress in Polymer Science**, v. 90, p. 1–34, 2019.
- DONG, H. et al. Polyaniline/poly(methyl methacrylate) coaxial fibers: The fabrication and effects of the solution properties on the morphology of electrospun core fibers. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 42, n. 21, p. 3934–3942, 2004.
- DOSHI, J.; RENEKER, D. H. Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers. **Journal of Cellular Biochemistry**, v. 116, n. 6, p. C1–C1, 1995.
- DREYER, J. P. **Eletrofição do Poli(óxido de etileno) e Acetato de Celulose e a Influência da Incorporação de Aromatizantes no Processo de Eletrofição**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.
- ESHLAGHI, S.; DAS, S. Mechanical and microstructural properties of polycaprolactone scaffolds with one-dimensional, two-dimensional, and three-dimensional orthogonally oriented porous architectures produced by selective laser sintering. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 7, p. 2467–2476, 2010.
- FANG, D. et al. Effect of intermolecular interaction on electrospinning of sodium alginate. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, n. 1, p. 276–279, 2011.

- FENG, J. J. The stretching of an electrified non-Newtonian jet: A model for electrospinning. **Physics of Fluids**, v. 14, n. 11, p. 3912–3926, 2002.
- FENG, J. J. Stretching of a straight electrically charged viscoelastic jet. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 116, n. 1, p. 55–70, 2003.
- FINOTTI, P. F. M. et al. Immiscible poly(lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) for temporary implants: Compatibility and cytotoxicity. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 68, p. 155–162, 2017.
- FISCHER, S. et al. Properties and applications of cellulose acetate. **Macromolecular Symposia**, v. 262, n. 1, p. 89–96, 2008.
- FONG, H.; CHUN, I.; RENEKER, D. H. Beaded nanofibers formed during electrospinning. **Polymer**, v. 40, n. 16, p. 4585–4592, 1999.
- FRANCIS, N. L. et al. An ice-templated, linearly aligned chitosan-alginate scaffold for neural tissue engineering. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 101, n. 12, p. 3493–3503, 2013.
- FREY, M. W. Electrospinning cellulose and cellulose derivatives. **Polymer Reviews**, v. 48, n. 2, p. 378–391, 2008.
- GAINES, G. L. The surface tension of polymer solutions. I. Solutions of poly(dimethylsiloxanes). **Journal of Physical Chemistry**, v. 73, n. 9, p. 3143–3150, 1969.
- GAÑÁN-CALVO, A. M. Cone-Jet Analytical Extension of Taylor's Electrostatic Solution and the Asymptotic Universal Scaling Laws in Electrospinning. **Physical Review Letters**, v. 79, n. 2, p. 217–220, 2000.
- GAO, S. et al. Fabrication and characterization of superhydrophobic and superlipophilic silica nanofibers mats with excellent heat resistance. **Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy**, v. 52, n. 1, p. 87–92, 2016.
- GARG, K.; BOWLIN, G. L. Electrospinning jets and nanofibrous structures. **Biomicrofluidics**, v. 5, n. 1, p. 0–19, 2011.
- GOMES, D. S. et al. Characterization of an electrospinning process using different PAN/DMF concentrations. **Polímeros**, v. 17, n. 3, p. 206–211, 2007.
- GROSS, I. P. et al. Polylactic acid, maleic anhydride and dicumyl peroxide: NMR study

of the free-radical melt reaction product. **Polymer Degradation and Stability**, v. 155, p. 1–8, 2018.

HAIDER, A.; HAIDER, S.; KANG, I. K. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 11, n. 8, p. 1165–1188, 2018.

HALUOLEO, U. et al. Microstructural and Thermal Properties of Nanocrystalline Silica Xerogel Powders Converted from Sago Waste Ash Material. **Materials Science Forum**, v. 737, p. 110–118, 2013.

HARRIS, F. W. Introduction to Polymer Science. **American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry**, v. 58, n. 11, p. 837–843, 1981.

HARRIS, J. M. **Poly(ethylene glycol) Chemistry Biotechnical and Biomedical Applications**. New York, USA: Springer US, 1993.

HERRERO-HERRERO, M.; GÓMEZ-TEJEDOR, J. A.; VALLÉS-LLUCH, A. PLA/PCL electrospun membranes of tailored fibres diameter as drug delivery systems. **European Polymer Journal**, v. 99, n. January, p. 445–455, 2018.

HOHMAN, M. M. et al. Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory. **Physics of Fluids**, v. 13, n. 8, p. 2201–2220, 2001.

HU, J.; ZHANG, K.-Q. **Electrospinning: Nanofabrication and Applications - 19 - Electrospun Nanofibers for Optical Applications**. 1. ed. Amsterdam, Holanda: Elsevier Inc., 2019.

HUANG, L. et al. Engineered collagen - PEO nanofibers and fabrics. **Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition**, v. 12, n. 9, p. 979–993, 2001.

IUPAC. **IUPAC Goldbook**. Research Triagle Park, NC: IUPAC, 2007.

IUPAC. On the Description of Nanomaterials. **Chemistry International -- Newsmagazine for IUPAC**, v. 34, n. 6, jan. 2012.

IUPAC. **IUPAC Goldbook**. 2. ed. Research Triagle Park, NC: IUPAC, 2014.

KAI, D. et al. Electrospun synthetic and natural nanofibers for regenerative medicine and stem cells. **Biotechnology Journal**, v. 8, n. 1, p. 59–72, 2013.

KALAYCI, V. E. et al. Charge consequences in electrospun polyacrylonitrile (PAN)

nanofibers. **Polymer**, v. 46, n. 18, p. 7191–7200, 2005.

KHAJAVI, R.; ABBASIPOUR, M. **Electrospun Nanofibers-5-Controlling nanofiber morphology by the electrospinning process**. 1. ed. Cambridge, U.K.: Elsevier, 2017.

KIANFAR, P. et al. Photo-crosslinking of chitosan/poly(ethylene oxide) electrospun nanofibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 217, p. 144–151, 2019.

KOLESKE, J. V. **Encyclopedia of Biomedical Polymers and Polymeric Biomaterials - Poly(Ethylene Oxide)**. 1. ed. Boca Raton, USA: Taylor & Francis, 2016.

KOOPMANS, C.; RITTER, H. Color Change of N-Isopropylacrylamide Copolymer Bearing Reichardt's Dye as Optical Sensor for Lower Critical Solution Temperature and for Host–Guest Interaction with β -Cyclodextrin. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 12, p. 3502–3503, 2007.

KOYSUREN, O.; KOYSUREN, H. N. Characterization of poly(methyl methacrylate) nanofiber mats by electrospinning process. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 53, n. 11, p. 691–698, 2016.

KUMAR, D. et al. MCM-41, MCM-48 and related mesoporous adsorbents: their synthesis and characterisation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 187–188, p. 109–116, 2001.

KUMART, C. V; TURNER, R. S. Groove binding salt effect of a styrylcyanine dye to the DNA double helix : the salt effect. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 74, p. 231–238, 1993.

LACROIX, P. G. et al. Synthesis, crystal structures, and solid state quadratic nonlinear optical properties of a series of stilbazolium cations combined with gold cyanide counterion. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 40, p. 15940–15949, 2011.

LEE, H. et al. Control of the morphology of cellulose acetate nanofibers via electrospinning. **Cellulose**, v. 25, n. 5, p. 2829–2837, 2018.

LEE, K. Y.; MOONEY, D. J. Alginate: Properties and biomedical applications. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 37, n. 1, p. 106–126, 2012.

LI, Z. et al. Large fluorescence enhancement of a hemicyanine by supramolecular interaction with cucurbit[6]uril and its application as resettable logic gates. **Dyes and Pigments**, v. 93, n. 1–3, p. 1401–1407, 2012.

- LIANG, T. et al. Effect of humidity on the generation and control of the morphology of honeycomb-like polymeric structures by electrospinning. **European Polymer Journal**, v. 61, p. 72–82, 2014.
- LIN, T. et al. The charge effect of cationic surfactants on the elimination of fibre beads in the electrospinning of polystyrene. **Nanotechnology**, v. 15, n. 9, p. 1375–1381, 2004.
- LIU, W.; THOMOPOULOS, S.; XIA, Y. Electrospun nanofibers for regenerative medicine. **Advanced Healthcare Materials**, v. 1, n. 1, p. 10–25, 2012.
- LU, L. et al. Fabrication of polylactide/poly(ϵ -caprolactone) blend fibers by electrospinning: Morphology and orientation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 9, p. 3682–3691, 2012.
- LUO, C. J.; STRIDE, E.; EDIRISINGHE, M. Mapping the influence of solubility and dielectric constant on electrospinning polycaprolactone solutions. **Macromolecules**, v. 45, n. 11, p. 4669–4680, 2012.
- MA, G. et al. Electrospun sodium alginate/poly(ethylene oxide) core-shell nanofibers scaffolds potential for tissue engineering applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 1, p. 737–743, 2012.
- MACKENZIE, K. J. D. **Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes - 28 - Innovative applications of inorganic polymers (geopolymers)**. 1. ed. Amsterdam, Holanda: Elsevier, 2015.
- MAGOSSO, H. A. et al. Synthesis, characterization and metal adsorption properties of the new ion exchanger polymer 3-n-propyl(4-methylpyridinium) silsesquioxane chloride. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 303, n. 1, p. 18–24, 2006.
- MATTHEWS, J. A. et al. Electrospinning of collagen nanofibers. **Biomacromolecules**, v. 3, n. 2, p. 232–238, 2002.
- MEDEIROS, E. S. et al. Electrospun nanofibers of poly(vinyl alcohol) reinforced with cellulose nanofibrils. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 2, n. 3, p. 231–242, 2008.
- MEDRONHO, B. et al. Rationalizing cellulose (in)solubility: Reviewing basic physicochemical aspects and role of hydrophobic interactions. **Cellulose**, v. 19, n. 3, p. 581–587, 2012.

MINATTI, E.; NORWOOD, D. P.; REED, W. F. Surfactant/polymer assemblies. 2. Polyelectrolyte properties. **Macromolecules**, v. 31, n. 9, p. 2966–2971, 1998.

MUKERJEE, P.; MYSELS, K. J. **Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems**. Washington, USA: National Bureau of Standards - NSRDS, 1971.

NAGARAJAN, R.; DREW, C.; MELLO, C. M. Polymer-micelle complex as an aid to electrospinning nanofibers from aqueous solutions. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 44, p. 16105–16108, 2007.

NANDI, L. G. et al. Optical Chemosensor for the Detection of Cyanide in Water Based On Ethyl(hydroxyethyl)cellulose Functionalized with Brooker's Merocyanine. **Analytical Chemistry**, v. 86, n. 10, p. 4653–4656, 20 maio 2014.

NANDI, L. G. et al. Optical devices for the detection of cyanide in water based on ethyl(hydroxyethyl)cellulose functionalized with perichromic dyes. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1548–1556, 2017.

NAYAK, R. et al. Recent advances in nanofibre fabrication techniques. **Textile Research Journal**, v. 82, n. 2, p. 129–147, 2012.

NIZOMOV, N. et al. Spectral-luminescent study of the interaction of some styrylcyanine dyes with bovine serum albumin and DNA in aqueous solutions. **Journal of Molecular Structure**, v. 936, n. 1–3, p. 199–205, 2009.

NOFAR, M. et al. International Journal of Biological Macromolecules Poly (lactic acid) blends : Processing , properties and applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 125, p. 307–360, 2019.

NORWOOD, D. P.; MINATTI, E.; REED, W. F. Surfactant/polymer assemblies. 1. Surfactant binding properties. **Macromolecules**, v. 31, n. 9, p. 2957–2965, 1998.

PAKRAVAN, M.; HEUZEY, M.-C.; AJJI, A. Core–Shell Structured PEO-Chitosan Nanofibers by Coaxial Electrospinning. **Biomacromolecules**, v. 13, n. 2, p. 412–421, 2012.

PANIGRAHI, M. et al. Reversal in solvatochromism in some novel styrylpyridinium dyes having a hydrophobic cleft. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 68, n. 3, p. 757–762, 2007.

PANIGRAHI, M. et al. Preferential solvation of styrylpyridinium dyes in binary mixtures

of alcohols with hexane, dioxane, and dichloromethane. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 1, p. 99–108, 2011.

PARK, J. W.; LEE, S. Y.; KIM, S. M. Efficient inclusion complexation and intra-complex excitation energy transfer between aromatic group-modified β -cyclodextrins and a hemicyanine dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 173, n. 3 SPEC. ISS., p. 271–278, 2005.

PARK, J. W.; PARK, K. H. Inclusion of (aminostyryl)-1-methylpyridinium dyes by β -cyclodextrin and its use for fluorescent-probe studies on association of cationic and neutral molecules with β -cyclodextrin. **Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry**, v. 17, n. 3, p. 277–290, 1994.

PARK, K. et al. Surface modification of biodegradable electrospun nanofiber scaffolds and their interaction with fibroblasts. **Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition**, v. 18, n. 4, p. 369–382, 2007.

PHILIP, P. et al. Preparation and characterisation of surface roughened PMMA electrospun nanofibers from PEO - PMMA polymer blend nanofibers. **Polymer Testing**, v. 74, p. 257–265, 2019.

PISTONE, S. et al. Formulation and preparation of stable cross-linked alginate–zinc nanoparticles in the presence of a monovalent salt. **Soft Matter**, v. 11, n. 28, p. 5765–5774, 2015.

QIAN, Y.-F. et al. Electrospinning of Polymethyl Methacrylate Nanofibres in Different Solvents. **Iranian Polymer Journal**, v. 19, n. 2, p. 123–129, 2010.

RABIONET, M.; PUIG, T.; CIURANA, J. Electrospinning Parameters Selection to Manufacture Polycaprolactone Scaffolds for Three-dimensional Breast Cancer Cell Culture and Enrichment. **Procedia CIRP**, v. 65, p. 267–272, 2017.

RAGHAVAN, B. K.; COFFIN, D. W. Control of Inter-fiber Fusing for Nanofiber Webs via Electrospinning. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, v. 6, n. 4, p. 1–5, 2011.

REICHARDT, C. Pyridinium-N-phenolate betaine dyes as empirical indicators of solvent polarity: Some new findings. **Pure and Applied Chemistry**, v. 80, n. 7, p. 1415–1432, 2008.

RENEKER, D. H.; CHUN, I. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. **Nanotechnology**, v. 7, n. 3, p. 216–223, 1996.

RYTTING, E. et al. Low-affinity uptake of the fluorescent organic cation 4-(4-(dimethylamino)styryl)-N-methylpyridinium iodide (4-Di-1-ASP) in BeWo cells. **Biochemical Pharmacology**, v. 73, n. 6, p. 891–900, 2007.

SAHAY, R. et al. Electrospun composite nanofibers and their multifaceted applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 26, p. 12953, 2012.

SAHOO, D.; CHAKRAVORTI, S. Spectra and dynamics of an ionic styryl dye in reverse micelles. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 205, n. 2–3, p. 129–138, 2009.

SAKELLARIOU, P.; ABRAHAM, M. H.; WHITING, G. S. Solubility characteristics of poly(ethylene oxide): Effect of molecular weight, end groups and temperature. **Colloid & Polymer Science**, v. 272, n. 7, p. 872–875, 1994.

SALOMON, J. J. et al. Transport of the fluorescent organic cation 4-(4-(dimethylamino)styryl)-N-methylpyridinium iodide (ASP+) in human respiratory epithelial cells. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 81, n. 2, p. 351–359, 2012.

SCHIFFMAN, J. D.; SCHAUER, C. L. A Review: Electrospinning of Biopolymer Nanofibers and their Applications. **Polymer Reviews**, v. 48, n. 2, p. 317–352, 2008.

SCHULMAN, S. G. **An Introduction to the Theory of Atomic Spectra fluorescence and phosphorescence spectroscopy: physicochemical**. Oxford: U.K.: y A. Wheaton & Co. Ltd, Exe, 1977.

SENTHAMIZHAN, A.; CELEBIOGLU, A.; UYAR, T. Flexible and highly stable electrospun nanofibrous membrane incorporating gold nanoclusters as an efficient probe for visual colorimetric detection of Hg(II). **J. Mater. Chem. A**, v. 2, n. 32, p. 12717–12723, 2014.

SENTHAMIZHAN, A.; CELEBIOGLU, A.; UYAR, T. Correction: Flexible and highly stable electrospun nanofibrous membrane incorporating gold nanoclusters as an efficient probe for visual colorimetric detection of Hg(II). **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 12, p. 6687–6687, 2015.

SHAO, H. et al. Effect of electrospinning parameters and polymer concentrations on mechanical-to-electrical energy conversion of randomly-oriented electrospun poly(vinylidene fluoride) nanofiber mats. **RSC Advances**, v. 5, n. 19, p. 14345–14350,

2015.

SHERRINGTON, D. C. Introduction to physical polymer science. **Reactive Polymers**, v. 20, n. 3, p. 217–218, 1993.

SHIN, Y. M. et al. Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities. **Polymer**, v. 42, n. 25, p. 09955–09967, 2001.

SHUIPING, L. et al. Cellulose acetate nanofibers with photochromic property: Fabrication and characterization. **Materials Letters**, v. 64, n. 22, p. 2427–2430, 2010.

SINHA, V. R. et al. Poly- ϵ -caprolactone microspheres and nanospheres: an overview. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 278, n. 1, p. 1–23, 2004.

SMALLWOOD, I. M. **Handbook of organic solvent properties**. London, U.K.: Wiley, 1996.

STOCK, R. I. **Síntese de (E)-4-(Nitroestiril)Fenóis Substituídos e Fenóis Precursores da Merocianina de Brooker e Derivados para Aplicações como Sondas Pericrômicas no Estudo da Polaridade do Meio e no Planejamento de Sistemas Poliméricos Funcionalizados para a Detecção de Espécies Aniônicas**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2018.

SUN, S. et al. Interaction of a hemicyanine dye and its derivative with DNA and cucurbit[7]uril. **New Journal of Chemistry**, v. 38, n. 8, p. 3600, 2014.

SUN, Z. et al. The effect of solvent dielectric properties on the collection of oriented electrospun fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. 4, p. 2585–2594, 2012.

SUNG, J. H. et al. Nanofibrous Membranes Prepared by Multiwalled Carbon Nanotube/Poly(methyl methacrylate) Composites. **Macromolecules**, v. 37, n. 26, p. 9899–9902, 2004.

TARASOV, M. A. et al. Fabrication and characteristics of mesh band-pass filters. **Instruments and Experimental Techniques**, v. 52, n. 1, p. 74–78, 2009.

TARUS, B. et al. Effect of polymer concentration on the morphology and mechanical characteristics of electrospun cellulose acetate and poly (vinyl chloride) nanofiber mats. **Alexandria Engineering Journal**, v. 55, n. 3, p. 2975–2984, 2016.

TAYLOR, G. Electrically Driven Jets. **Proceedings of the Royal Society A:**

- Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 313, n. 1515, p. 453–475, 1969.
- TESTONI, F. M. et al. Merocyanine solvatochromic dyes in the study of synergistic effects in mixtures of chloroform with hydrogen-bond accepting solvents. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 71, n. 5, p. 1704–1711, 2009.
- THENMOZHI, S. et al. Electrospun nanofibers: New generation materials for advanced applications. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 217, p. 36–48, 2017.
- THERON, A.; ZUSSMAN, E.; YARIN, A. L. Electrostatic field-assisted alignment of electrospun nanofibres. **Nanotechnology**, v. 12, n. 3, p. 384–390, 2001.
- THOMPSON, C. J. et al. Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model. **Polymer**, v. 48, n. 23, p. 6913–6922, 2007.
- TUCKER, N. et al. The History of the Science and Technology of Electrospinning from 1600 to 1995. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, n. special issue, p. 63–72, 2012.
- VALEUR, B. **Molecular Fluorescence**. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
- WALI, A. et al. Electrospinning of non-ionic cellulose ethers/polyvinyl alcohol nanofibers: Characterization and applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 181, p. 175–182, 2018.
- WANG, H. et al. Electrospun poly(methyl methacrylate) nanofibers and microparticles. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 4, p. 1032–1038, 2010.
- WANG, X. et al. Electrospun Nanofibrous Membranes for Highly Sensitive Optical Sensors. **Nano Letters**, v. 2, n. 11, p. 1273–1275, 2002.
- WANG, X. et al. Electrostatic Assembly of Conjugated Polymer Thin Layers on Electrospun Nanofibrous Membranes for Biosensors. **Nano Letters**, v. 4, n. 2, p. 331–334, 2004.
- WANNATONG, L.; SIRIVAT, A.; SUPAPHOL, P. Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: Preliminary study on polystyrene. **Polymer International**, v. 53, n. 11, p. 1851–1859, 2004.

- WEI, X. et al. Biodegradable poly(ϵ -caprolactone)–poly(ethylene glycol) copolymers as drug delivery system. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 381, n. 1, p. 1–18, 2009.
- WU, H. et al. Electrospun metal nanofiber webs as high-performance transparent electrode. **Nano Letters**, 2010.
- WU, Y. K. et al. A double-switching voltage: Controlling multiple jets in electrospinning. **Materials Letters**, v. 233, p. 359–362, 2018.
- YARIN, A. L.; POURDEYHIMI, B.; RAMAKRISHNA, S. **Fundamentals and Applications of Micro and Nanofibers**. Cambridge: Cambridge University Press, 2014.
- YOO, H. S.; KIM, T. G.; PARK, T. G. Surface-functionalized electrospun nanofibers for tissue engineering and drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 61, n. 12, p. 1033–1042, 2009.
- YÖRDEM, O. S.; PAPILA, M.; MENCELOĞLU, Y. Z. Effects of electrospinning parameters on polyacrylonitrile nanofiber diameter: An investigation by response surface methodology. **Materials and Design**, v. 29, n. 1, p. 34–44, 2008.
- YUAN, X. Y. et al. Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning. **Polymer International**, v. 53, n. 11, p. 1704–1710, 2004.
- YUYA, N. et al. Morphology Controlled Electrospun Poly (Vinyl Pyrrolidone) Fibers : Effects of Organic Solvent and Relative Humidity. **Journal of Materials Science and Engineering with Advanced Technology**, v. 2, n. 1, p. 97–112, 2010.
- ZHANG, C. et al. Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 3, p. 423–432, 2005.
- ZHANG, C.; ZHAI, T.; TURNG, L. S. Electrospinning of poly(lactic acid)/polycaprolactone blends: Investigation of the governing parameters and biocompatibility. **Journal of Polymer Engineering**, v. 38, n. 4, p. 409–417, 2018.
- ZHANG, W. et al. Thermochromism to tune the optical bandgap of a lead-free perovskite-type hybrid semiconductor for efficiently enhancing photocurrent generation. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 38, p. 9967–9971, 2017.
- ZHAO, X. et al. Investigation of polylactide/poly(ϵ -caprolactone)/multi-walled carbon nanotubes electrospun nanofibers with surface texture. **RSC Advances**, v. 5, n. 120, p.

99179–99187, 2015.

ZIA, F. et al. **Algae Based Polymers, Blends, and Composite - 16 - Alginate-Poly(Ethylene) Glycol and Poly(Ethylene) Oxide Blend Materials**. 1. ed. Amsterdam, Holanda: Elsevier, 2017.

ZIMMERMANN-DIMER, L. M.; MACHADO, V. G. Chromogenic anionic chemosensors based on protonated merocyanine solvatochromic dyes: Influence of the medium on the quantitative and naked-eye selective detection of anionic species. **Dyes and Pigments**, v. 82, n. 2, p. 187–195, 2009.

ZONG, X. et al. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. **Polymer**, v. 43, n. 16, p. 4403–4412, 2002.

7. APÊNDICE A - MATERIAL SUPLEMENTAR

Figura S1 - Disposição contra uma luz branca de lâminas de vidro com coletado de alguns segundos de eletrofiação. Observa-se facilmente a formação de fibras mais finas (A), fibras um pouco maiores (B) e a não formação de fibras (C) através dos padrões circulares.



Figura S2 - Aparência do cone de Taylor, em (A) os parâmetros ajustados (tensão aplicada e vazão) estão inadequados (vazão alta para tensão baixa), fazendo com que uma gota seja formada na ponta do injetor juntamente com a formação do cone, isto pode ocasionar gotejamento no coletado. Em (B) os parâmetros ajustados (tensão aplicada em equilíbrio com a vazão) favorecem uma boa estabilidade do cone e do jato, favorecendo homogeneidade do coletado e, em (C) os parâmetros ajustados (vazão baixa e tensão muito alta) ocasionam a completa instabilidade do jato que prejudica a homogeneidade do coletado

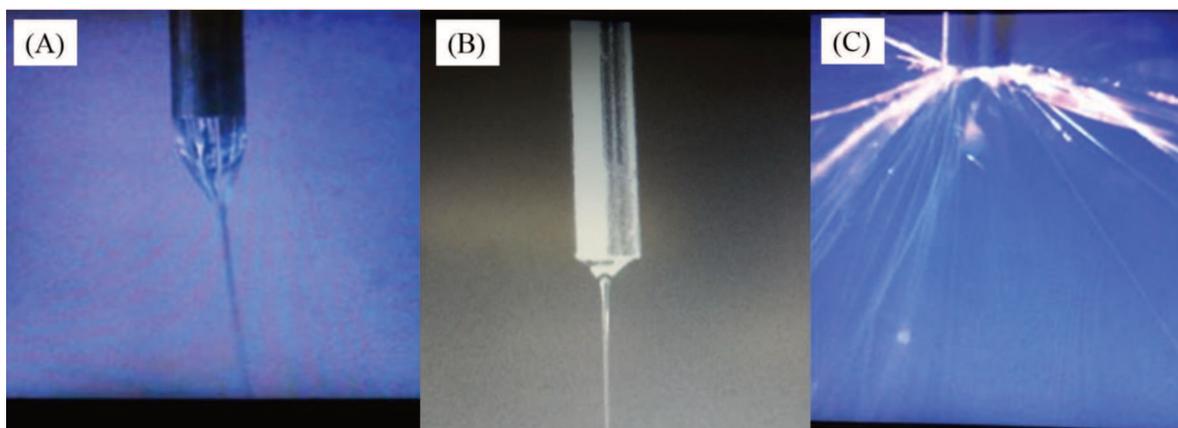


Figura S3 - Micrografias de SEM em magnificação de 1.500 vezes (A) e 12.000 vezes (B) das nanofibras de PEO/SA reticuladas de forma brusca, ou seja foram adicionadas diretamente em solução aquosa de CaCl_2 ($0,25 \text{ mol L}^{-1}$).

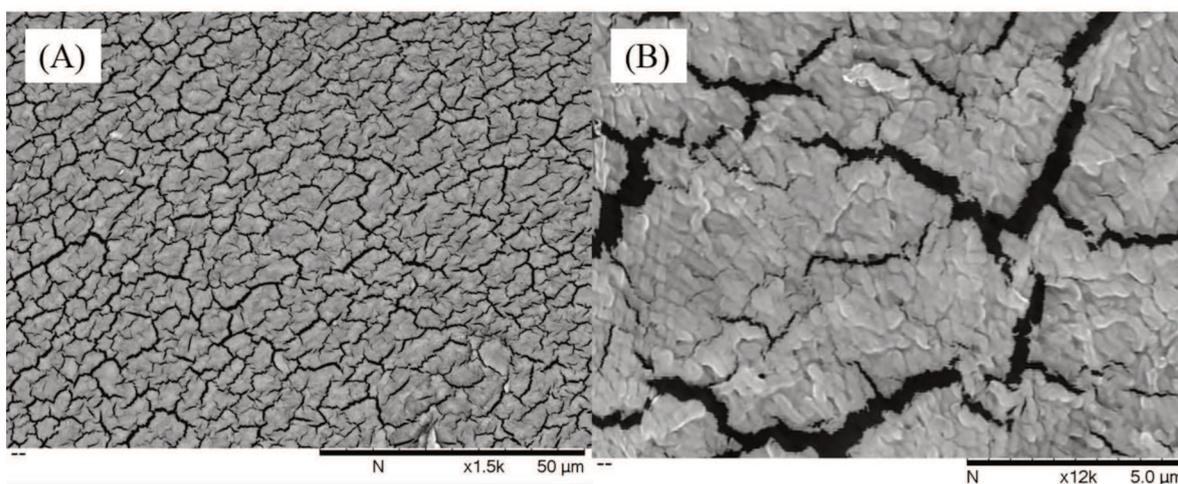


Figura S4 – Membranas de **PEO/SA** após a reticulação imersas em água em placa de petri (A) e em 150 mL de água destilada (B).

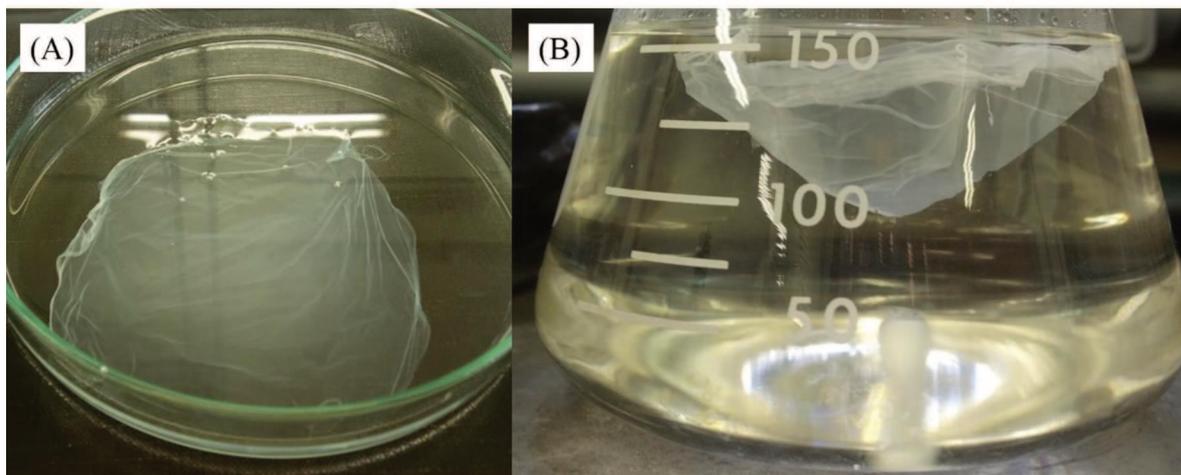


Figura S5 - Micrografias de **SEM** das nanofibras de **PEO/SA** obtidas ao ser aplicada uma tensão de - 8 kV (tensão aplicada no coletor).

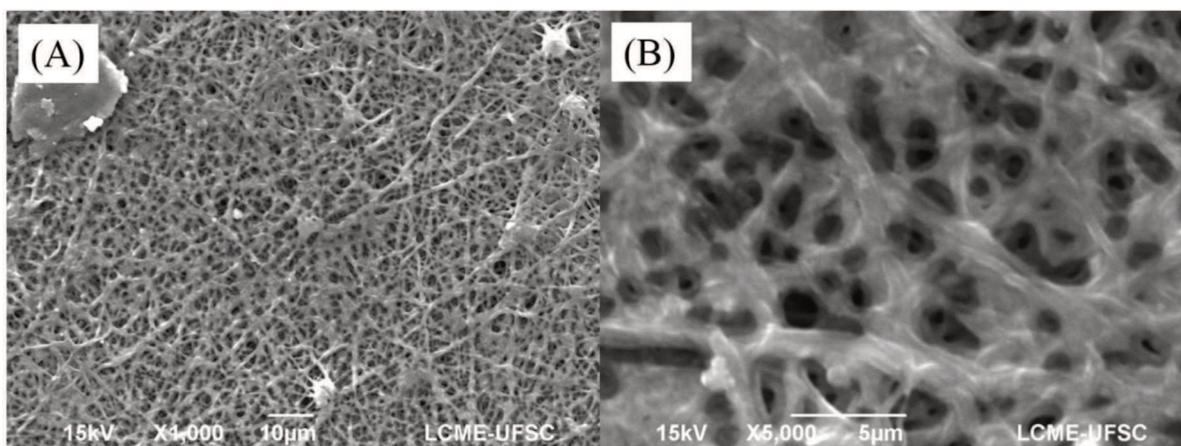


Figura S6 - Cone de Taylor obtido para a solução de **PMMA 5%** em **DMF**.



Tabela S1 – Dados de EDS obtidos para as nanofibras eletrofiadas.

Composição	% atômica						Au*
	C	O	Na	Cl	Si	Ca	
PEO/SA	89,15	3,98	1,98	-	-	-	4,89
	90,69	3,79	2,15	-	-	-	3,37
	89,26	4,31	1,95	-	-	-	4,48
	87,93	5,15	1,73	-	-	-	5,17
XSB30/PEO/SA	72,18	15,03	0,23	1,85	7,80	-	2,92
	71,30	14,13	0,24	1,82	8,94	-	3,01
	70,29	11,43	0,28	1,72	12,35	-	3,93
	77,19	10,60	0,31	1,72	7,83	-	3,19
	71,24	13,23	0,26	1,79	10,08	-	3,43
	83,13	7,96	0,37	-	5,58	-	2,95
XSB30- DMASP/PEO/SA	53,46	21,77	0,69	0,76	18,57	-	4,75
	52,43	24,72	0,75	-	16,25	-	5,85
	85,16	6,79	1,82	-	1,51	-	4,72
	84,91	6,46	1,90	-	0,99	-	5,74
	82,43	6,96	1,75	0,87	3,15	-	4,84
XSB30- DMASP/PEO/SA Ret	64,59	15,06	-	1,21	10,33	1,28	7,53
	38,91	25,72	-	1,12	27,72	1,63	5,49
	68,64	16,40	-	1,07	3,47	6,51	3,90

*Au é devido ao recobrimento (*sputtering*) das amostras.

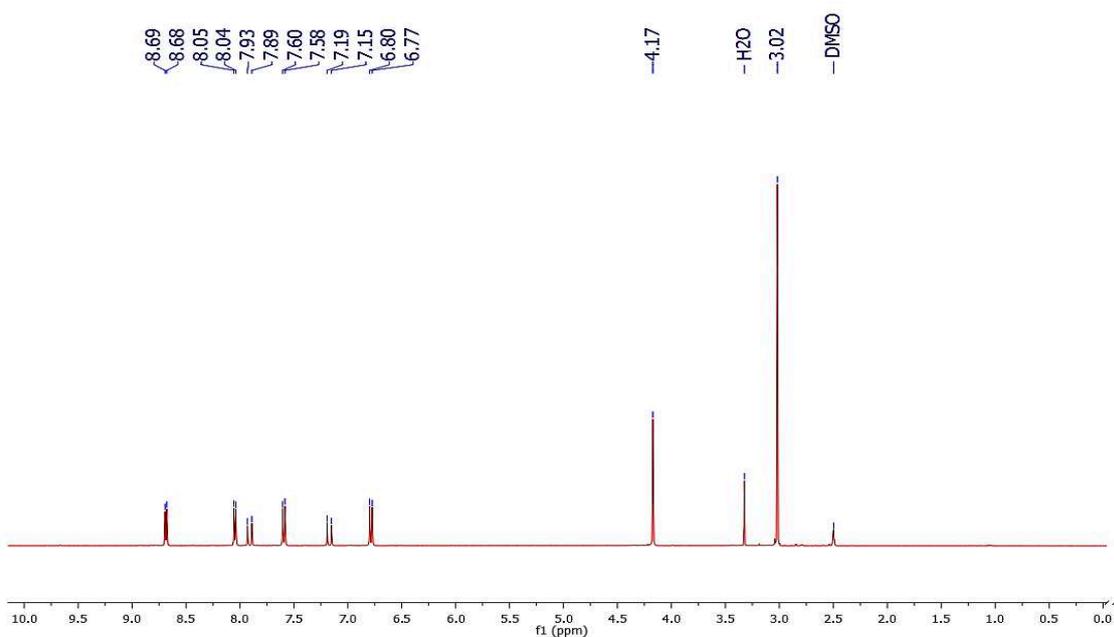
Figura S7- Espectro de ^1H NMR para o DSMI, medidas em $\text{DMSO-}d_6$ (400 MHz).

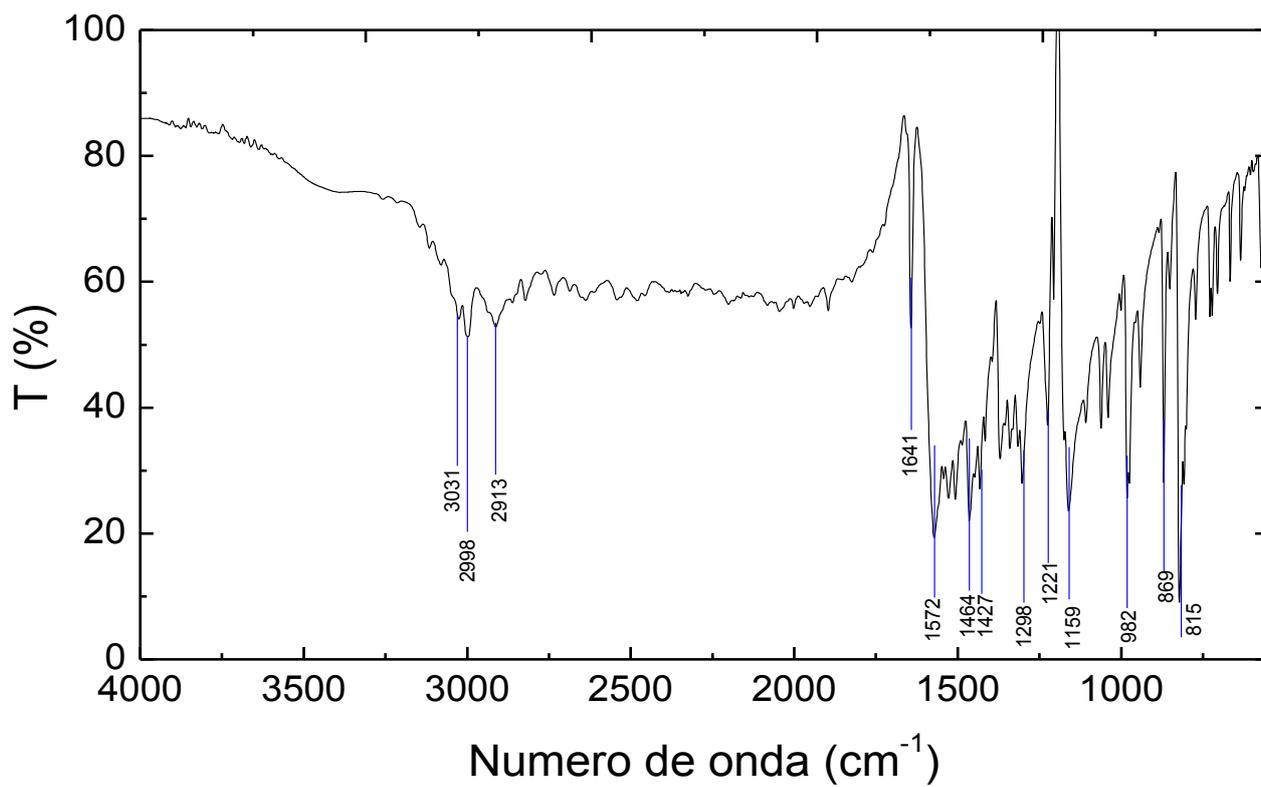
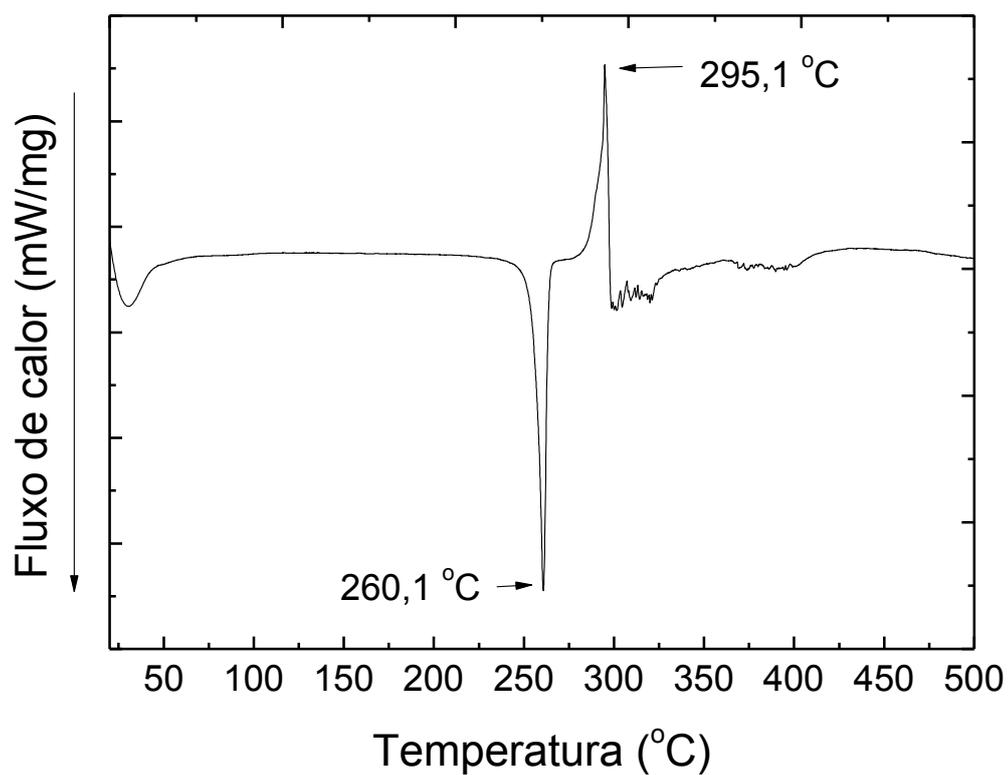
Figura S8 - Espectro de IR/ATR para o DSML.**Figura S9** - Termograma de DSC para o DSML.

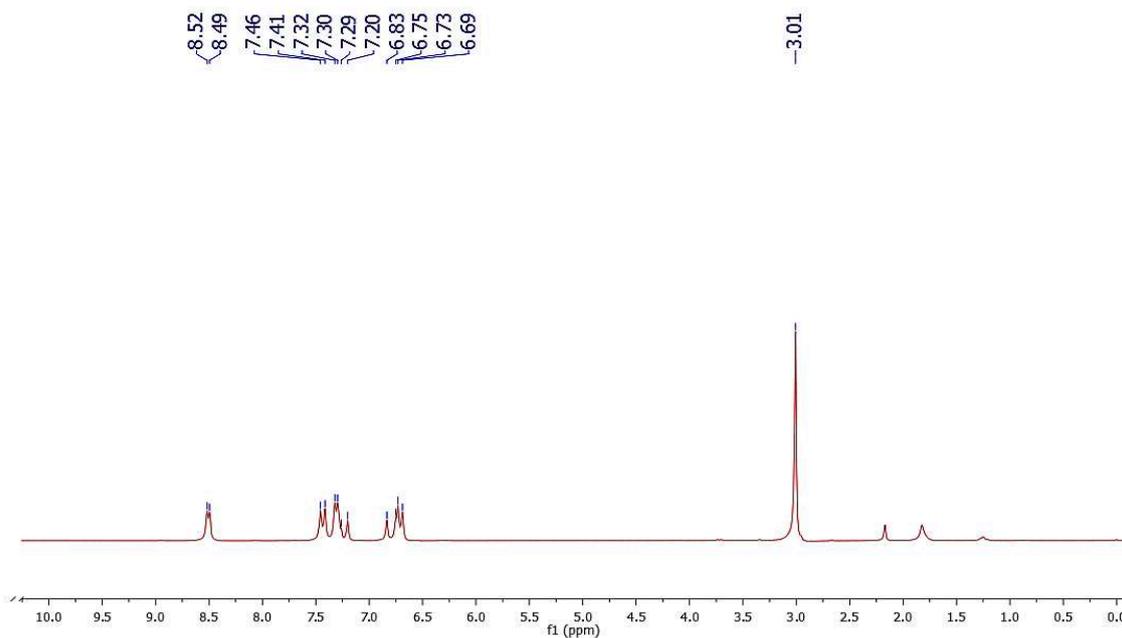
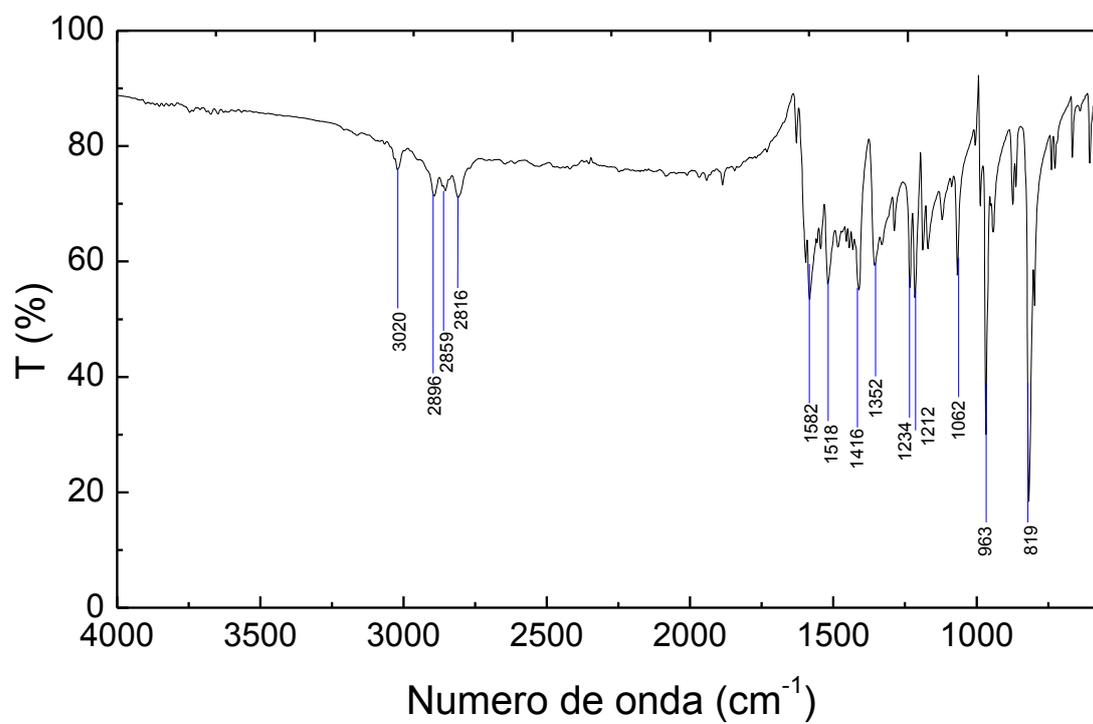
Figura S10 - Espectro de ^1H NMR para o **DMASP**, medidas em CDCl_3 (200 MHz).**Figura S11** - Espectro de IR/ATR para o **DMASP**.

Figura S12 - Termograma de DSC para o DMAPS.

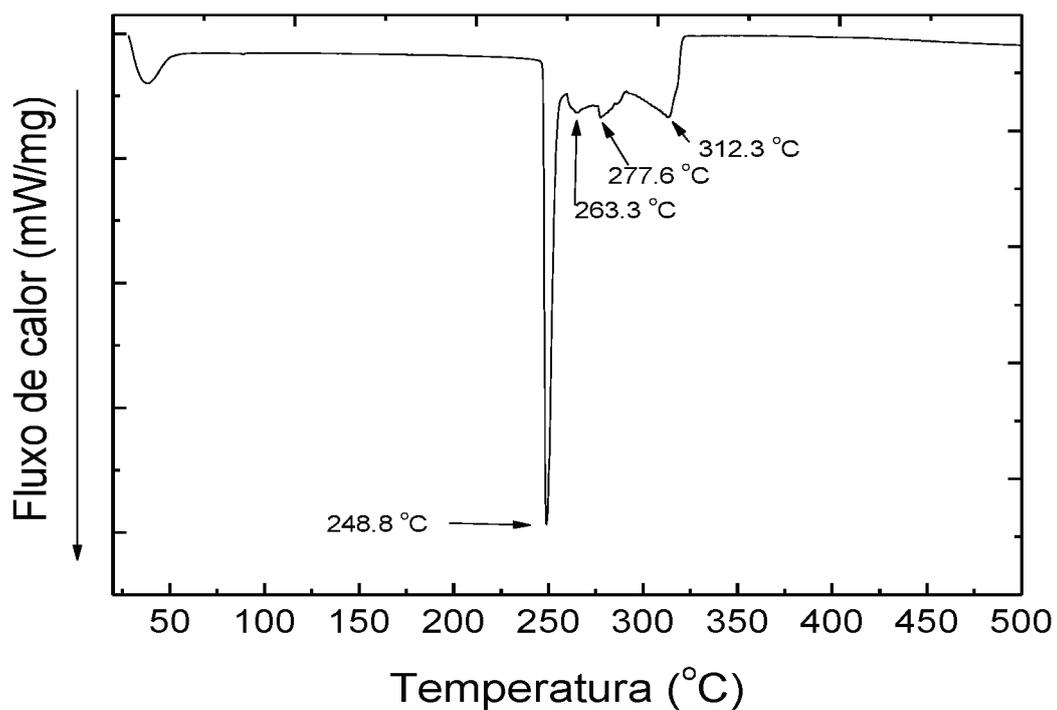


Figura S13 - Curvas de condutimetria específica para os surfactantes CTABr (A), SDS (B) e SDBS (C).

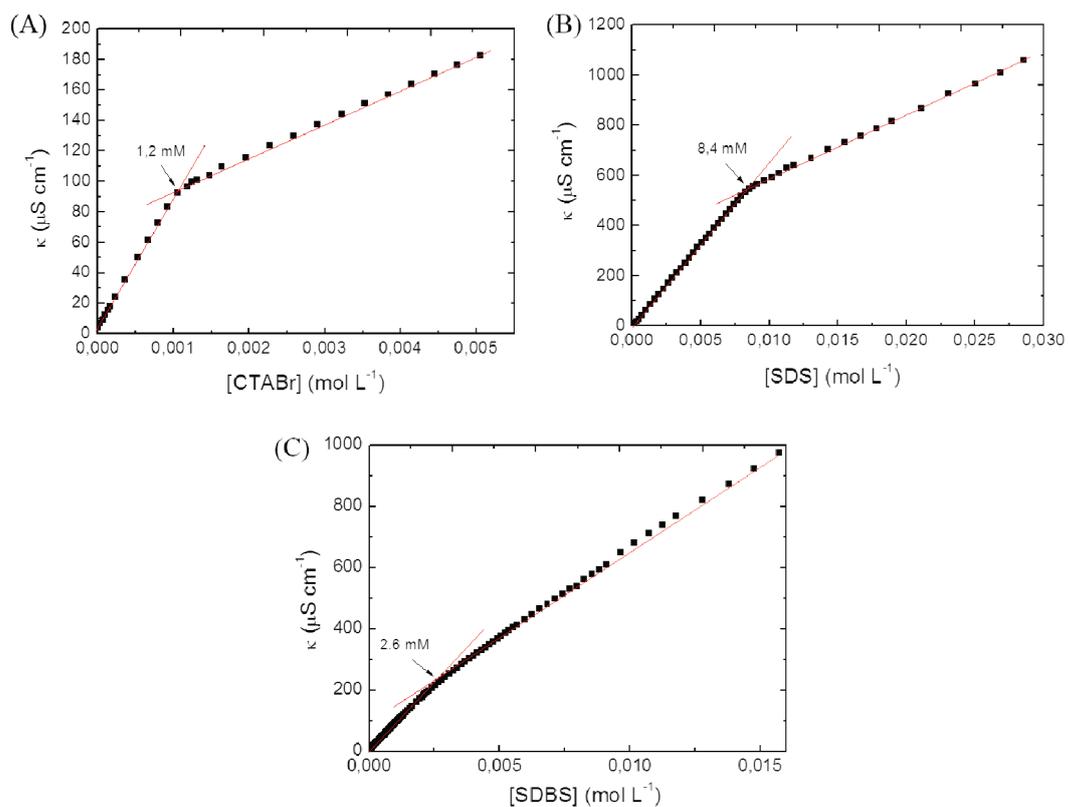


Figura S14 - Espectros de emissão de fluorescência para as nanofibras de **XSB30-MB/PEO/SA** após reticulação imersas em água sem adição de CN^- (em vermelho) e após a adição de CN^- ($[\text{CN}^-]_{\text{final}} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$). $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$, $V = 700 \text{ V}$, abertura das fendas (*slit*) de excitação e emissão de 5 nm .

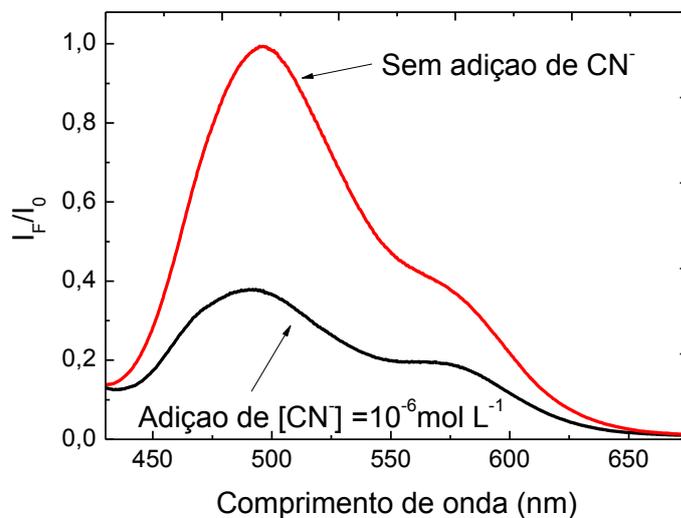


Figura S15 - Espectros de excitação e emissão de fluorescência para as nanofibras de **XSB30-DMASP/PEO/SA** reticuladas antes e depois de lavadas com solução etanólica de β -CD. As nanofibras ficaram na solução durante uma semana. $\lambda_{\text{ex}} = 514 \text{ nm}$, $V = 700 \text{ V}$, abertura das fendas (*slit*) de excitação e emissão de 5 nm .

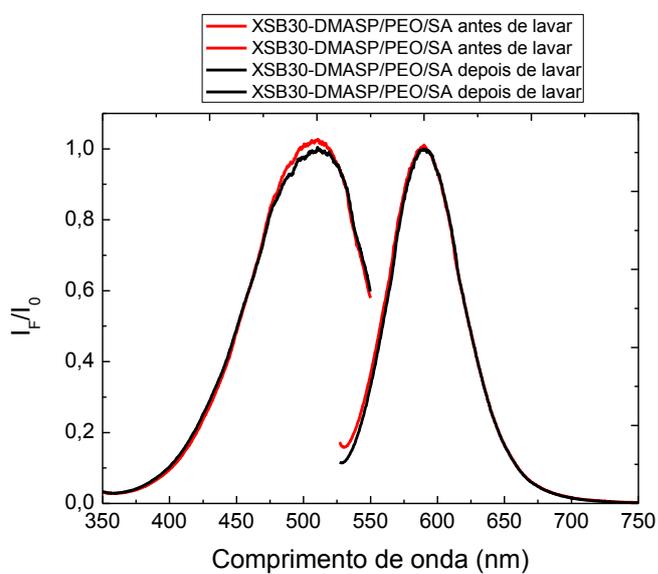


Figura S16 - Nanofibras de **EHEC-DMASP/PMMA** antes (preto) e após (vermelho) a lavagem com etanol mostrando que o processo não ocasionou a lixiviação do corante para o etanol. $\lambda_{ex} = 488$ nm, $V = 700$ V, largura das fendas de emissão e excitação (*slit*) de 5 nm.

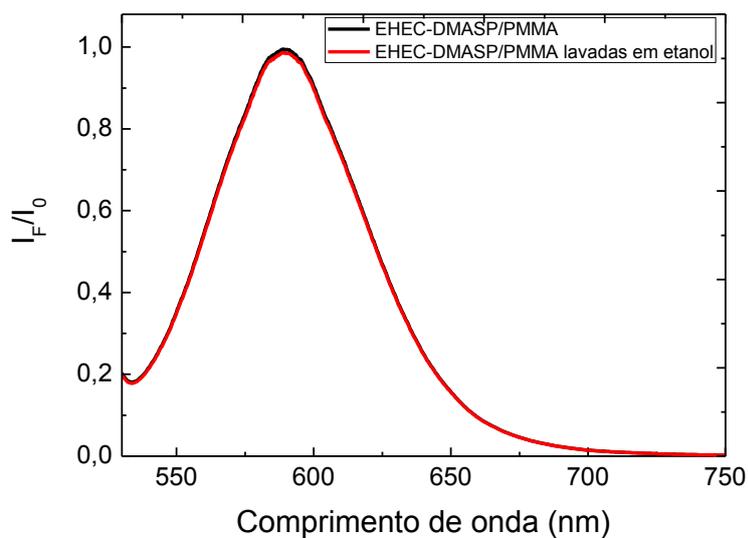
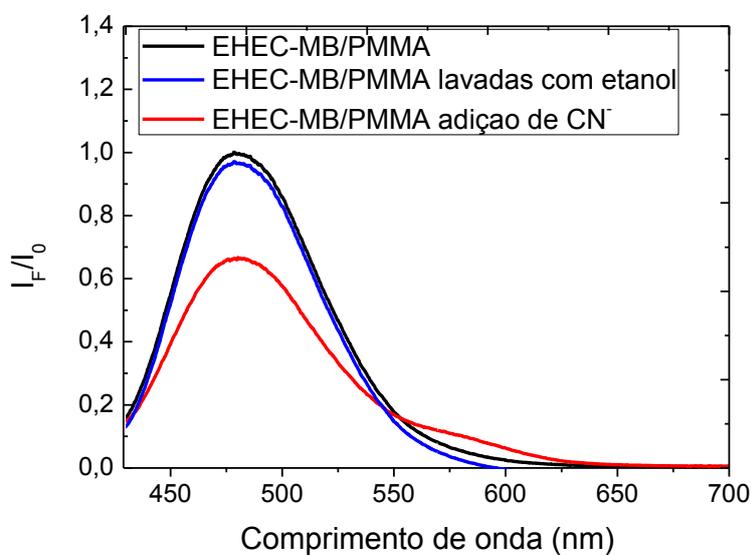


Figura S17 - Nanofibras de **MB/PMMA** antes (preto) e após (azul) a lavagem com etanol e com adição de solução aquosa de KCN (vermelho, concentração de 10^{-6} mol L^{-1}) mostrando que o processo de lavagem não ocasionou a lixiviação do corante para o etanol. $\lambda_{ex} = 399$ nm, $V = 700$ V, largura das fendas de emissão e excitação (*slit*) de 5 nm.



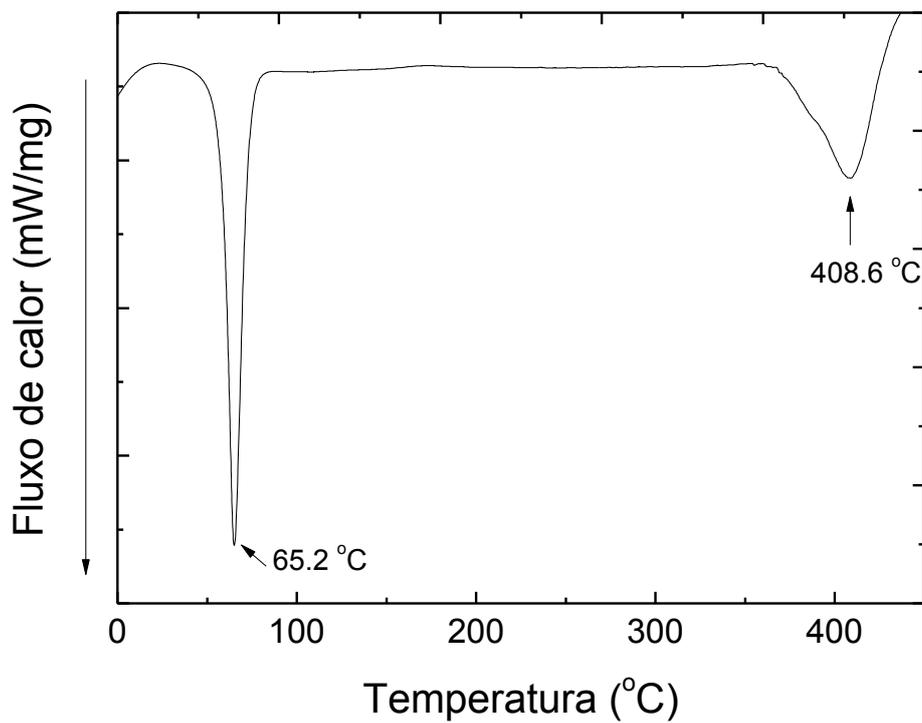
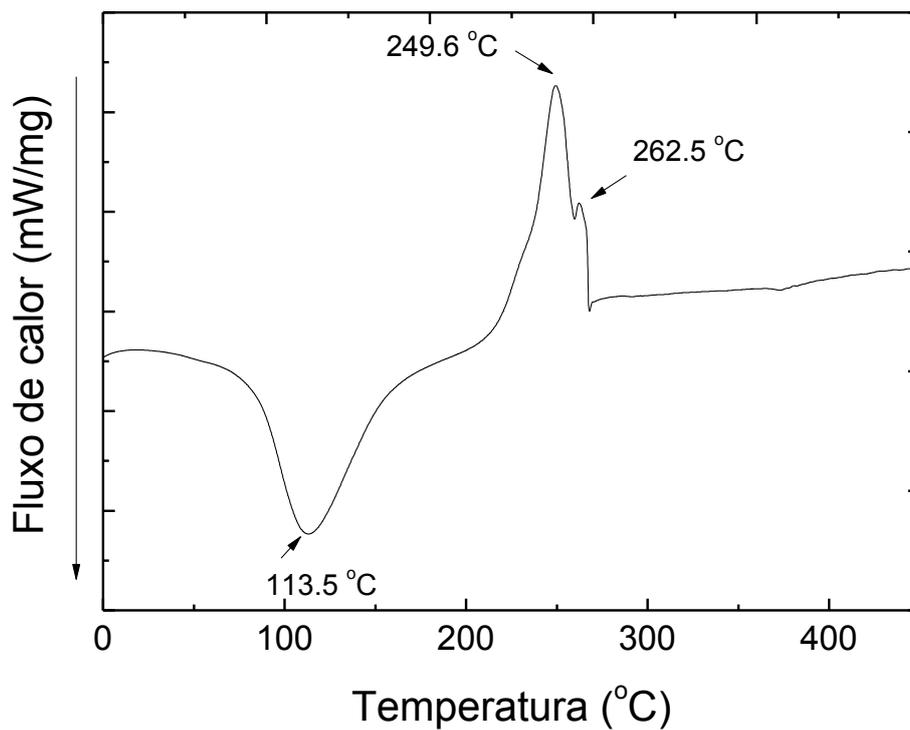
8. APÊNDICE B – CARACTERIZAÇÕES TÉRMICAS E POR IR/ATR.**Figura A1 - Termograma de DSC para o PEO em pó.****Figura A2 - Termograma de DSC para o SA em pó.**

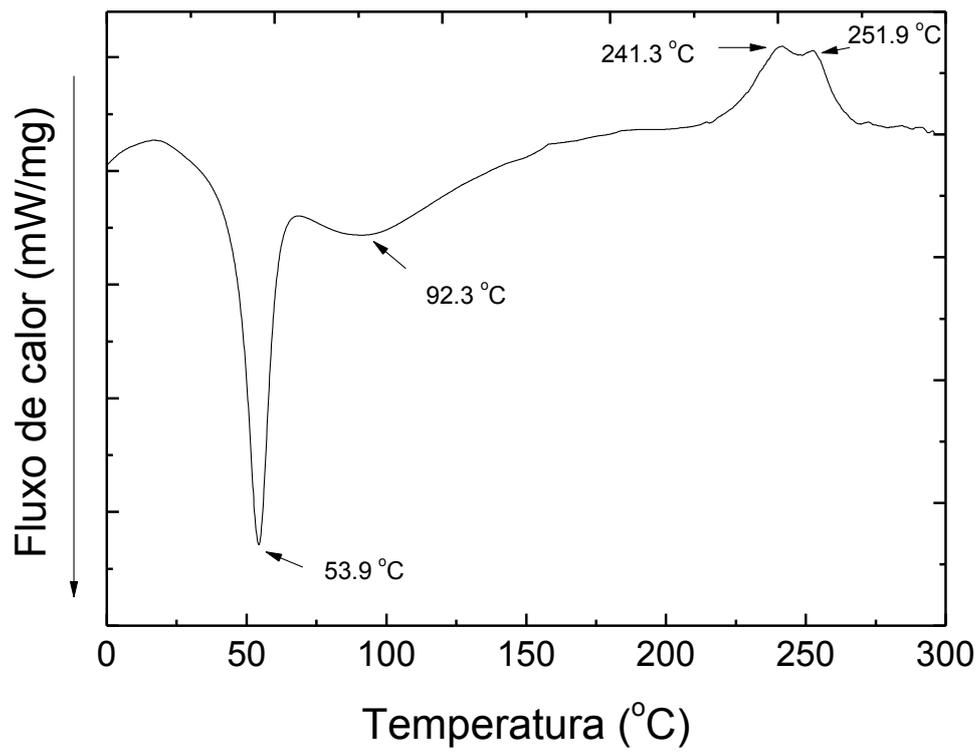
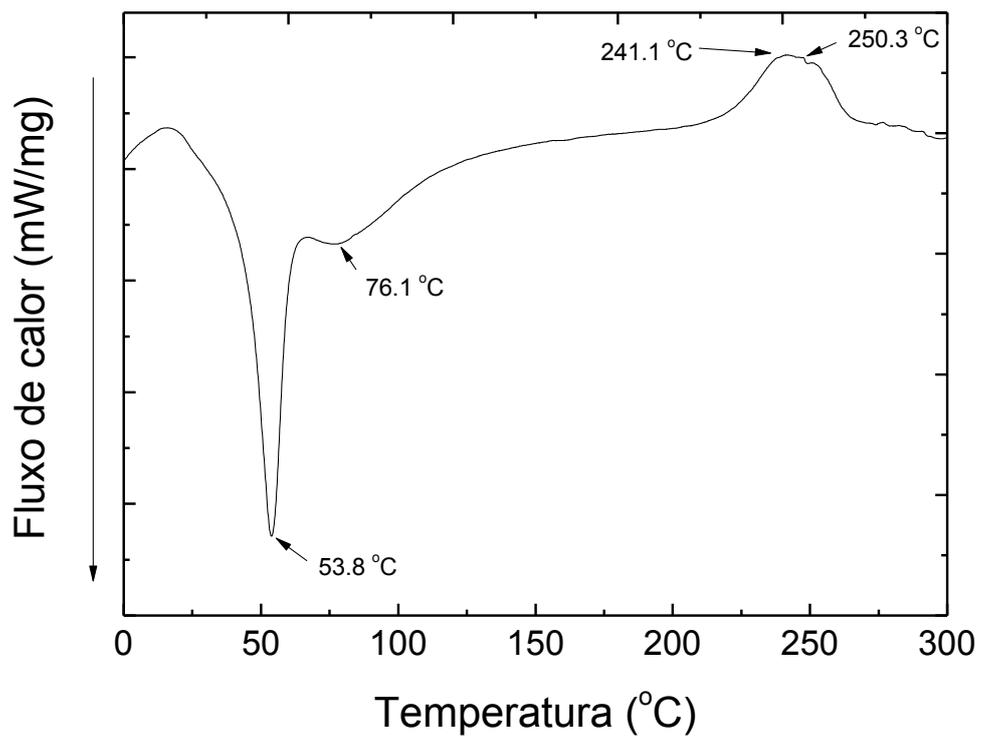
Figura A3 - Termograma de DSC para as nanofibras eletrofiadas de PEO/SA.**Figura A4** - Termograma de DSC para as nanofibras eletrofiadas de PEO/SA/DSMI.

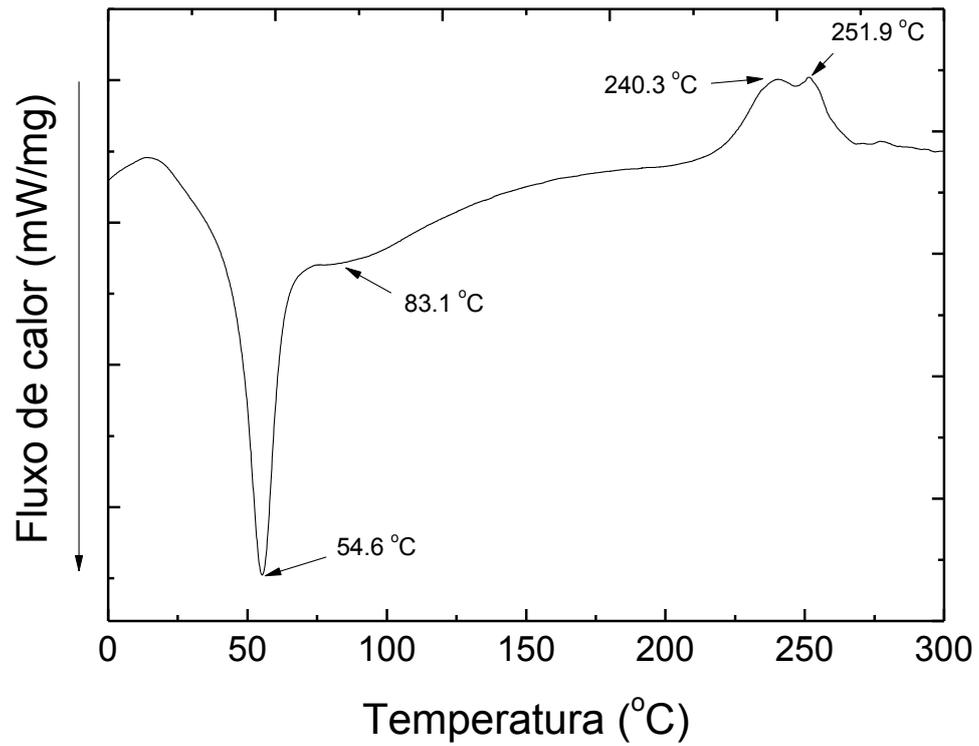
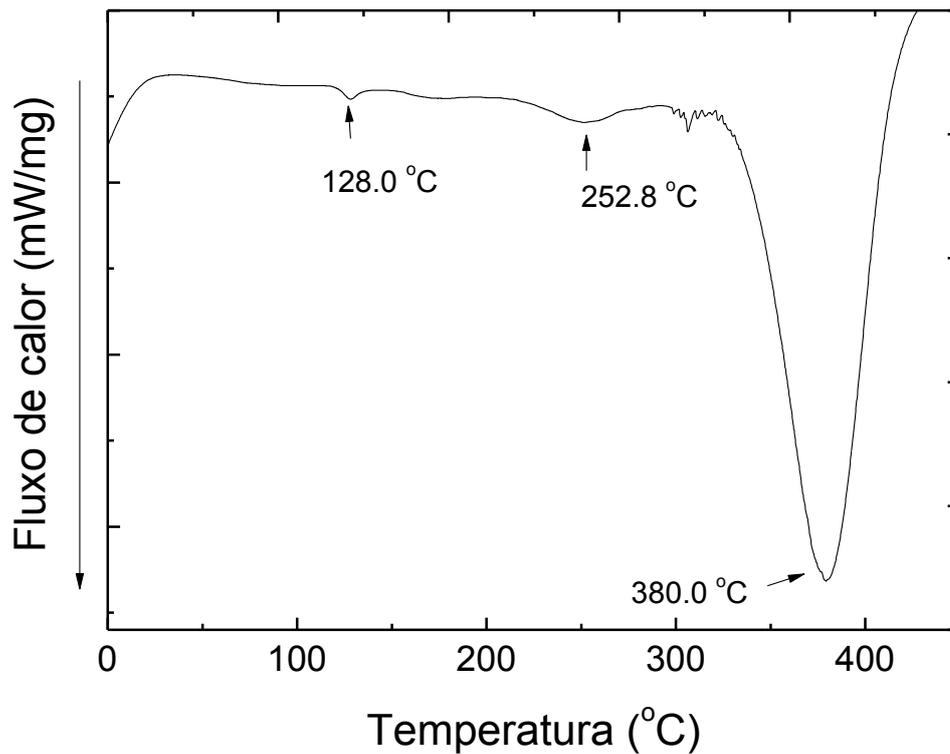
Figura A5 - Termograma de DSC para as nanofibras eletrofiadas de XSB30-DMASP/PEO/SA.**Figura A6** - Termograma de DSC para PMMA em pó.

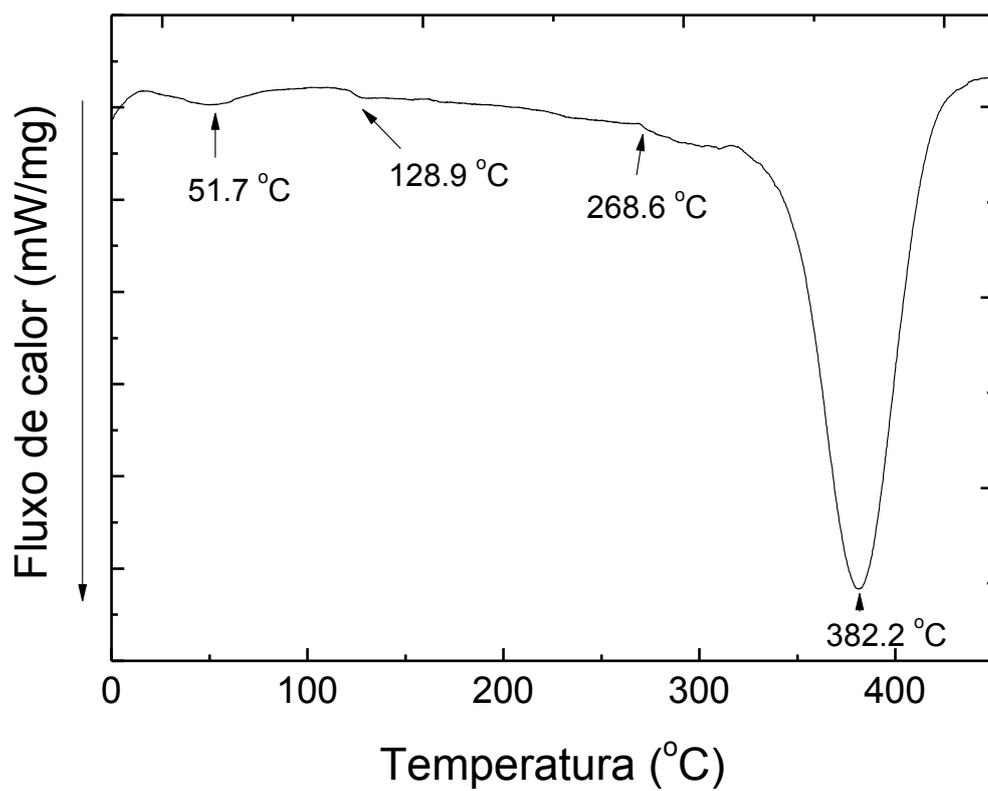
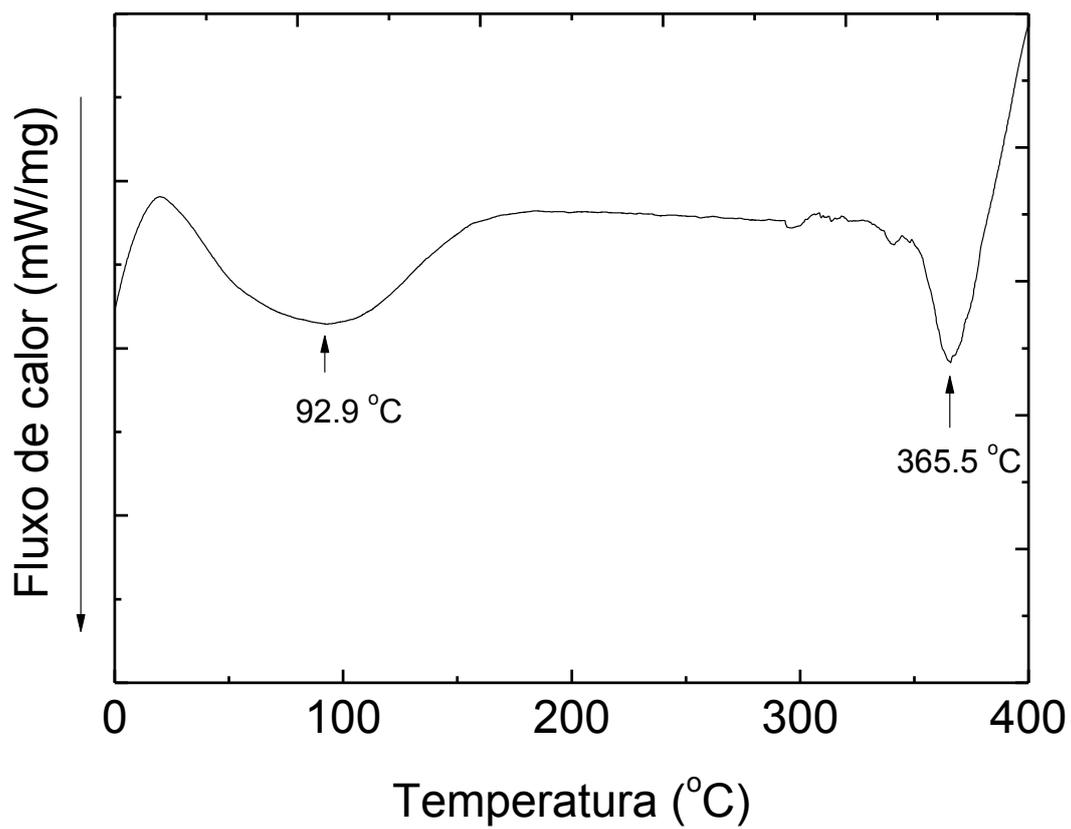
Figura A7 - Termograma de DSC para as nanofibras eletrofiadas de PMMA.**Figura A8 - Termograma de DSC para EHEC purificada (filme).**

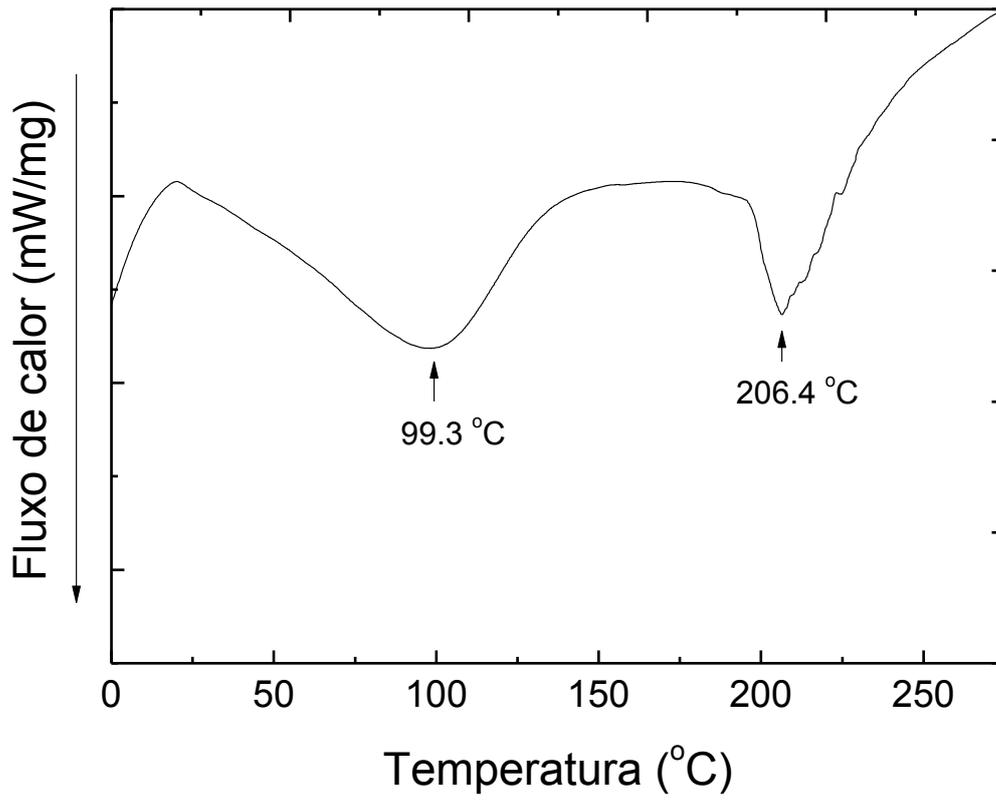
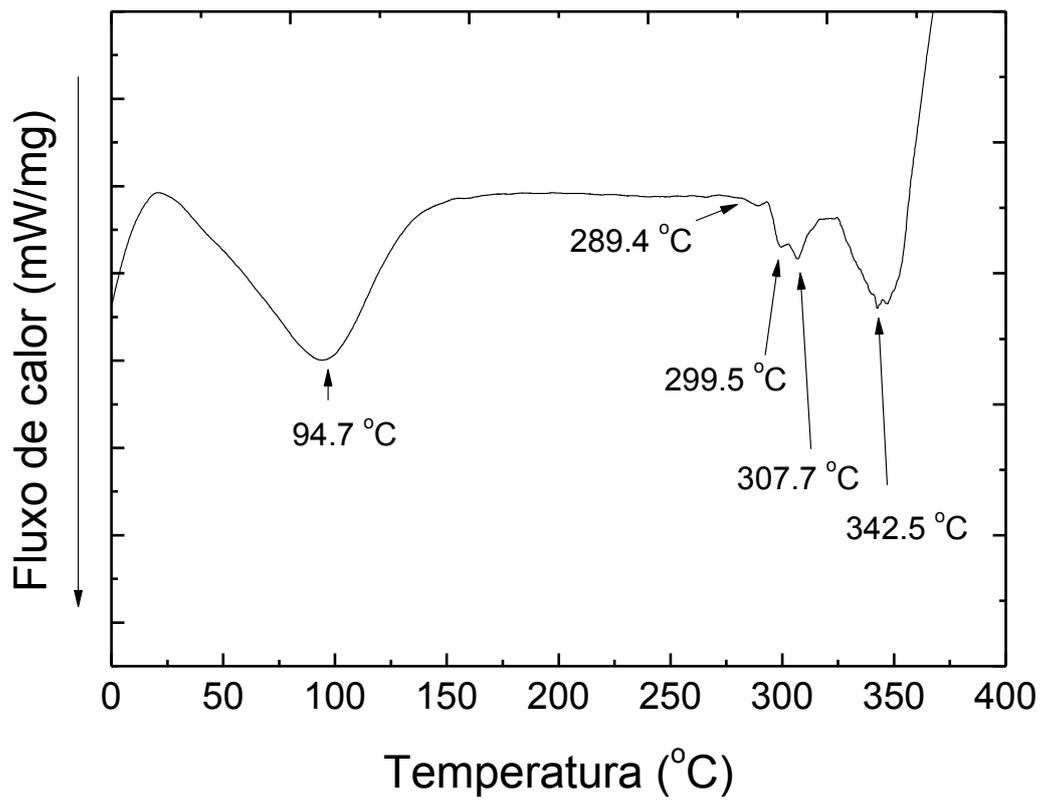
Figura A9 - Termograma de DSC para EHEC-Ts (filme).**Figura A10** - Termograma de DSC para EHEC-MB.

Figura A11 - Termograma de DSC para EHEC-DMASP.

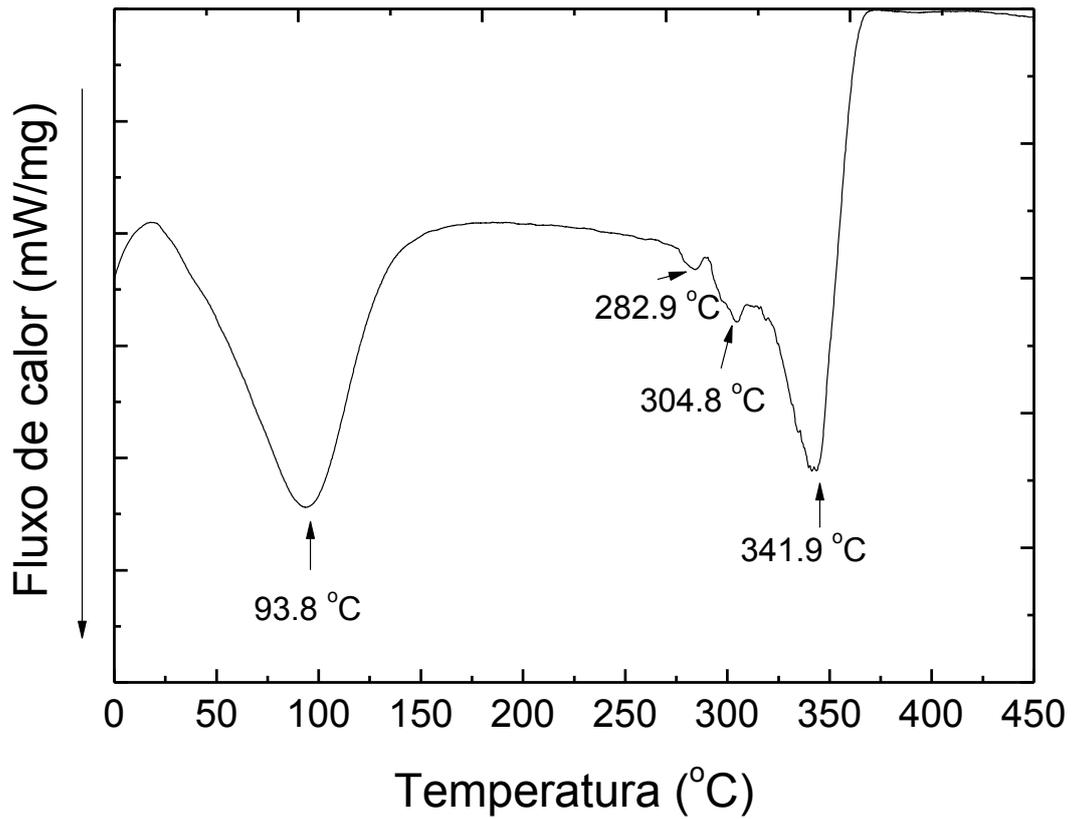


Figura A12 - Termograma de DSC para as nanofibras de EHEC/PMMA (2,5% de EHEC e 5% de PMMA).

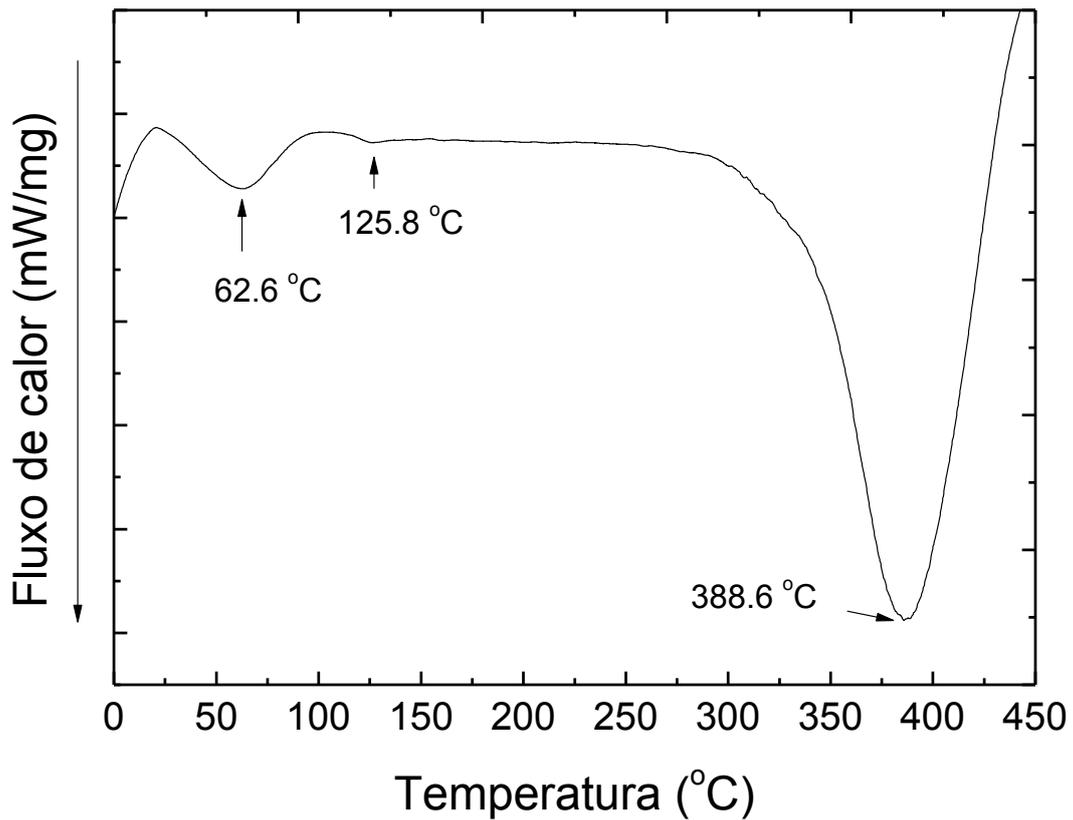


Figura A13 - Termograma de DSC para as nanofibras de EHEC-MB/PMMA (2,5% de EHEC e 5% de PMMA).

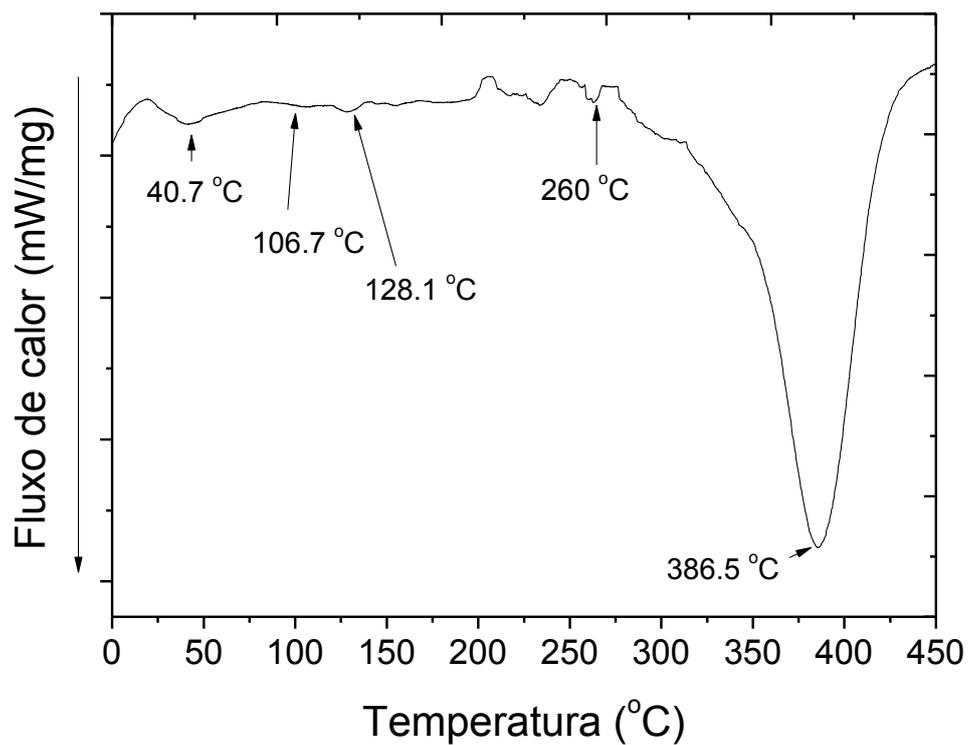


Figura A14 - Termograma de DSC para as nanofibras de EHEC-DMASP/PMMA (2,5% de EHEC e 5% de PMMA).

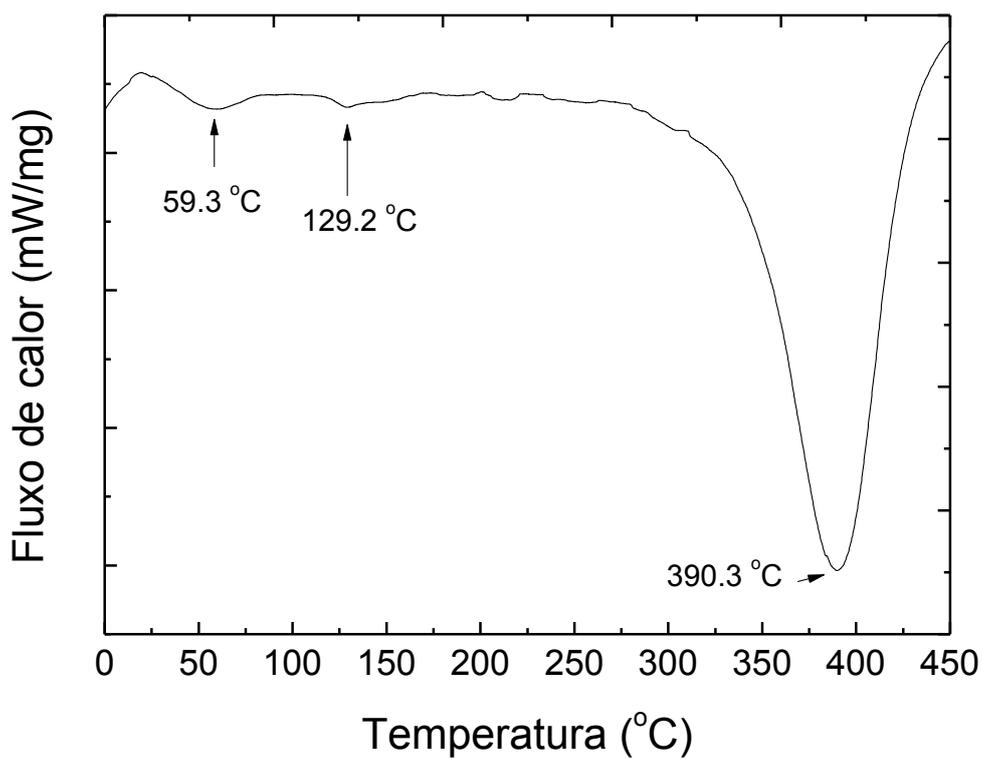


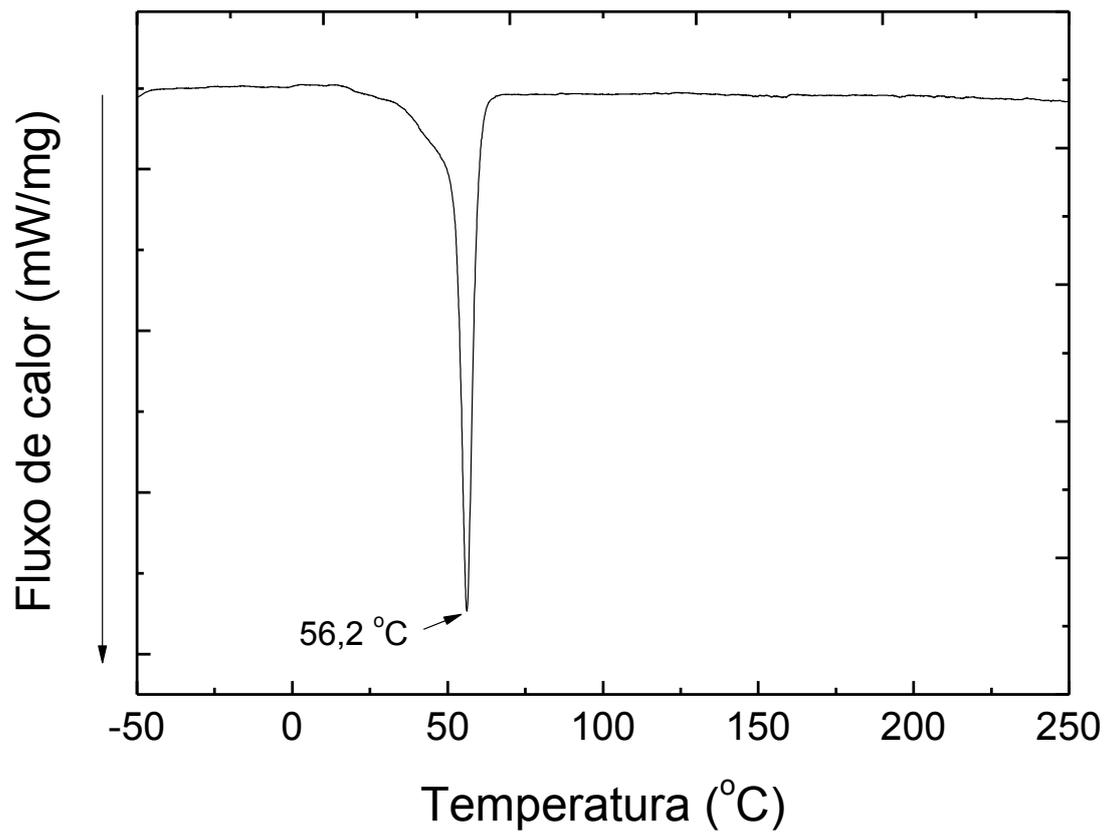
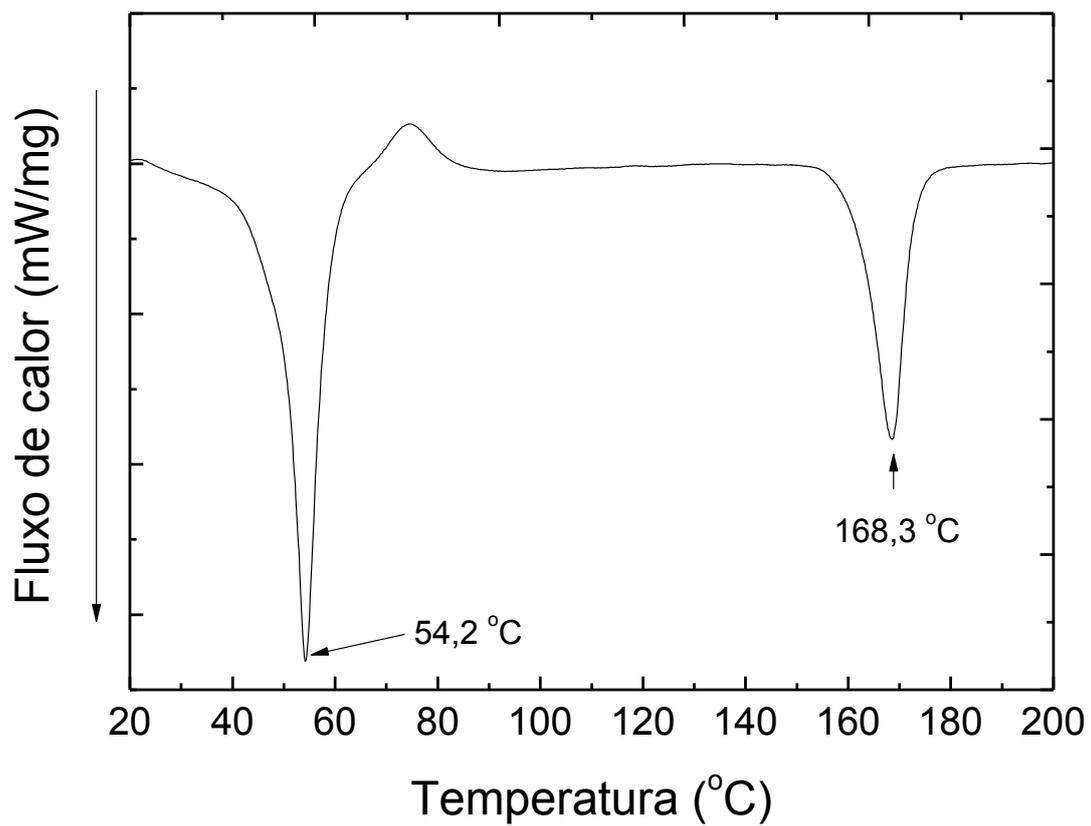
Figura A15 - Termograma de DSC para as nanofibras de PCL.**Figura A16 - Termograma de DSC para as nanofibras de PCL/PLA.**

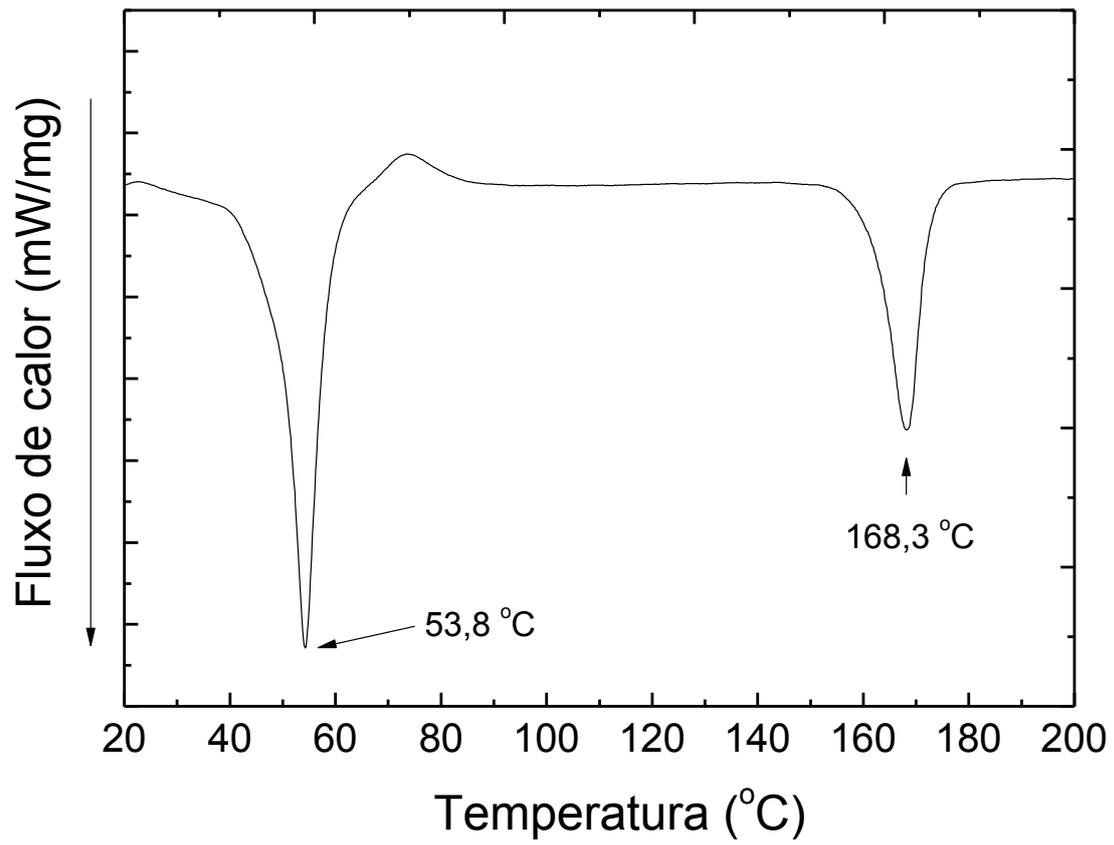
Figura A17 - Termograma de DSC para as nanofibras de PCL/PLA/DSMI

Figura A18 – Curvas de TGA e DrTG para o PEO em pó.

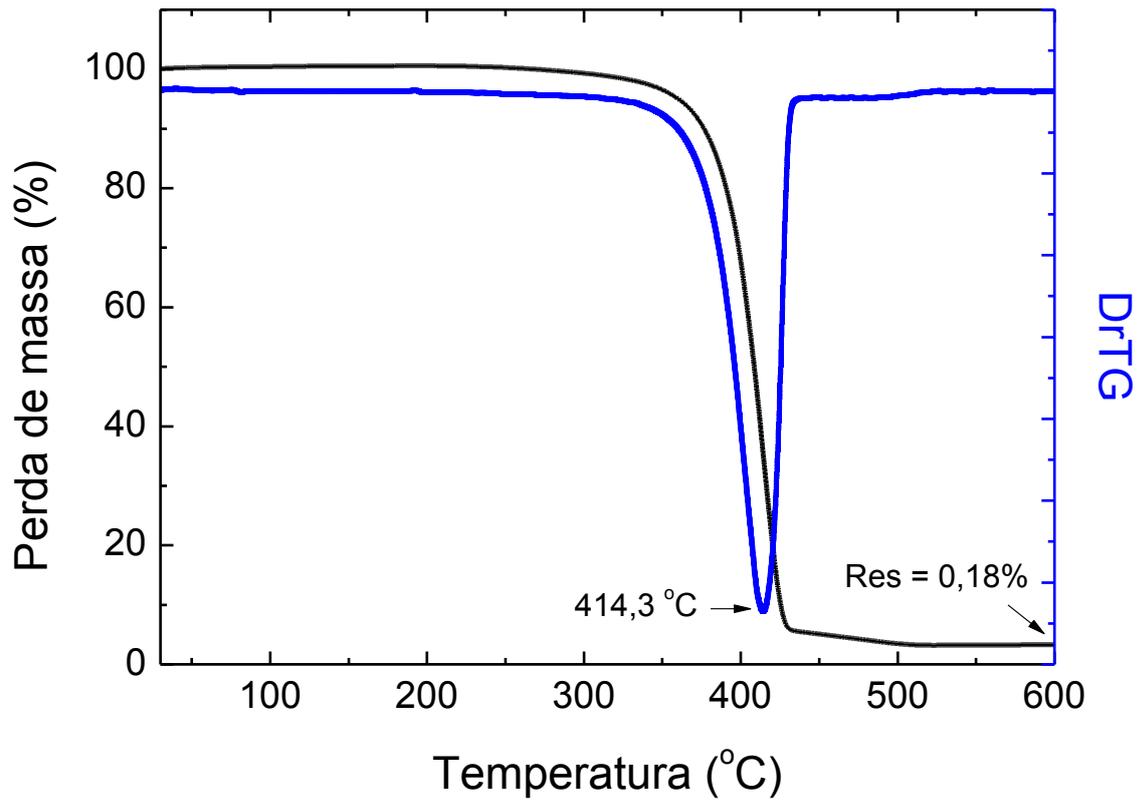


Figura A19 – Curvas de TGA e DrTG para o SA em pó.

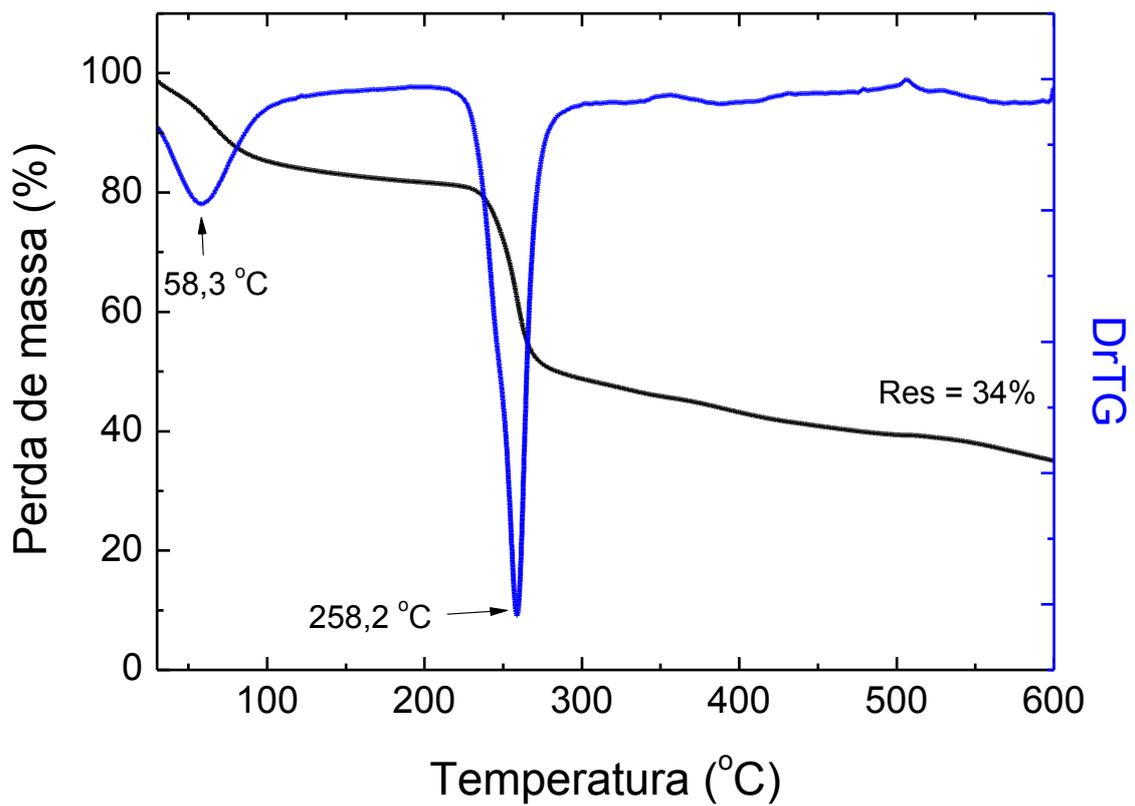


Figura A20 – Curvas de TGA e DrTG para as nanofibras de PEO/SA.

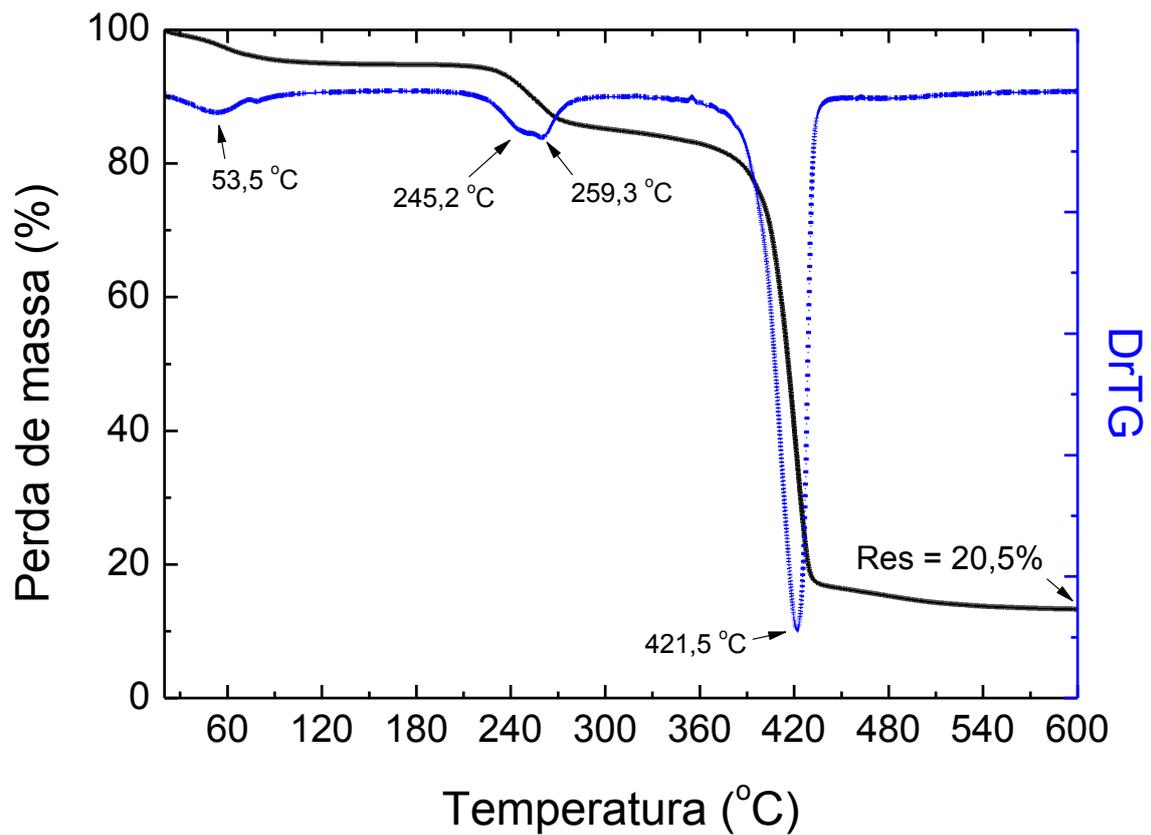


Figura A21 – Curvas de TGA e DrTG para as nanofibras de PEO/SA/DSMI.

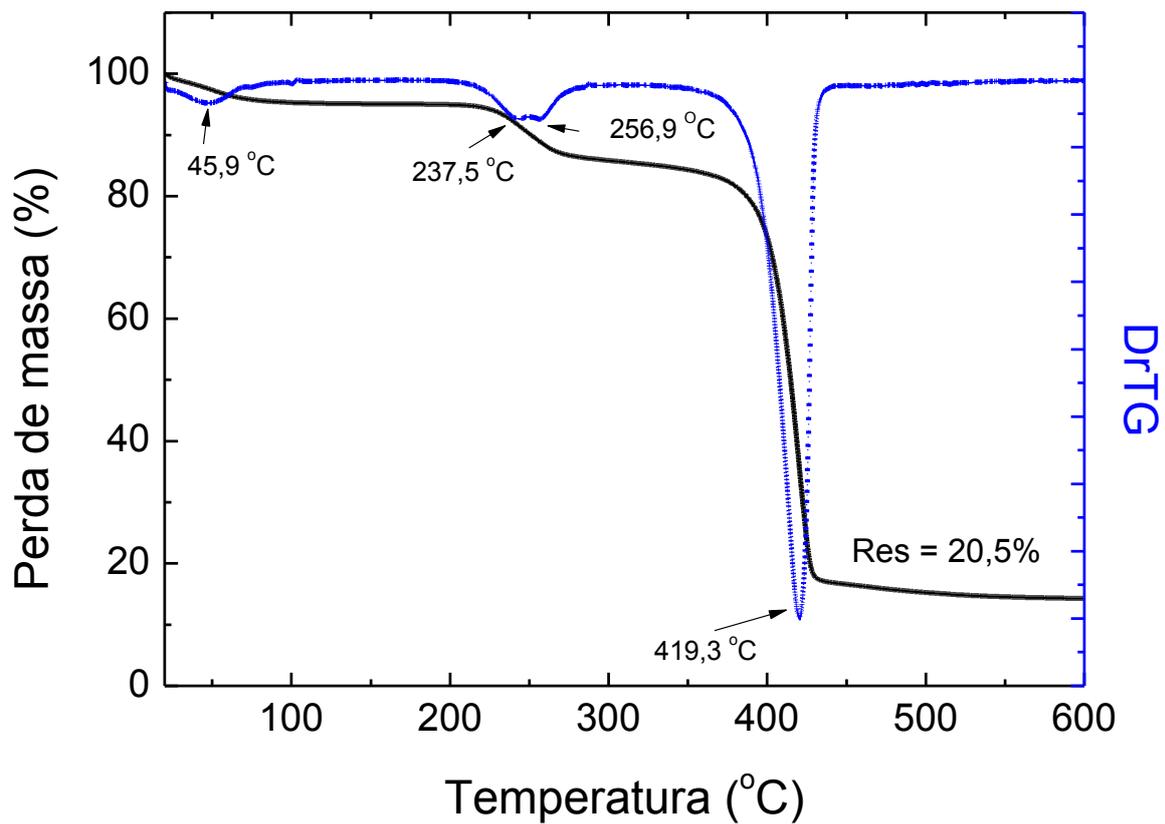


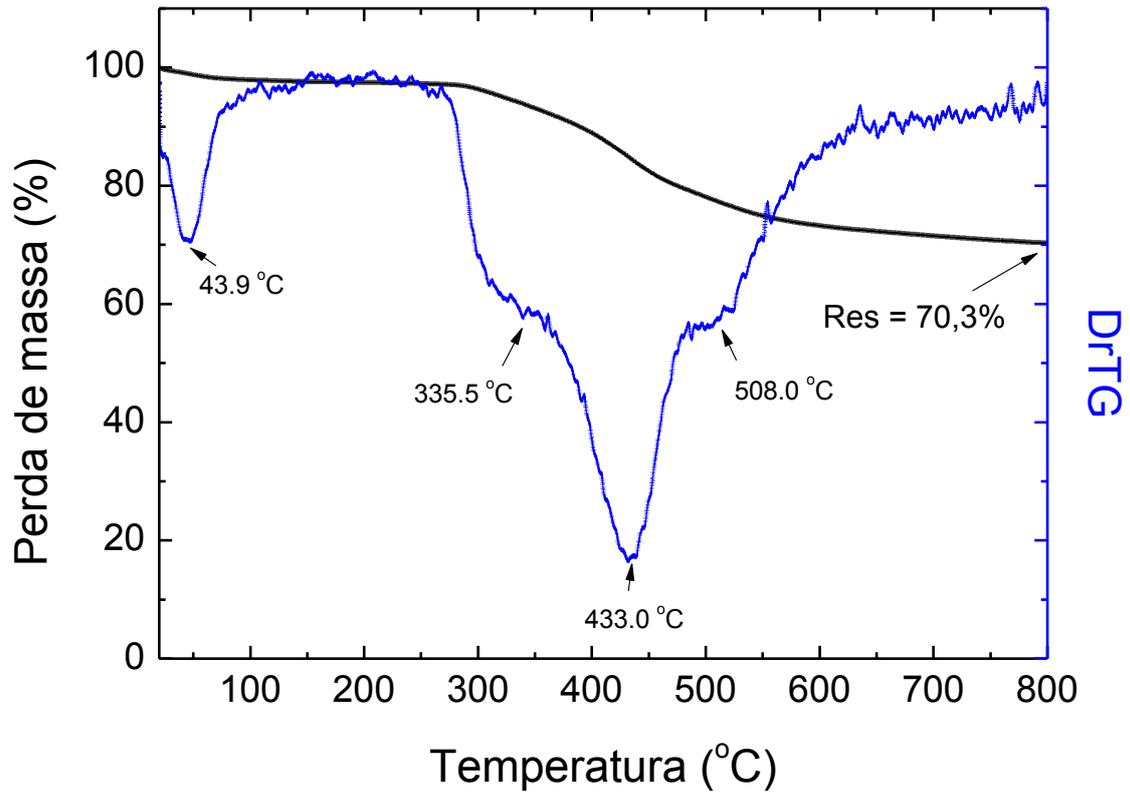
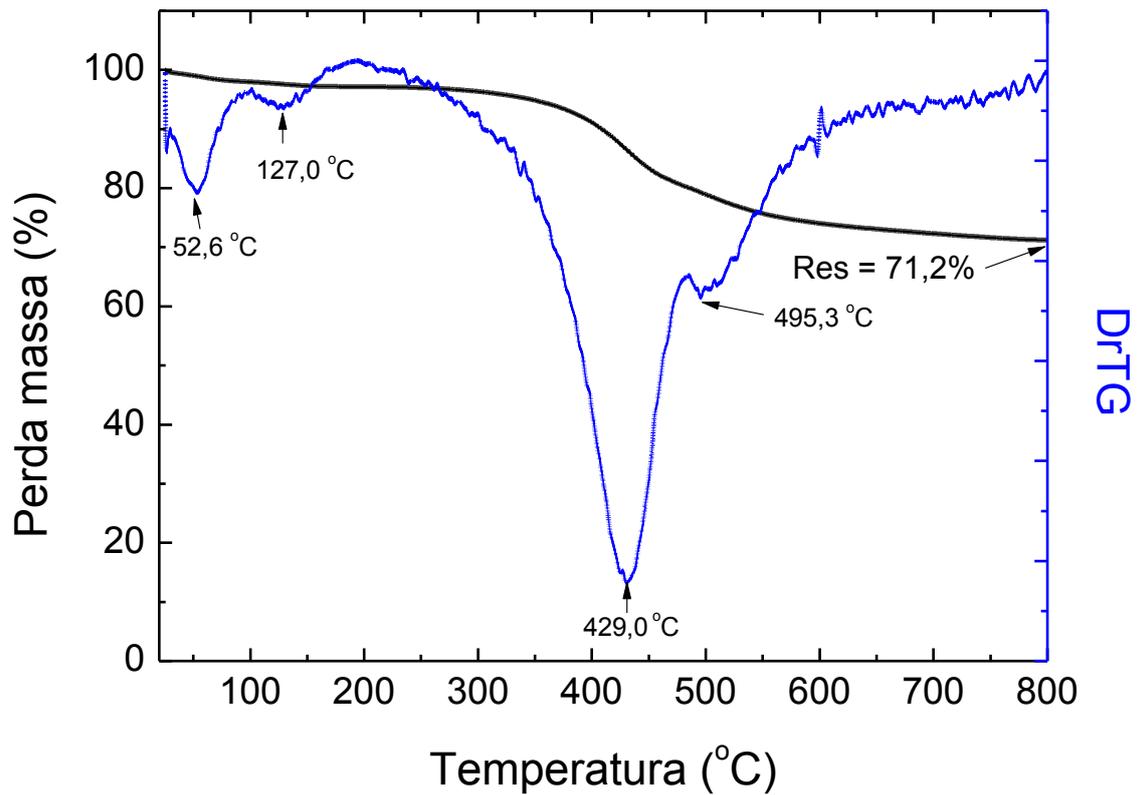
Figura A22 – Curvas de TGA e DrTG para as nanofibras de XSB30.**Figura A23 – Curvas de TGA e DrTG para as nanofibras de XSB30-DMASP.**

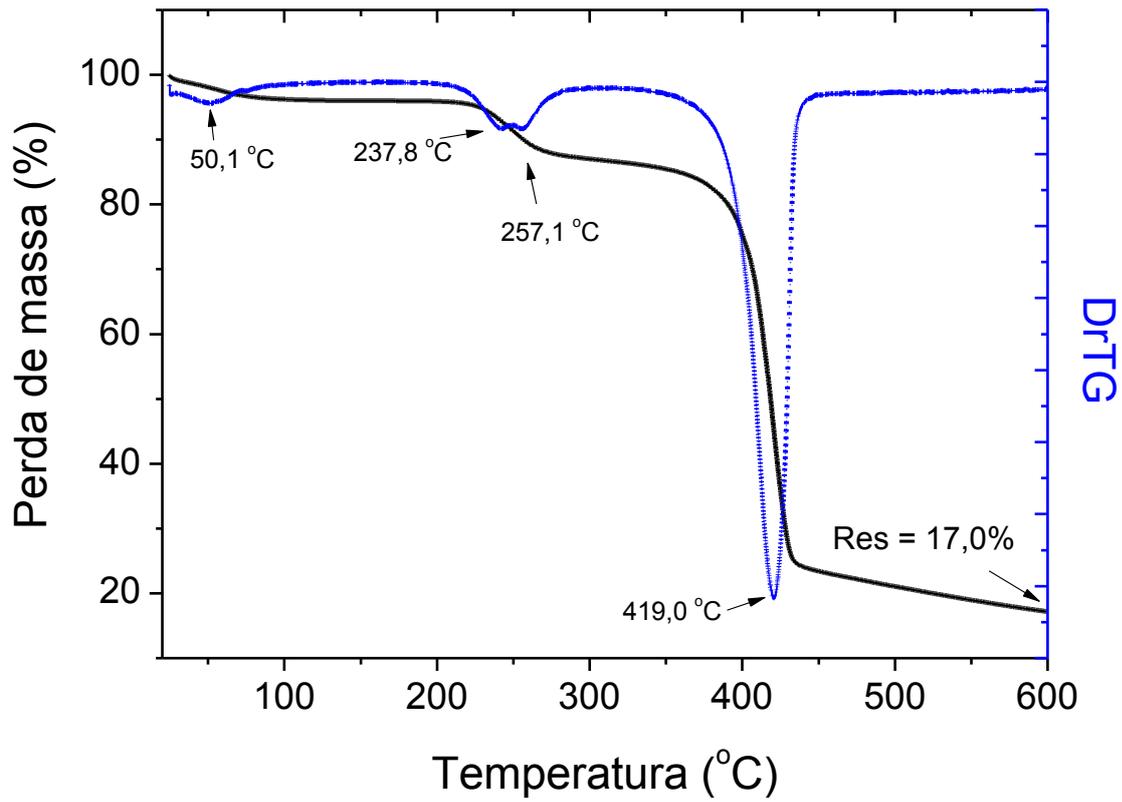
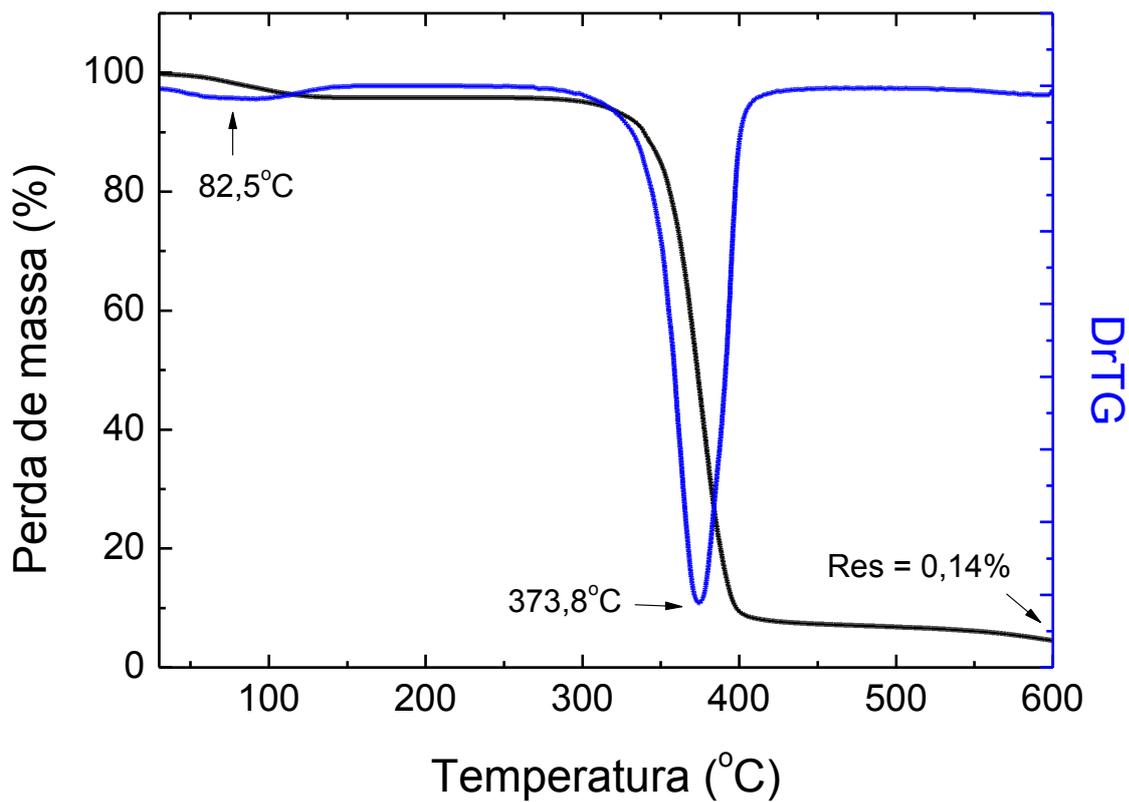
Figura A24 – Curvas de TGA e DrTG para as nanofibras de XSB30-DMASP/PEO/SA.**Figura A25**– Curvas de TGA e DrTG para EHEC purificada (filme).

Figura A26 – Curvas de TGA e DrTG para EHEC-Ts purificada (filme).

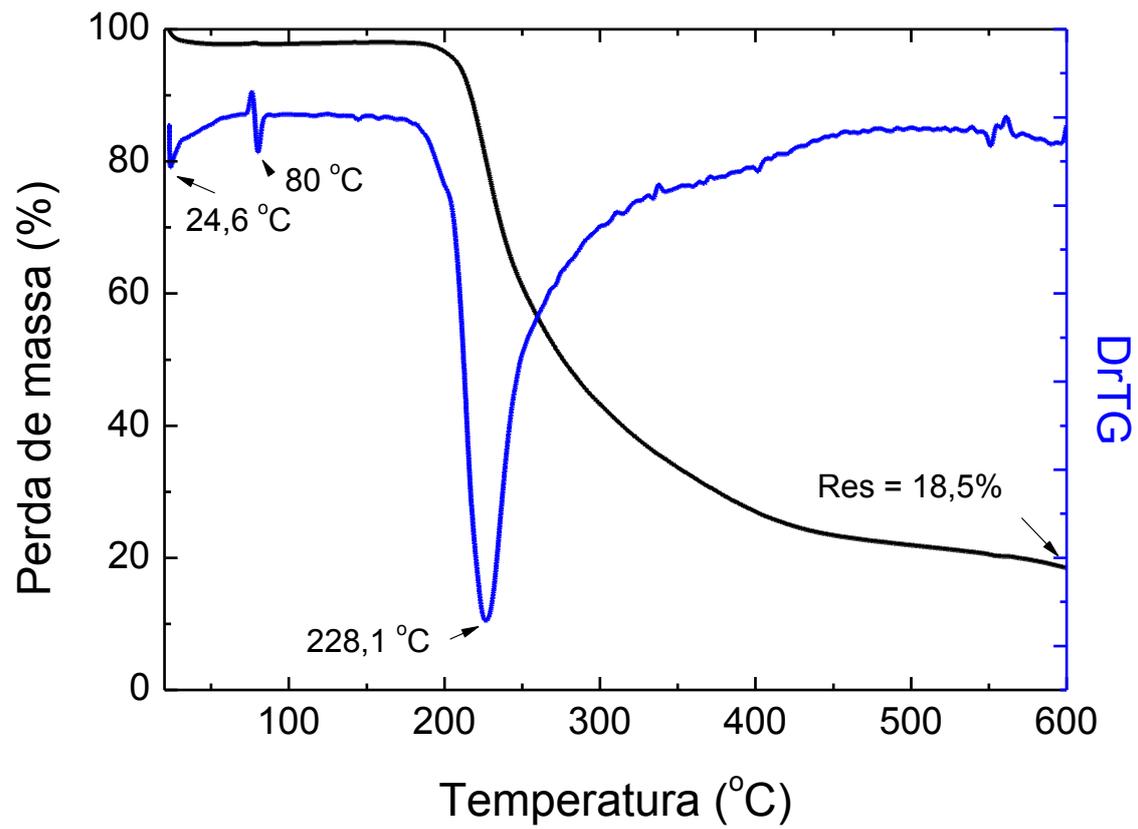


Figura A27 – Curvas de TGA e DrTG para EHEC-MB (filme).

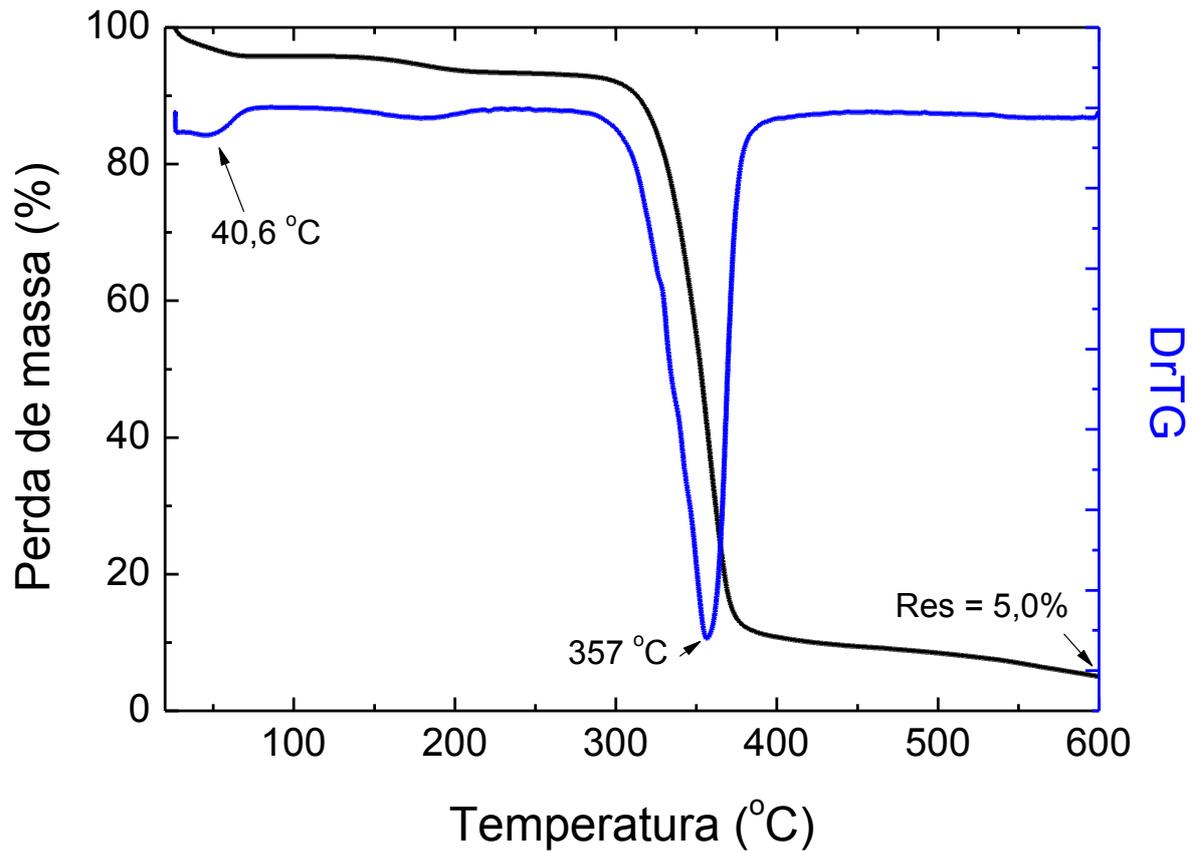


Figura A28 – Curvas de TGA e DrTG para EHEC-DMASP (filme).

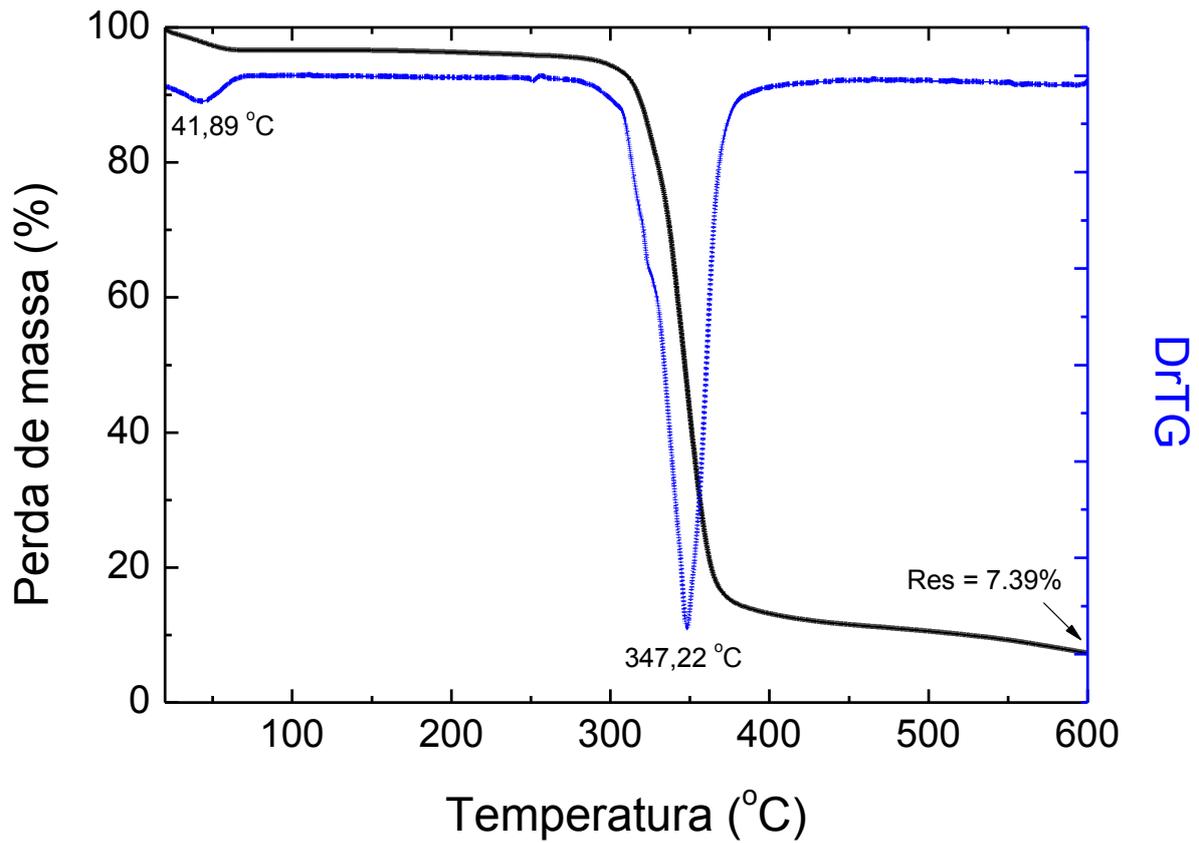


Figura A29 – Curvas de TGA e DrTG para as nanofibras de EHEC/PMMA (2,5% de EHEC e 5% de PMMA).

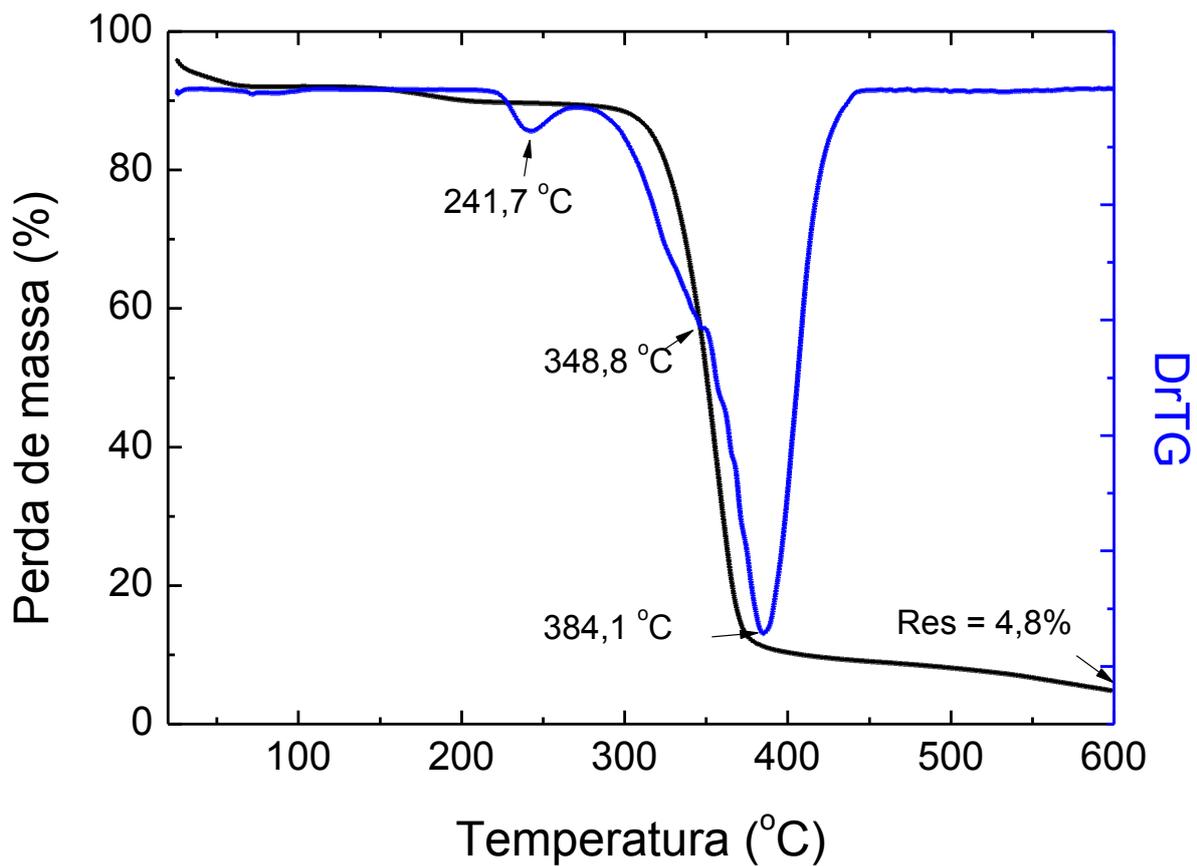


Figura A30 – Curvas de TGA e DrTG para as nanofibras de EHEC-MB/PMMA (2,5% de EHEC e 5% de PMMA).

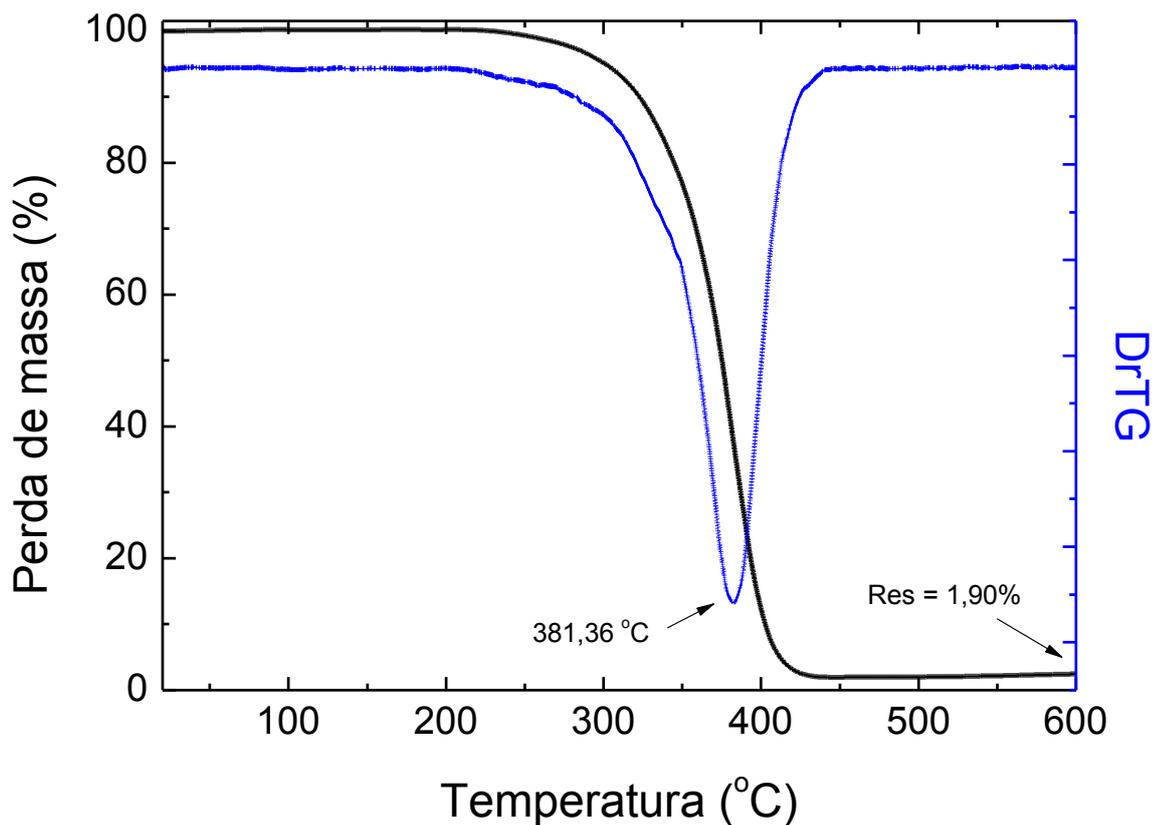


Figura A31 – Curvas de TGA e DrTG para as nanofibras de EHEC-DMASP/PMMA (2,5% de EHEC e 5% de PMMA).

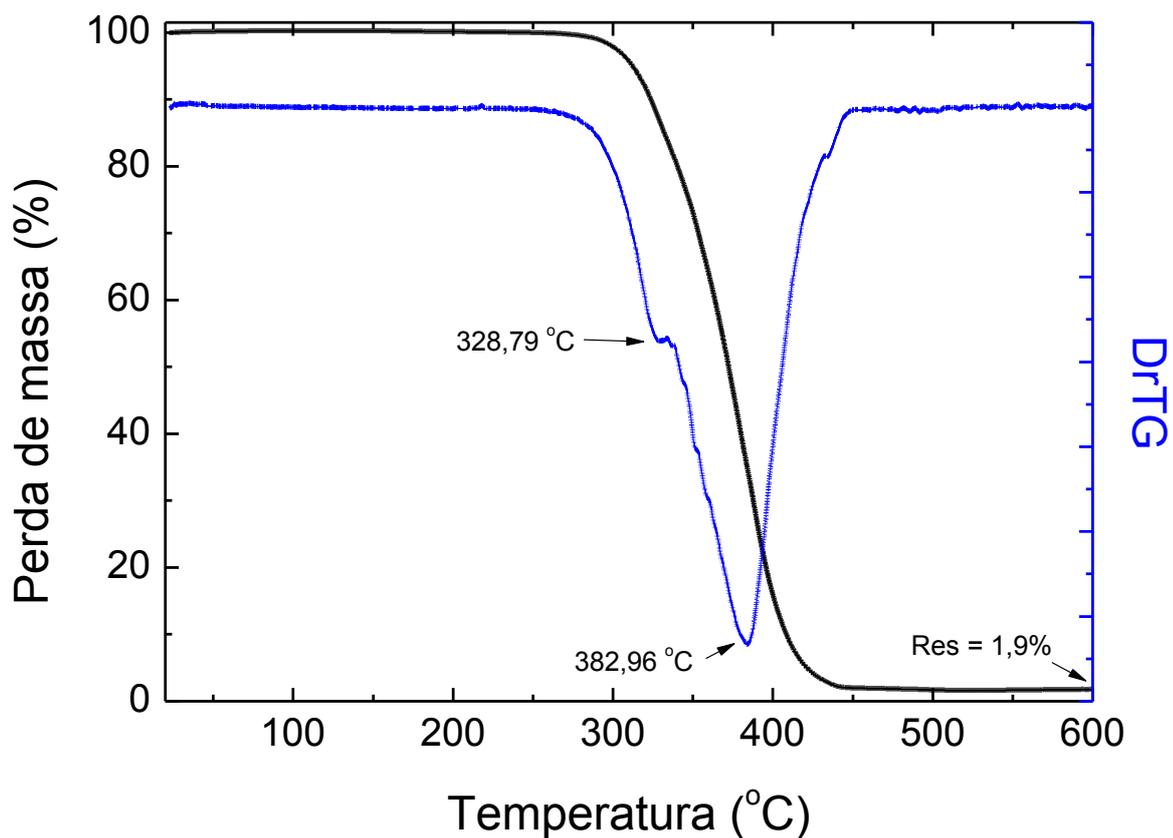


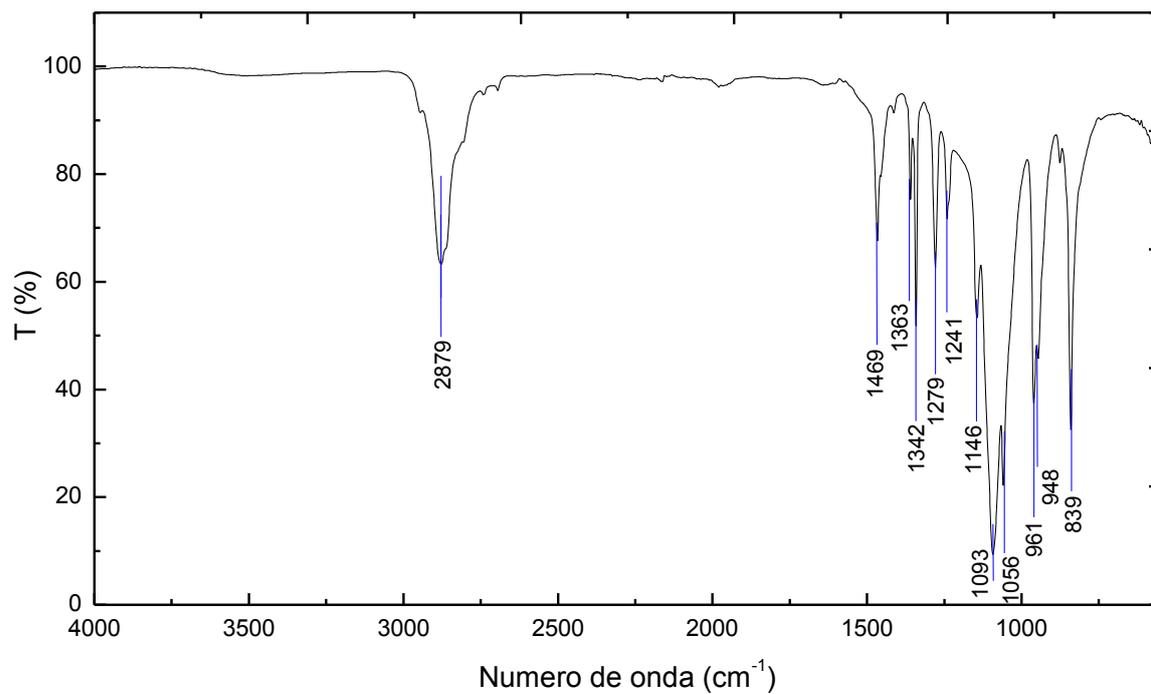
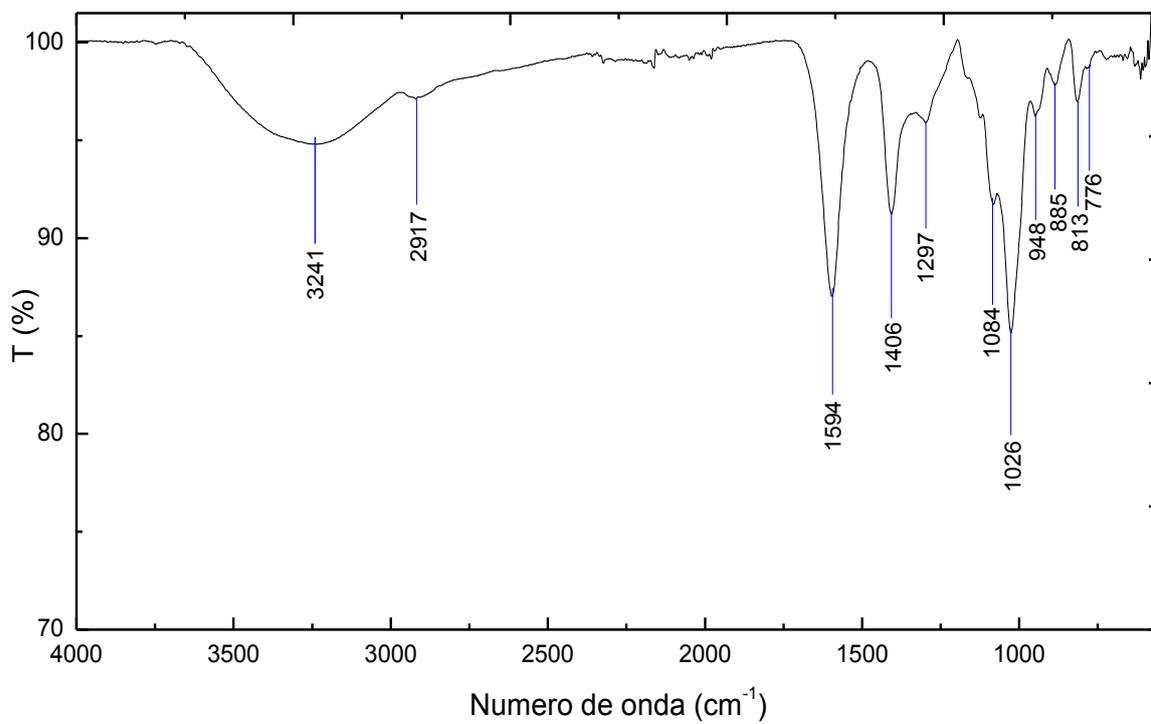
Figura A32 – Espectro de IR/ATR para o PEO em pó.**Figura A33** – Espectro de IR/ATR para o SA em pó.

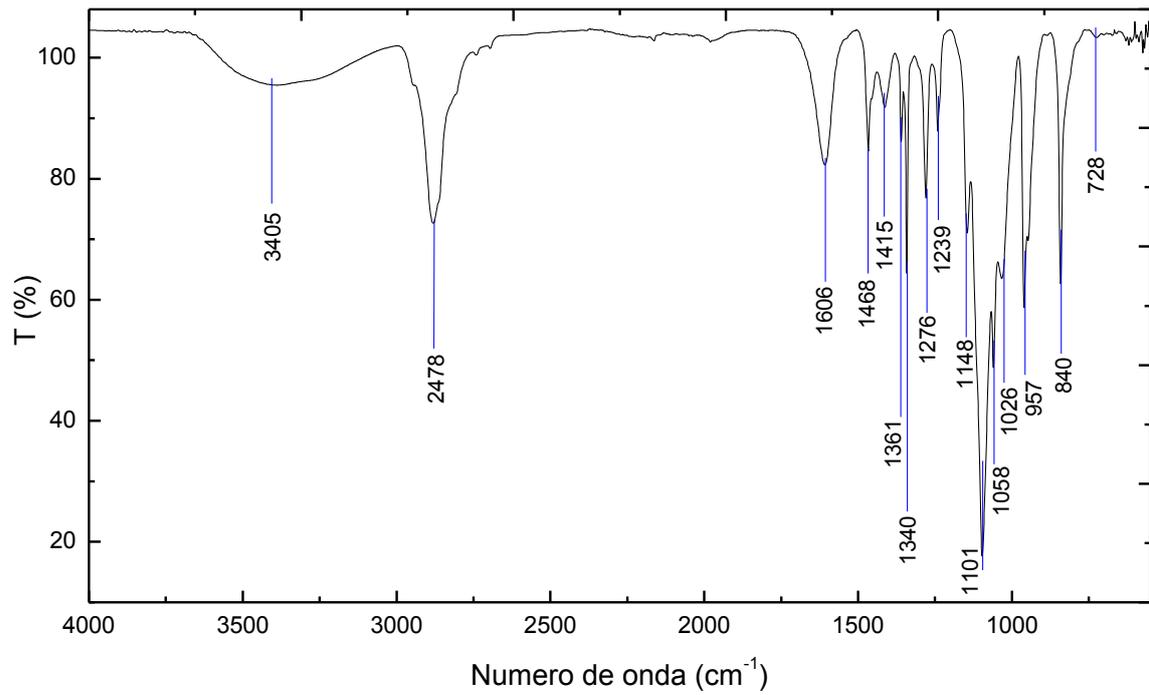
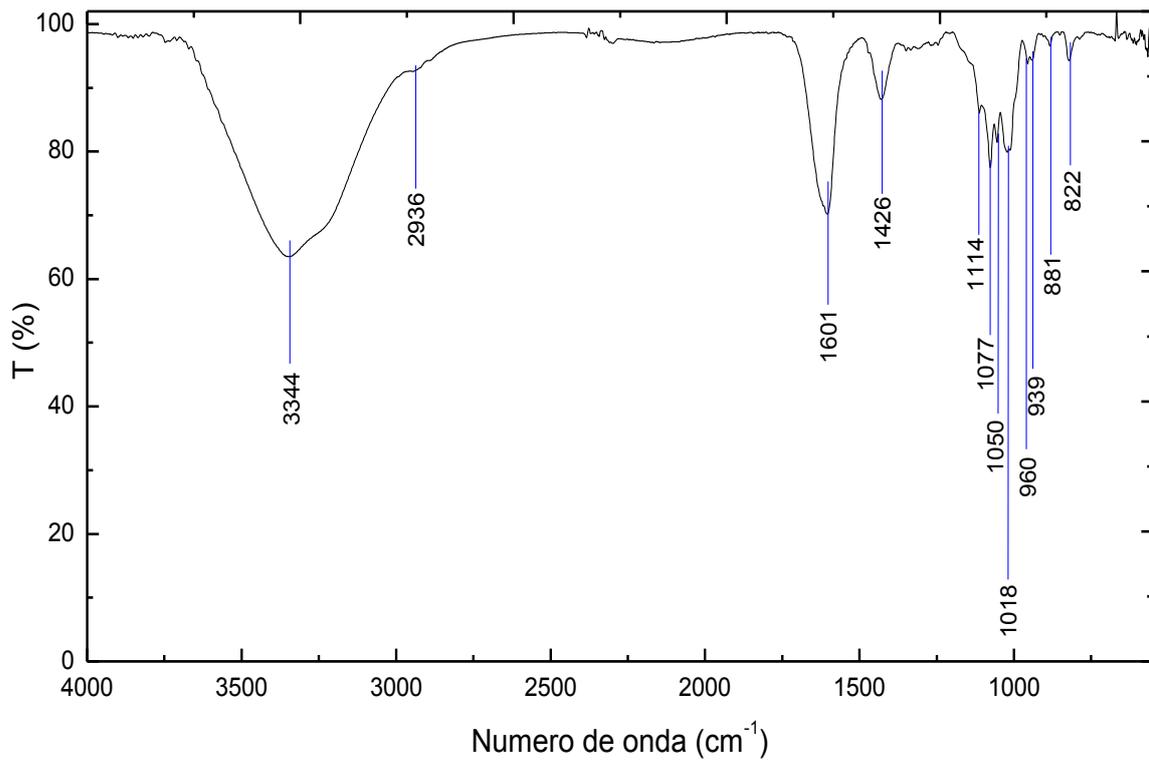
Figura A34 – Espectro de IR/ATR para as nanofibras de PEO/SA.**Figura A35** – Espectro de IR/ATR para as nanofibras de PEO/SA reticuladas e lavadas.

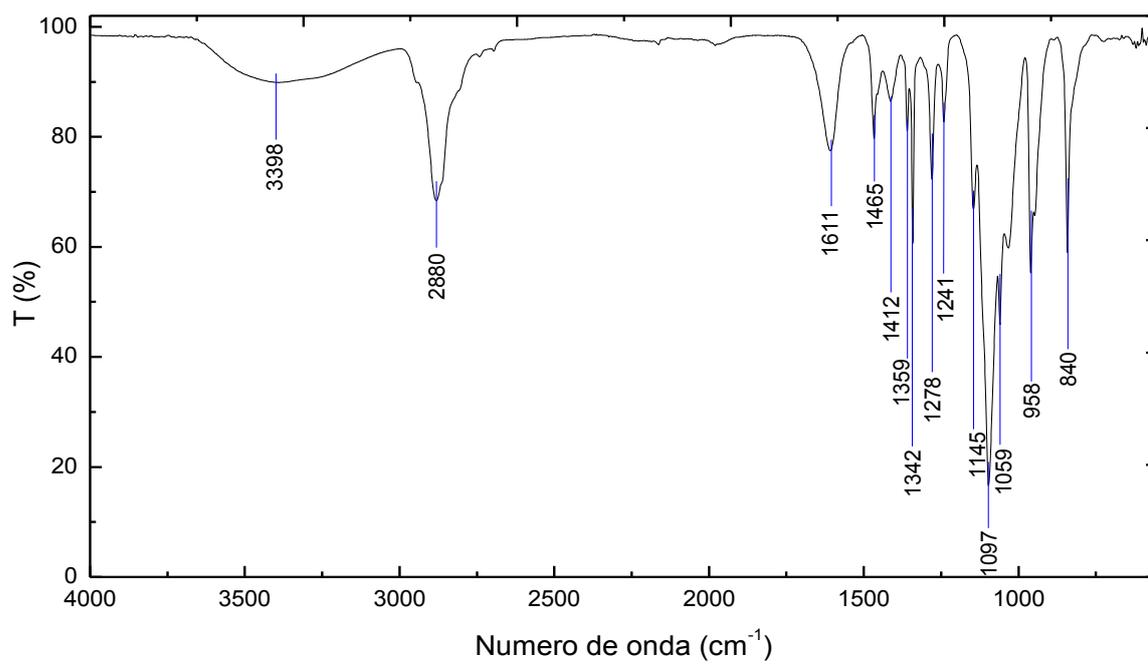
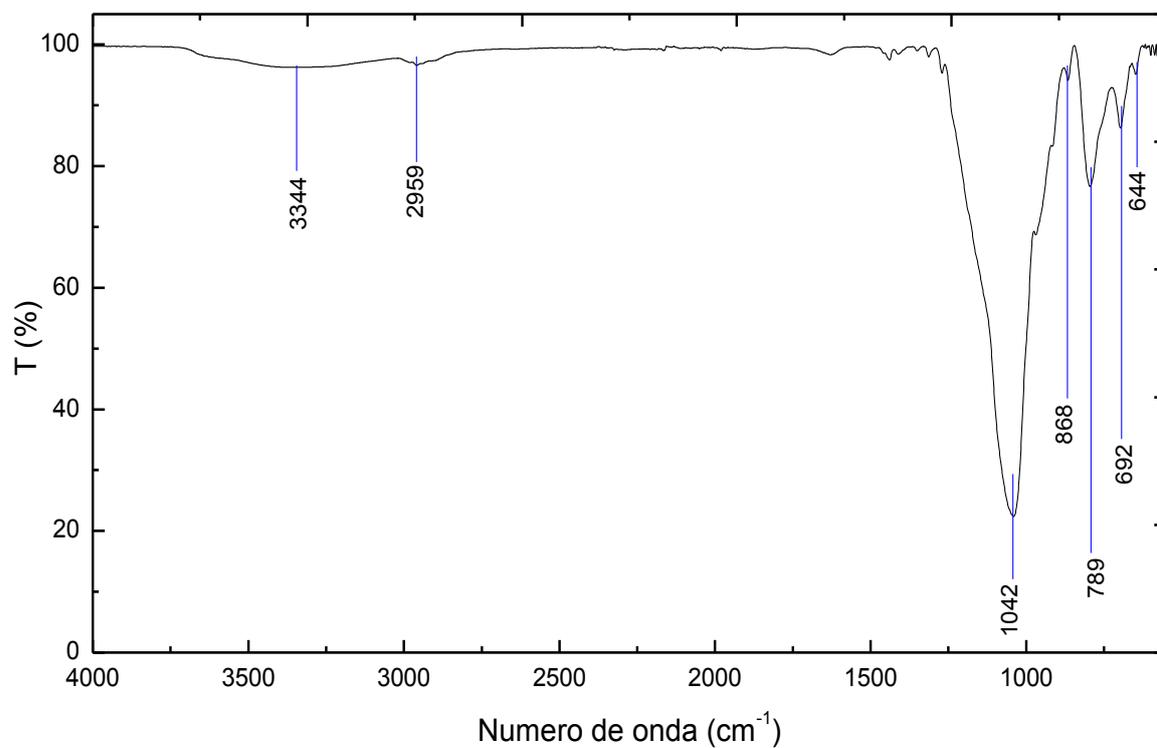
Figura A36 – Espectro de IR/ATR para as nanofibras de PEO/SA/DSMI.**Figura A37** – Espectro de IR/ATR para o XSB30.

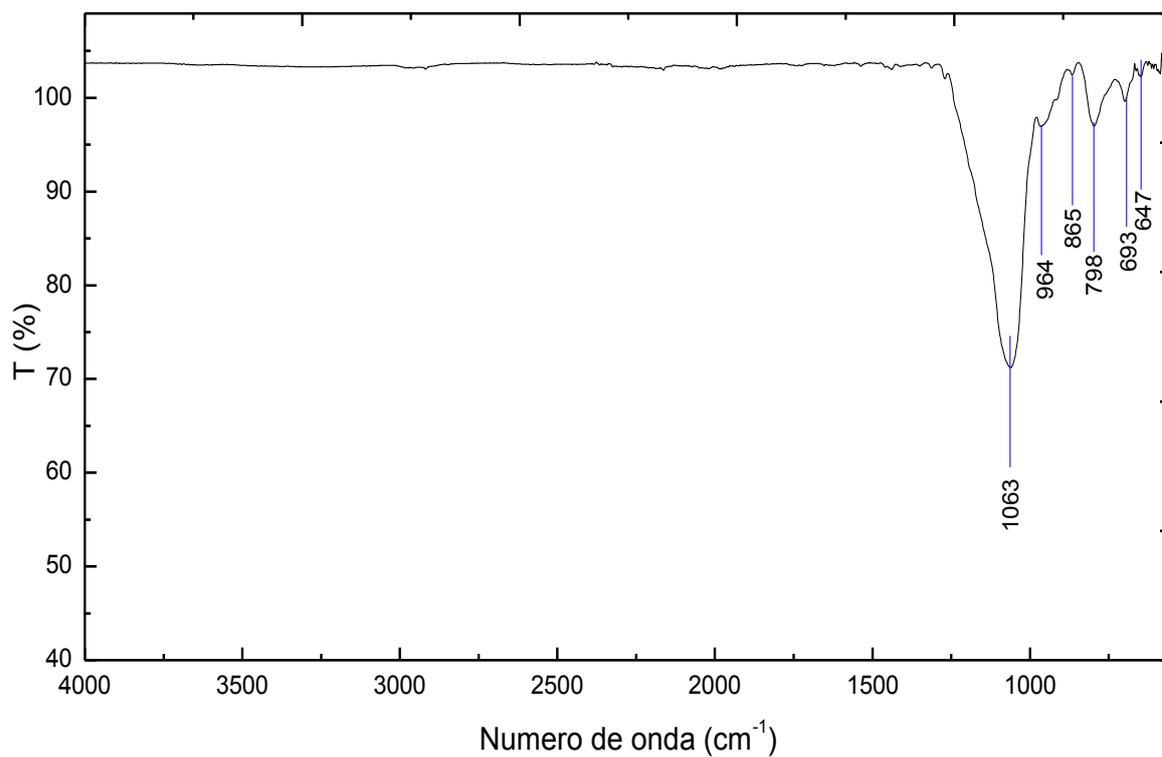
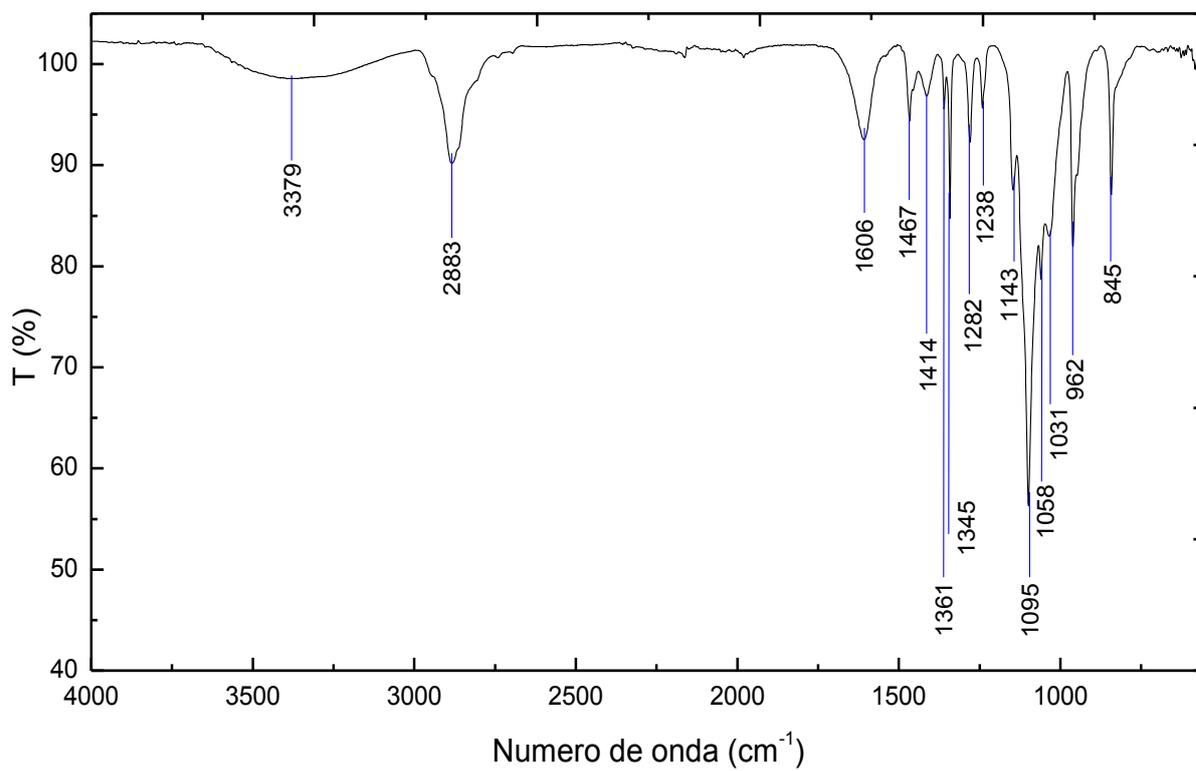
Figura A38 – Espectro de IR/ATR para o XSB30-DMASP.**Figura A39** – Espectro de IR/ATR para as nanofibras de XSB30-DMASP/PEO/SA.

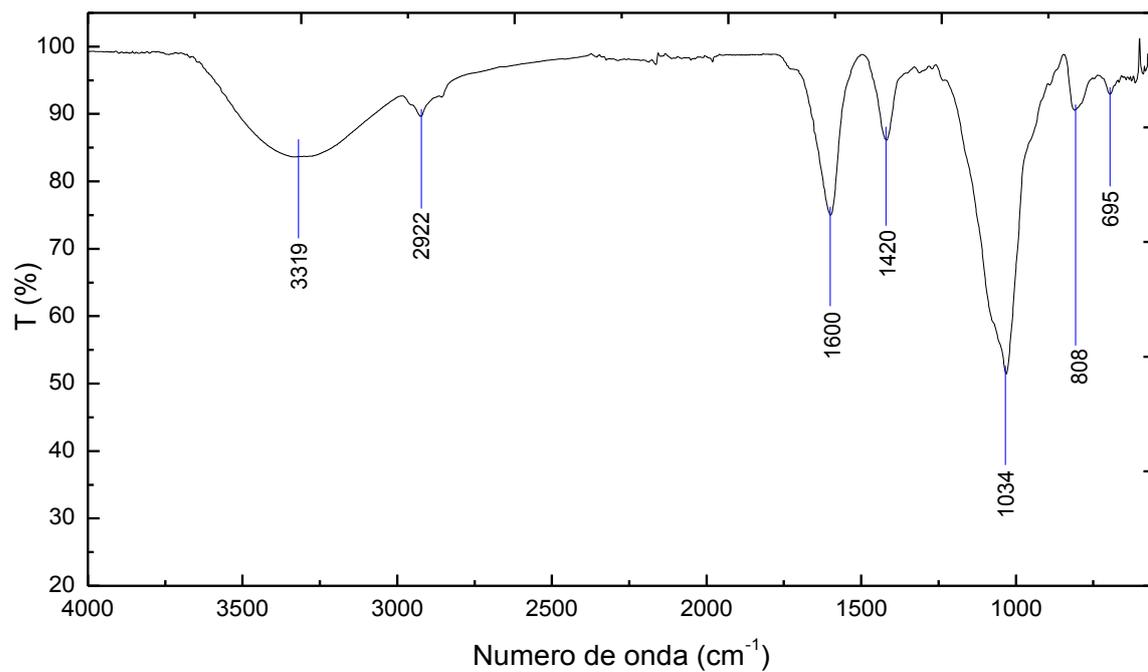
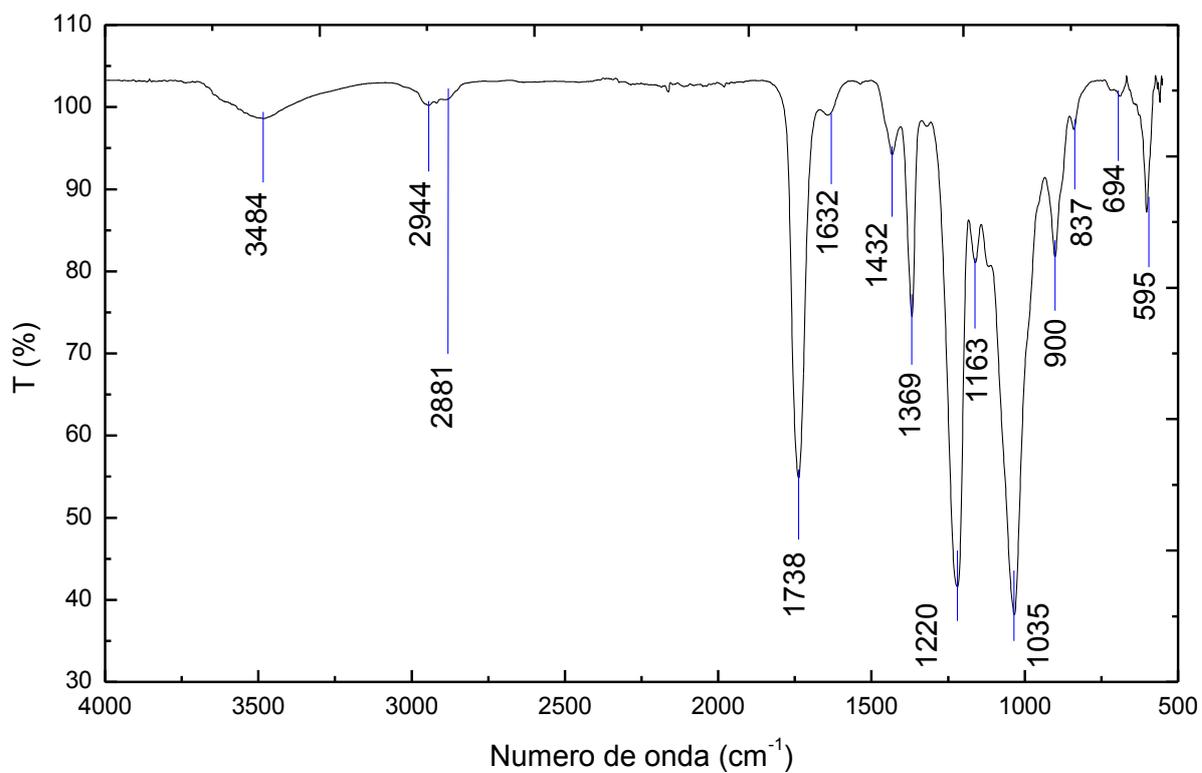
Figura A40 – Espectro de IR/ATR para as nanofibras de XSB30-DMASP/PEO/SA reticuladas.**Figura A41** – Espectro de IR/ATR para as nanofibras de CA.

Figura A42 – Espectro de IR/ATR para as nanofibras de CA/DSMI.

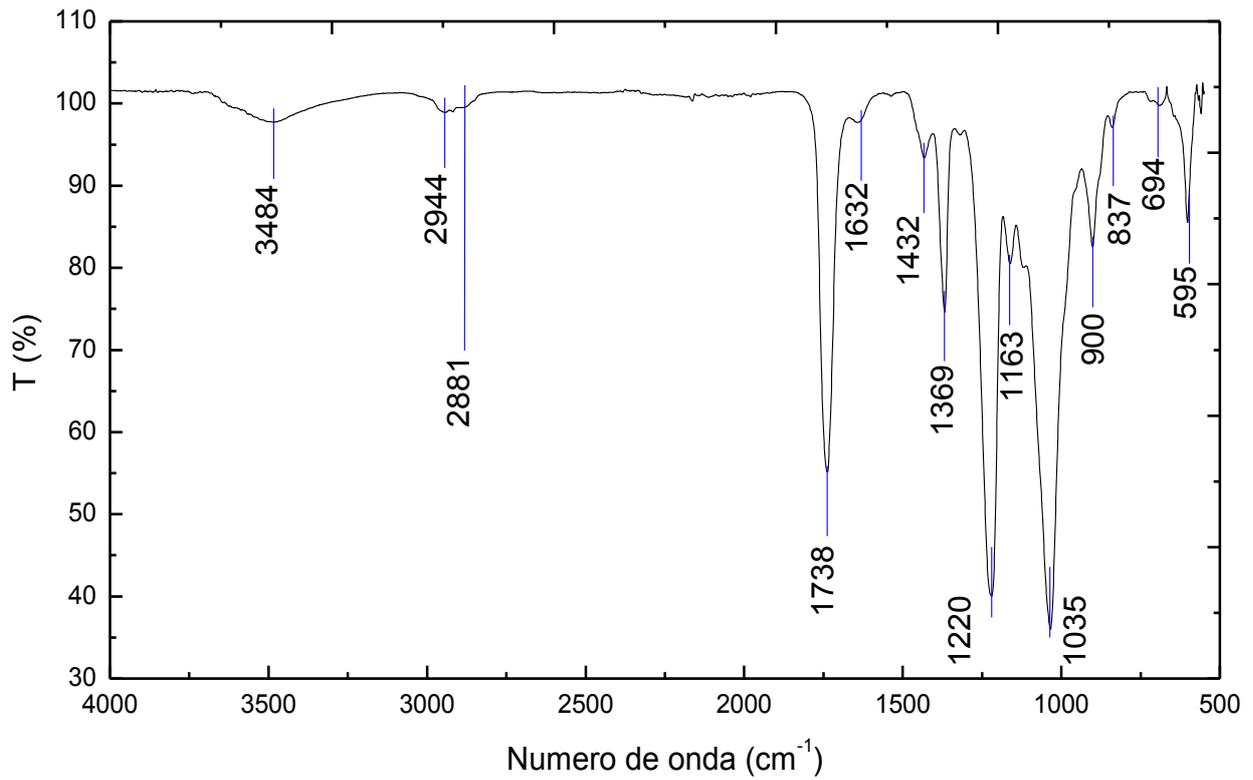


Figura A43 – Espectro de IR/ATR para as nanofibras de PMMA.

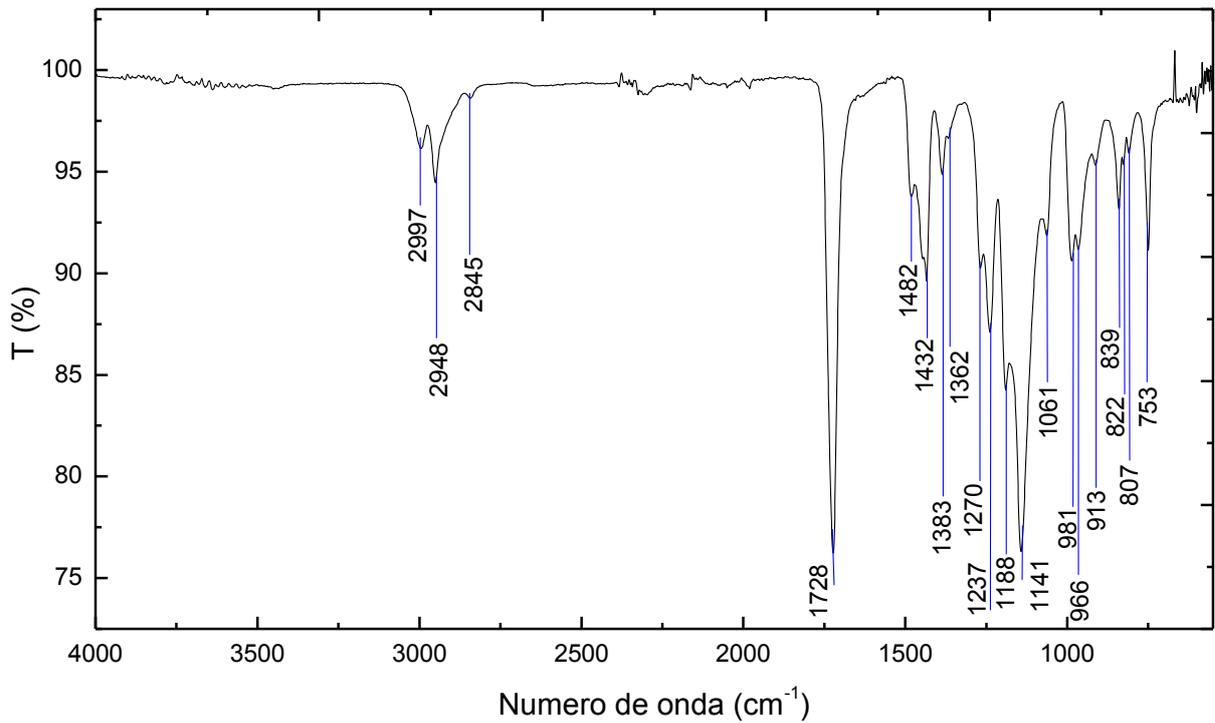


Figura A44 – Espectro de IR/ATR para EHEC purificada (filme).

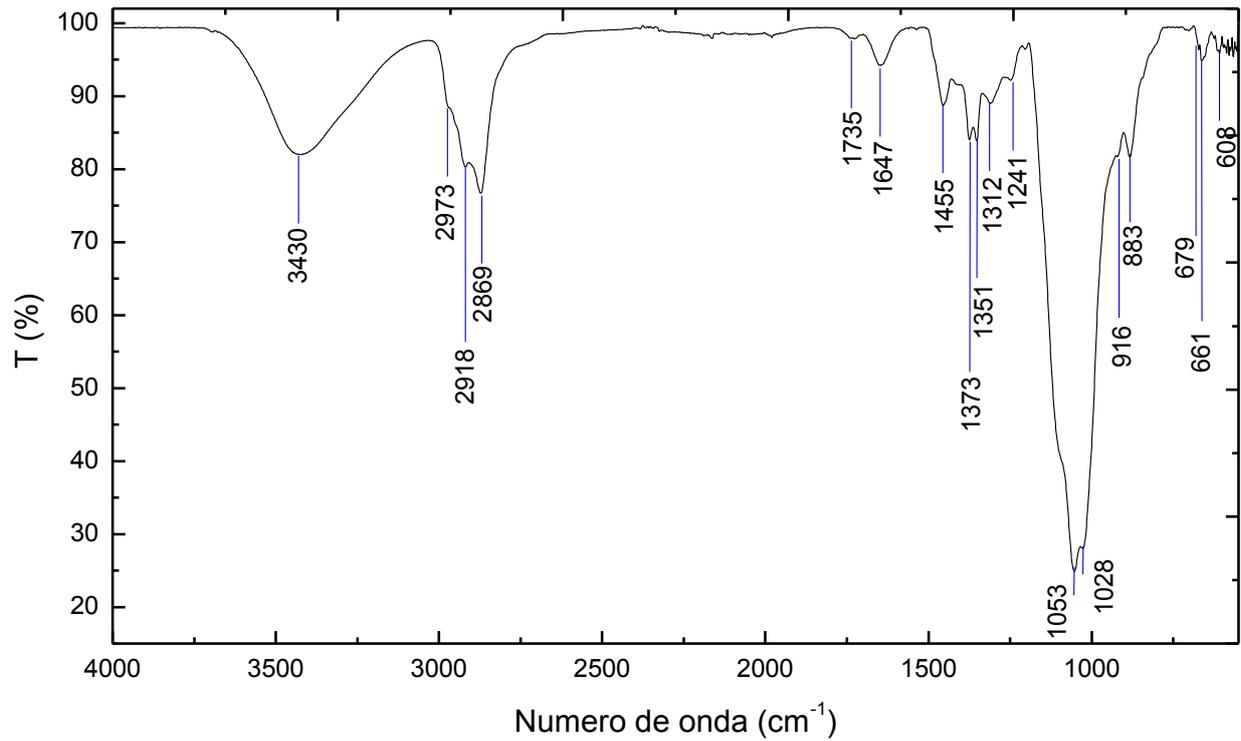


Figura A45 – Espectro de IR/ATR para EHEC-Ts (filme).

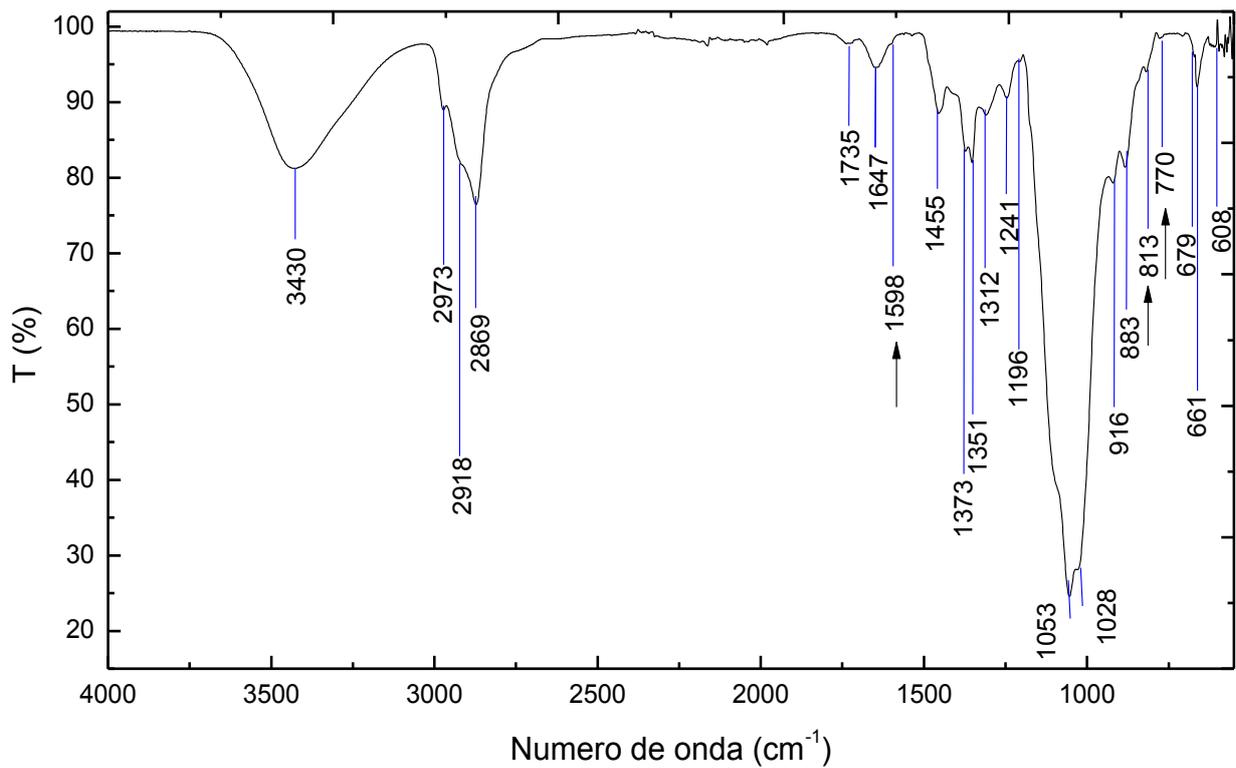


Figura A46 – Espectro de IR/ATR para EHEC-MB (filme).

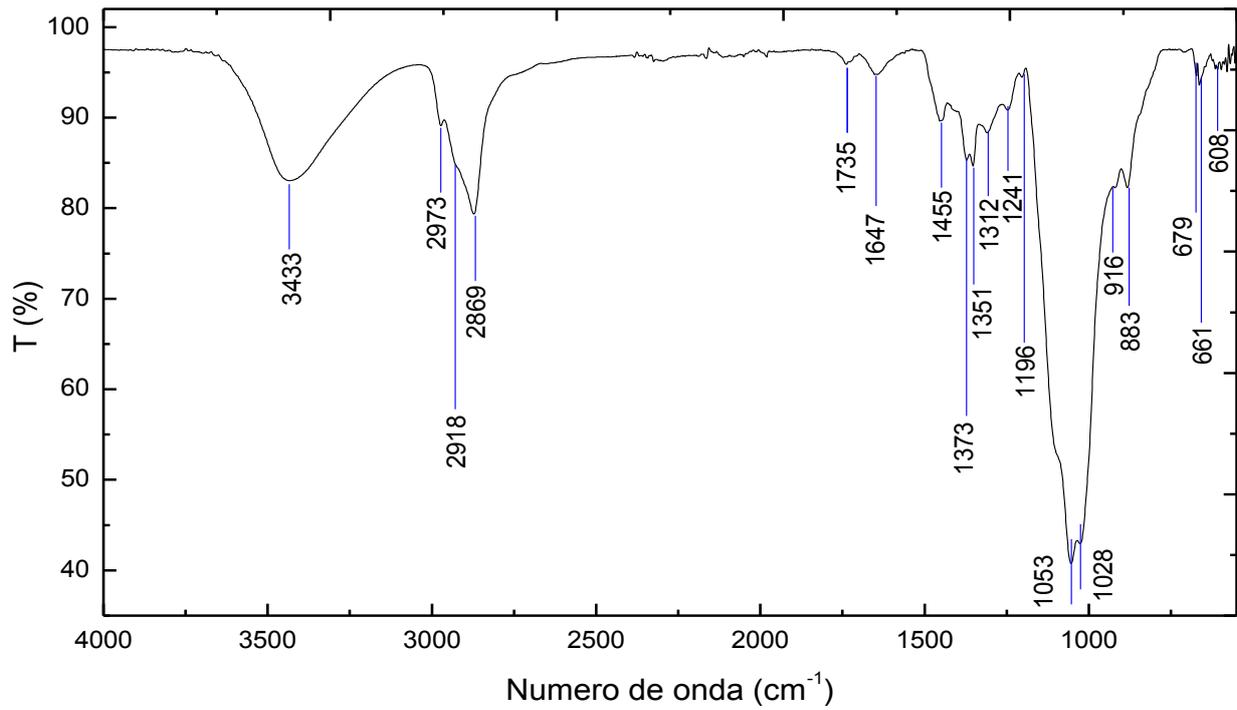


Figura A47 – Espectro de IR/ATR para EHEC-DMASP (filme).

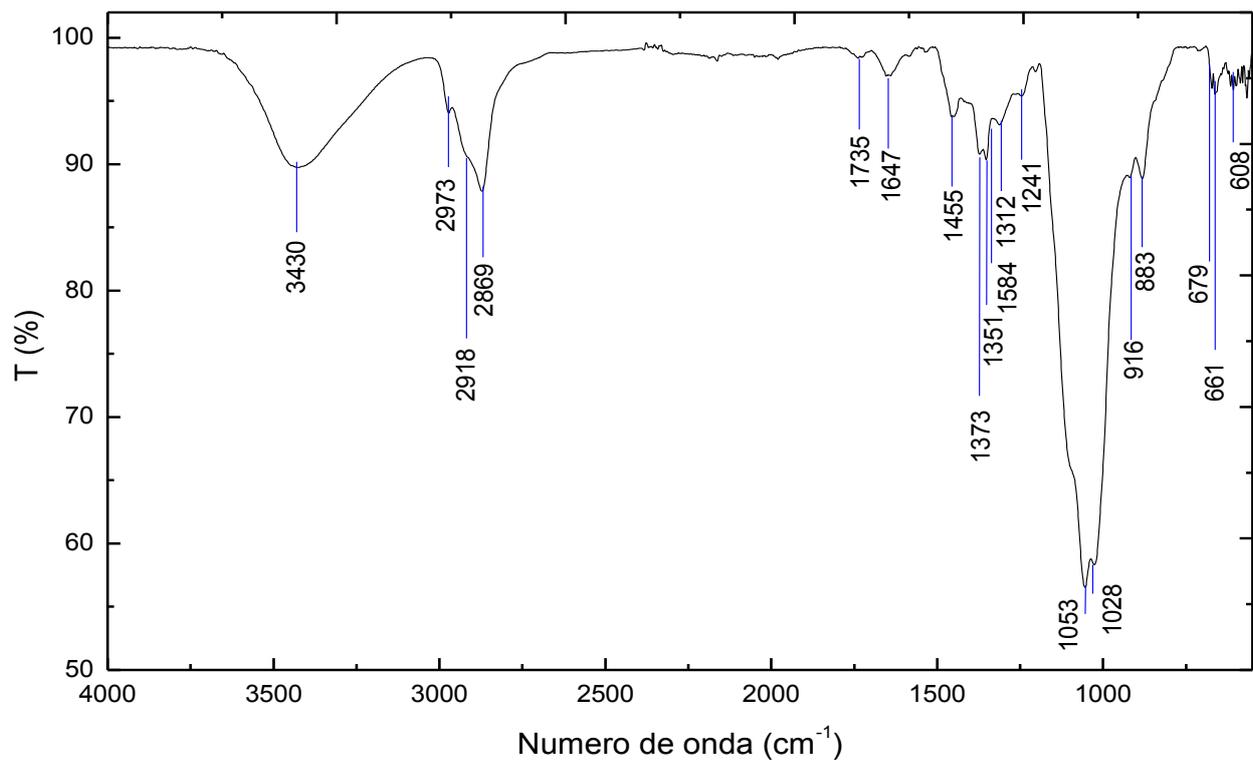


Figura A48 – Espectro de IR/ATR para as nanofibras de EHEC/PMMA (2,5% de EHEC e 5% de PMMA).

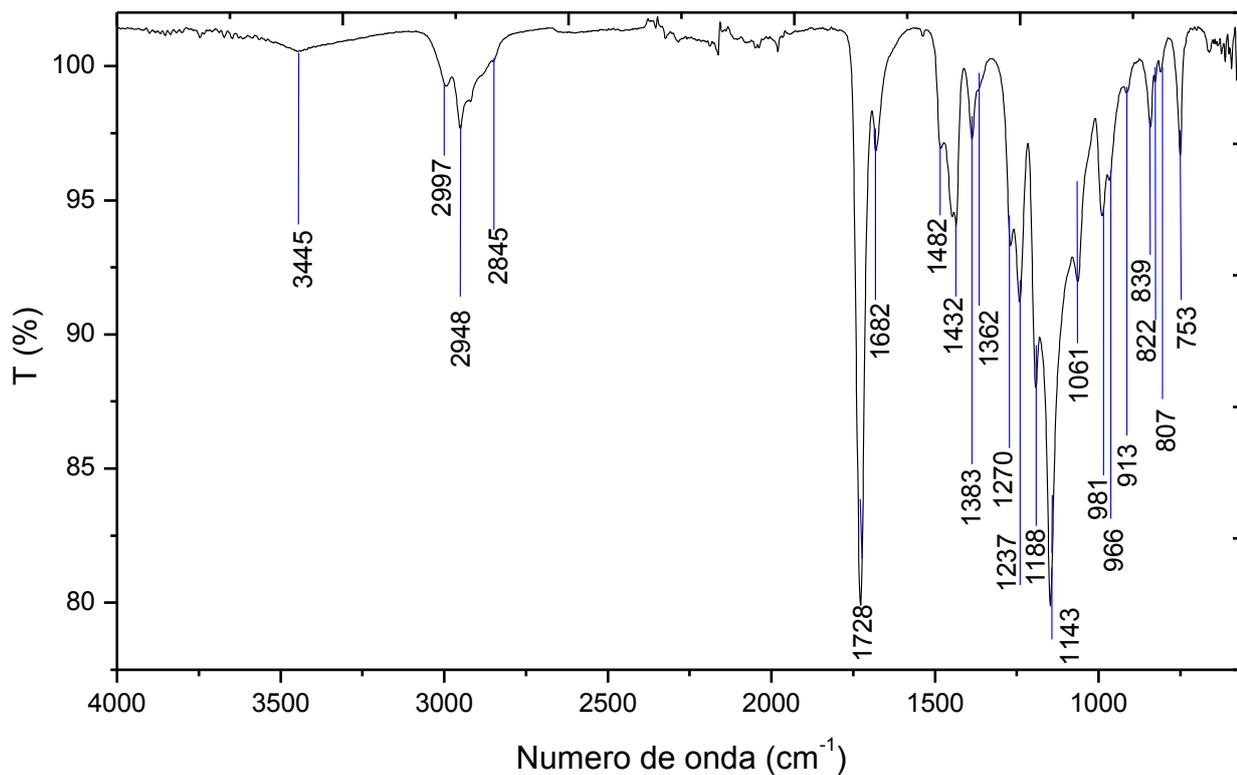


Figura A49 – Espectro de IR/ATR para as nanofibras de EHEC-MB/PMMA (2,5% de EHEC e 5% de PMMA).

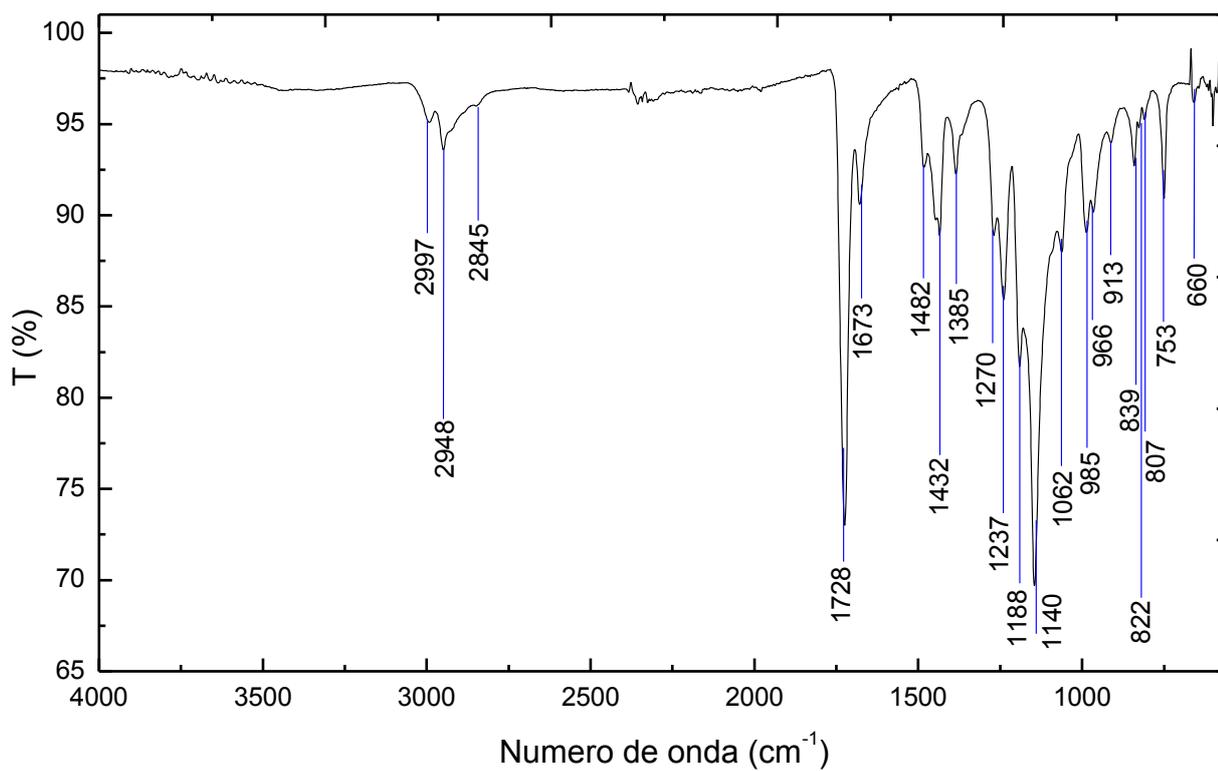
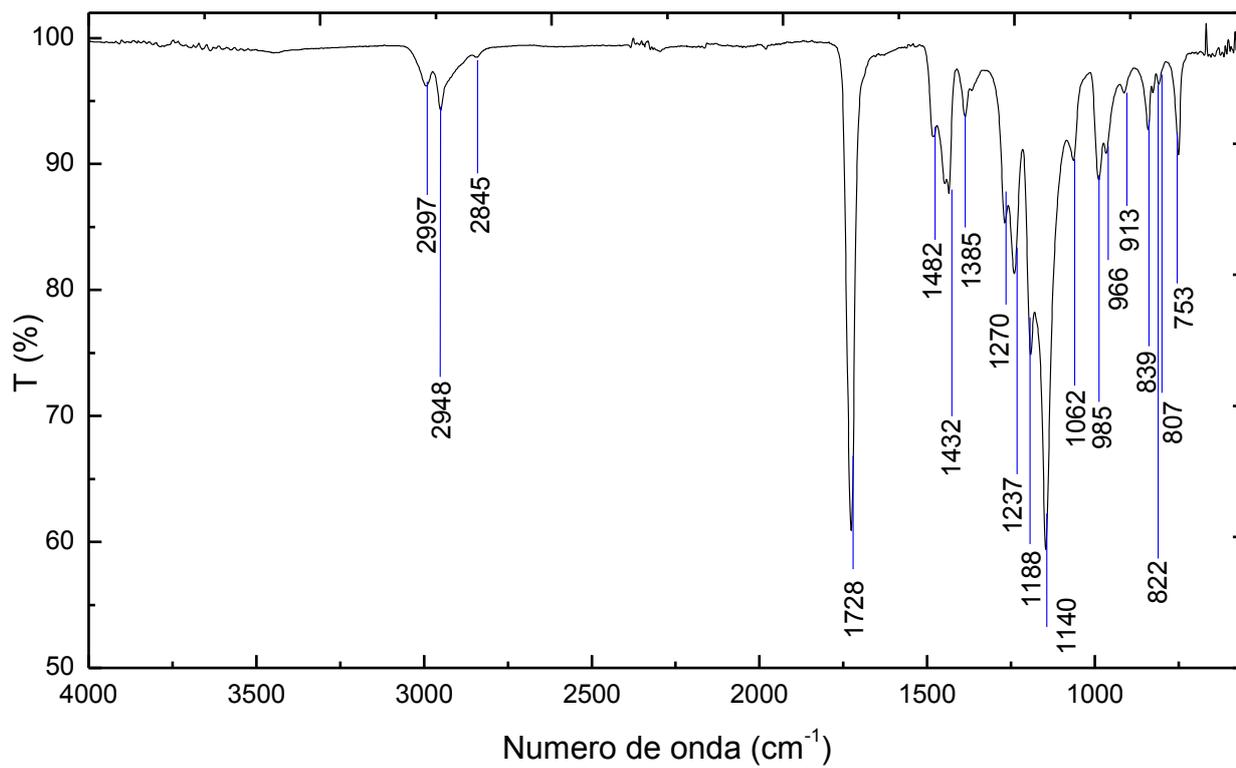


Figura A50 – Espectro de **IR/ATR** para as nanofibras de **EHEC-DMASP/PMMA** (2,5% de **EHEC** e 5% de **PMMA**).



9. ANEXO - ARTIGO PUBLICADO EM REVISTA INDEXADA