



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Eletrofição de blenda de acetato de celulose e spiropyran
para identificação de cianeto em acetonitrila**

Eduardo de Oliveira Vieira

Florianópolis
Julho/2016

Eduardo de Oliveira Vieira

**Eletrofição de blenda de acetato de celulose e spiropyran
para identificação de cianeto em acetonitrila**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

Orientador: Edson Minatti
Co-orientador: Juliana Priscila Dreyer

Florianópolis
Julho/2016

Eduardo de Oliveira Vieira

**Eletrofição de blenda de acetato de celulose e spiropyran
para identificação de cianeto em acetonitrila**

Prof. Dr. Alexandre Luis Parize
Coordenador de Estágio do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Orientador Edson Minatti

Prof. Dr. Alexandre Luis Parize

Prof^a. Dr^a. Anelise Maria Regiani

Florianópolis
Julho/2016

AGRADECIMENTOS

É uma tarefa árdua traduzir em uma página o reconhecimento que tenho a todas as pessoas que contribuíram positivamente para persistir no curso de Química, que tem neste trabalho seu clímax. Cito-os nesta página por diferentes razões, desde “dar uma força”, até por quem foi fundamental para a formação do meu caráter, no qual persistir foi ensinado muito mais em ações do que apenas palavras.

Agradeço a todos os amigos de Blumenau, que me dão apoio desde quando consigo lembrar, Lucas e Tiago Probst, Matheus, Tarciso, Eduardo Henrique e Ana Paula. Bem como aqueles amigos que fiz na faculdade, companhias para café-suco do RU-cerveja num ciclo que se sucedeu quase eternamente em toda a graduação. Em especial cito o Alex “Bolt”, Elis, Douglas, Pedro, Mayan, Guilherme e Indyanara, bem como todos aqueles com que convivi no Quimidex, Edilon, Carlos, Cecília e Fernanda, pelo ótimo ambiente de trabalho, apoio e amizade.

Obrigado ao pessoal do Polissol, em especial a Juliana e Jonatan, por todos os conselhos e suporte para a realização tanto de experimentos quanto da escrita do trabalho, bem como agradeço ao Celso e Rafaela por toda a ajuda.

A todo o departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina pela excelência no ensino e prestação de serviços.

Agradeço a meu orientador, prof. Dr. Edson Minatti, pela oportunidade, apoio, e instrução desde as aulas da graduação ao presente trabalho.

De todo este reconhecimento, mais profundamente agradeço à minha família, a Thamilis Aguiar, namorada, amiga e verdadeiramente parceira para todos os momentos, que sem sua dedicação não seria possível eu prosseguir. A minha mãe, Eva, e a meu pai, Nelson, pelo reconforto e eterna dedicação tanto quanto a meu padrasto Fábio, minha madrasta Maria e a meu tio Osvaldo, que muito influenciou em quem hoje eu sou.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	11
2.1 Eletrofição.....	11
2.2 Acetato de celulose.....	15
2.3 Químiosensores	16
2.4 Spiropyran	18
2.5 Cianeto	20
3. OBJETIVOS	21
3.1 Objetivo geral	21
3.2 Objetivos específicos	21
4. METODOLOGIA.....	22
4.1 Materiais e reagentes.....	22
4.2 Soluções poliméricas	22
4.3 Eletrofição.....	23
4.4 Equipamento para eletrofição.....	23
4.5 Caracterização das soluções de spiropyran	24
4.6 Caracterizações das fibras eletrofiadas.....	24
4.7 Soluções para análise de seletividade da fibra	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
5.1 Otimização dos parâmetros de solução.....	26
5.2 Otimização dos parâmetros de processos	27
5.3 Eletrofição das fibras de CA com corante	32
5.4 Análise de UV-VIS	35
5.5 Identificação do CN ⁻ pela fibra de CA com spiropyran	39
6. CONCLUSÃO	41
7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Formação do cone de Taylor a partir da repulsão eletrostática das cargas na superfície da gota	12
Figura 2: Esquema da eletrofição	13
Figura 3: Fórmula estrutural do acetato de celulose	16
Figura 4: Representação de cromorreagente para detecção de ânions por formação de ligação covalente reversível.....	17
Figura 5: Representação de quimiodosímetro para detecção de ânions por formação de ligação covalente irreversível	17
Figura 6: Representação das possíveis interações do quimiossensor com a espécie iônica por reação ácido-base ou interação LH.....	18
Figura 7: Reação reversível spiropyran-merocianina	18
Figura 8: 1',3',3'-trimetil-6-nitrospiro[chromeno-2,2'-indolina]-5',8-diol	19
Figura 9: Professional Electrospinner da Yflow	23
Figura 10: Filme de CA formado na ponta do injetor	27
Figura 11: Micrografias da fibra de CA formada utilizando-se 7,5 kV de tensão no injetor (a), 9,5 kV de tensão no injetor (b) e 11,0 kV de tensão no injetor(c) (Fonte: CEMAT - UFSC).	29
Figura 12: Micrografia da fibra de CA 6,5% sem o corante formada utilizando-se 11,0 kV de tensão no injetor (a) e micrografia da fibra de CA 6,5% com corante $4,43 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, formada utilizando-se 11,0 kV de tensão no injetor (b).	32
Figura 13: Resposta da fibra eletrofiada com o corante frente diferentes concentrações de CN^-	39
Figura 14: Resposta da fibra eletrofiada com o corante frente diferentes íons	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Ânions usados para a seletividade do corante spyropiran na fibra...	25
Tabela 2: Absorvância do spyropiran em diferentes concentrações nos comprimentos de onda de 569 nm e 415 nm	36

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Distribuição dos diâmetros das fibras da eletrofiação utilizando-se 7,5 kV de tensão no injetor	30
Gráfico 2: Distribuição dos diâmetros das fibras da eletrofiação utilizando-se 9,5 kV de tensão no injetor	31
Gráfico 3: Distribuição dos diâmetros das fibras da eletrofiação utilizando-se 11,0 kV de tensão no injetor	31
Gráfico 4: Distribuição de diâmetros das fibras eletrofiadas com corante spiropyran	34
Gráfico 5: Absorvância por comprimento de onda de spyro-piran em DMSO	35
Gráfico 6: Absorvância por concentração de spyropiran em 415 nm	37
Gráfico 7: Absorvância por concentração de spyro-piran em 569 nm	38
Gráfico 4: Distribuição de diâmetros das fibras eletrofiadas com corante spiropyran	36

LISTA DE ABREVIATURAS

A - Absorvância

b – Caminho óptico

c - Concentração

CA - acetato de celulose

DMSO – dimetilsulfóxido

DS - grau de substituição

ϵ – Absortividade molar

F - Constante de Faraday

LH – Ligação de hidrogênio

k – condutividade

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

UV-vis Região do ultravioleta-visível (180 a 700 nm)

z – Carga de íon

RESUMO

As nanofibras poliméricas têm sido muito estudadas nos últimos anos pelas suas propriedades relevantes em diversas áreas de pesquisa e indústria, como sua grande relação área superficial em relação ao volume e sua versatilidade quanto à ampla variedade de materiais obtidos em sua manufatura. Sua utilização em sensores é relativamente alta, porém os quimiossensores aniônicos ainda são poucos. A identificação de cianeto por meio deste tipo de material é então inédito e interessante dada à altíssima toxicidade deste ânion.

Foi utilizado o polímero acetato de celulose para a eletrofiação, pelo seu baixo custo e insolubilidade em água, juntamente de um corante spiropyran que muda sua cor através de reação seletiva com o cianeto. As fibras de acetato de celulose sem corante que foram eletrofiadas para este fim apresentaram bom diâmetro médio, entre 228 nm a 310 nm, entretanto possuíram também uma alta quantidade de contas, o que diminui sua área superficial em relação ao seu volume. As fibras formadas pelo polímero com o corante foram feitas através de blenda dos dois componentes, por meio de agitação mecânica, em solução de acetona e água e foram eletrofiadas com os mesmos parâmetros utilizados para as fibras sem o corante que apresentaram os melhores resultados.

Tais fibras apresentaram uma morfologia melhor do que aquelas apenas com o polímero, por apresentarem uma maior condutividade elétrica. Elas foram então mergulhadas em soluções de diferentes ânions em acetonitrila, mas apenas a solução $1.10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de CN^- fez com que a coloração da fibra mudasse de rosa para amarelo, indicando a reação química do spiropyran com o ânion. As soluções de CN^- mais diluídas não mudaram significativamente a coloração da fibra. Uma vez que a mudança de cor é reversível o corante spiropyran é um quimiossensor do tipo cromorreagente.

Palavras-chave: eletrofiação, acetato de celulose, spiropiran, quimiossensores.

1. INTRODUÇÃO

As nanofibras poliméricas têm sido estudadas extensivamente nos últimos anos, graças às características destes materiais tais como sua grande relação área superficial em relação ao volume, propriedades mecânicas superiores a outros materiais poliméricos, porosidade e sua versatilidade quanto à ampla variedade de materiais obtidos em sua manufatura. Elas estão sendo crescentemente aplicadas na indústria, com ênfase nas áreas de energia solar, medicina, bioquímica, agronomia, elétrica e engenharia.

Das diferentes técnicas para a produção destas fibras, a eletrofiação é a que mais se destaca por possuir fácil manipulação do tamanho de fibras e pela grande quantidade de polímeros que podem ser usados. Esta técnica utiliza de diferença de potencial para criar fibras de soluções poliméricas, de maneira bastante simples e rápida.

O acetato de celulose é um polímero muito utilizado nesta técnica, pois é um derivado da celulose, o polímero mais abundante da natureza, possuindo baixo custo de produção e formando fibras insolúveis em água sem a necessidade de reticulação. Sua aplicação junto de um quimiossensor cromogênico, como um spiropyran, forma um material capaz de identificar moléculas de interesse.

A identificação do cianeto é de grande importância por este ser um composto comumente encontrado em resíduos industriais. Além disso, ele possui uma altíssima toxicidade, sendo um dos venenos mais potentes conhecidos, o que faz o desenvolvimento de novos métodos de análise para deste ânion bastante relevante.

O presente trabalho tem a intenção de investigar a identificação deste composto por um quimiossensor eletrofiado junto de um polímero, promovendo uma maneira mais simples e rápida para a detecção desta espécie possivelmente letal.

2. REVISÃO DA LITERATURA

O termo nanotecnologia foi primeiramente utilizado pelo engenheiro japonês Norio Taniguchi para designar tecnologias que fossem menores do que aquela em microescala. Posteriormente adotou-se o termo de Eric Drexler para os fenômenos físicos que tenham informações relevantes numa escala entre 1nm e 1000nm em pelo menos uma dimensão. Observaram-se novas propriedades dos materiais nesta escala não detectadas em escalas maiores, como variedades de cores, reatividade química, razão área/volume e condutividade elétrica (RANGEL, 2009).

A eletrofiação é uma técnica para ser obtida fibras com diâmetro em escala nanométrica. Ela foi primeiramente descrita em 1934, entretanto apenas nos últimos 10 anos começou a ganhar atenção, dando início a uma série de trabalhos envolvendo estudos e aplicações dela em diversas áreas.

2.1 Eletrofiação

A eletrofiação, do inglês *electrospinning* (junção das palavras *electrostatic* e *spinning*) é uma técnica que permite a formação de fibras poliméricas com diâmetros que variam de 2 nm (nanofibras) à vários micrômetros (microfibras) pela aplicação de uma diferença de potencial. Uma grande variedade de soluções poliméricas e polímeros fundidos, tanto sintéticos quanto naturais podem ser aplicados na eletrofiação (KUNDU, 2010).

As fibras formadas por este processo podem apresentar várias características de interesse, tais como alta porosidade, grande área superficial em relação a sua massa, grande permeabilidade a gases, flexibilidade, alta performance mecânica e pequeno espaço entre as fibras (ALTAY, 2014) (MA, 2016). Isto possibilita o seu uso em diferentes aplicações, tais como suporte para sistemas de entrega de fármacos (*drug delivery*), biossensores, membrana para recobrimento de feridas, catálises e membranas para filtrações (MA, 2016). A formação de nanofibras poliméricas pode ser feita por diferentes técnicas, tais como *drawing-processing*, síntese assistida por template, auto-associação, moldagem de solvente, separação de fase e o próprio electrospinning. Entretanto, esta última técnica tem sido mais explorada por ser mais

facilmente aplicada, além de obter resultados melhores: maior uniformidade nas fibras, maior área-volume de fibra e maior porosidade (KANG, 2015).

A eletrofiação ocorre aplicado-se uma diferença de potencial em uma gota de solução polimérica, na ponta de um injetor metálico. Quando a carga aplicada for superior a tensão superficial do líquido, este deforma-se em um cone denominado cone de Taylor (Fig. 1) e é ejetado da gota na forma de um fino jato. O solvente deste jato evapora e o polímero é coletado em um coletor aterrado na forma de uma fibra, com diâmetro de nanômetros a micrômetros.

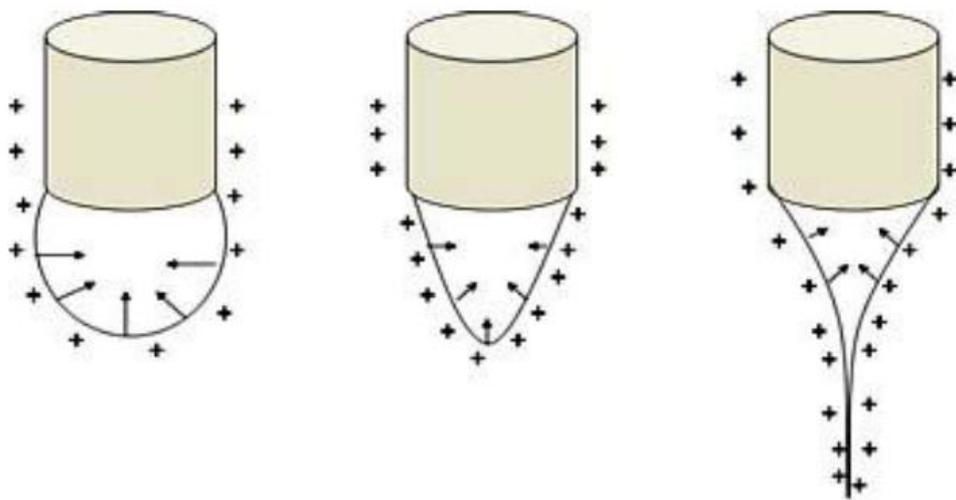


Figura 1: Formação do cone de Taylor a partir da repulsão eletrostática das cargas na superfície da gota (DREYER, 2015).

Esta técnica é composta por quatro partes fundamentais: a seringa na qual a solução polimérica está inicialmente armazenada, o tubo capilar com agulha metálica (injetor), a fonte de tensão e no coletor metálico aterrado (Fig. 2). Aplica-se pressão na seringa levando a solução pelo tubo capilar até a ponta do injetor formando-se uma gota, e ao se aplicar tensão elétrica, as cargas no interior da gota no interior da solução da gota repelem-se e quando esta tensão aplicada iguala-se a tensão superficial da solução, a gota deforma-se em forma de cone, determinado cone de Taylor, com o aumento de tensão aplicada o jato flui em direção ao coletor metálico. No trajeto com distância otimizada ao coletor, ocorre a dessolvatação,

chegando apenas o polímero na forma de uma membrana formada pelas fibras (RAMAKRISHNA, 2003).

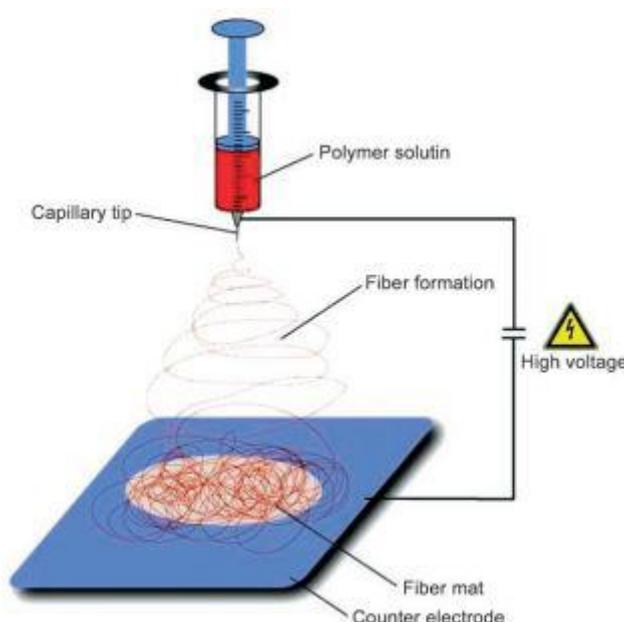


Figura 2: Esquema da eletrofiação (WENDORF, 2007).

O esquema acima mostra o sistema da eletrofiação, com seus quatro componentes básicos: seringa com a solução polimérica, tubo capilar com injetor metálico, fonte de tensão e placa coletora aterrada.

Vários parâmetros influenciam no processo de eletrofiação e conseqüentemente na morfologia das fibras, podendo ser separados em parâmetros de processo, parâmetros de solução e parâmetros ambientais. Os parâmetros de processo são:

- Voltagem aplicada ao injetor: o aumento da voltagem causa um aumento na deformação da gota até se atingir a tensão crítica, que varia para cada sistema de solução polimérica, na qual é observada a formação do cone de Taylor. Um aumento ainda maior nesta tensão causa um alongamento no cone, formando assim fibras com diâmetro cada vez menores até certo limite. Entretanto, se for aplicada uma tensão alta demais, será verificada a presença de contas (beads) na fibra bem como um aumento no diâmetro das fibras uma vez que o cone de Taylor será mais instável e a quantidade de solução polimérica no jato de eletrofiação será maior, o que diminuirá a razão área-volume da fibra.

- Vazão do fluido: esta é a vazão que disponibiliza certa quantidade de solução polimérica na ponta do injetor e também determina em parte a morfologia da fibra. Se usado uma vazão muito alta, é causado o aparecimento de contas, um aumento no tamanho da fibra e as gotas da solução não eletrofiada poderão pingar diretamente no coletor. Contudo, se utilizadas vazões muito baixas, aparecem igualmente contas e fibras mal formadas, uma vez que a gota formada no injetor fica muito instável. É necessária uma vazão crítica, intermediária, para a formação ideal da fibra e tal vazão irá variar para diferentes sistemas de solução e polímero.

- Distância do injetor ao coletor: esta distância é necessária para que o solvente evapore num determinado tempo de vôo, para que chegue ao coletor apenas o polímero eletrofiado. Se a distância mantida for muito pequena o solvente não irá evaporar completamente ao chegar ao coletor, o que acarretará no polímero ser coalescido. Porém uma distância grande demais tende a causar o aparecimento de contas nas fibras (KANG, 2015).

Há também os parâmetros de solução, citados abaixo:

- Concentração da solução polimérica: é necessária uma concentração mínima de polímero para que haja a eletrofição. Em geral um aumento na concentração do polímero gera uma melhor uniformidade nas fibras, mas também gera um aumento no diâmetro delas. Uma concentração ideal esta entre esta concentração mínima para ocorrer a eletrofição e uma alta demais na qual a viscosidade torna-se muito elevada para um funcionamento adequado da técnica (ALTAY, 2014) (KANG, 2015).

- Tensão superficial: Esta tensão é gerada pela composição total da solução e possui papel fundamental na geração do cone de Taylor, uma vez que só é possível a eletrofição quando o campo elétrico aplicado na gota ultrapassa a sua tensão superficial. Uma tensão superficial muito elevada dificulta a formação do cone de Taylor, gerando instabilidade no jato e formando fibras menos lineares e com o aparecimento de contas. Apesar de ser desejável uma tensão superficial baixa, isto não significa necessariamente uma eletrofição com êxito.

- Viscosidade: a viscosidade da solução quando muito baixa não produz fibras e se muito elevada impede a solução de ejetar do injetor. A viscosidade da solução age diretamente contra a repulsão de Coulomb uma vez que quanto maior a viscosidade, maior o emaranhamento das cadeias e maior a tensão superficial.

Como consequência, há um maior número de cargas em cima da gota, gerando estabilidade no jato e a formação de fibras mais uniformes.

- Condutividade elétrica: a transferência de carga do injetor para a gota é essencial para a formação do cone de Taylor, sendo assim, é essencial para a eletrofiação. Uma condutividade mínima é necessária para a superfície da gota possuir carga suficiente para formar o cone (Fig. 1).

O aumento da condutividade gera um aumento de cargas na superfície do eletrodo, e normalmente diminui o diâmetro da fibra, porém o aumento da condutividade além de um valor crítico impede a formação das fibras (KANG, 2015). A condutividade da solução depende do polímero utilizado, compostos dissolvidos na solução bem como dos solventes utilizados (ALTAY, 2014).

- Constante dielétrica: mede o quanto de carga um determinado solvente consegue deter para reduzir a intensidade do campo em uma partícula que esteja na solução. Solventes com constantes muito baixas são difíceis de utilizar na eletrofiação. Soluções com constante dielétrica alto tendem a formar fibras com menos contos e com diâmetros menores (DREYER, 2015).

Ainda, têm-se os parâmetros ambientais, temperatura e umidade, que influenciam diretamente os outros parâmetros, de solução e processo. O aumento da temperatura diminui a tensão superficial e normalmente este aumento diminui o tamanho das fibras obtidas. A umidade relativa do ar influencia na eletrofiação quanto a evaporação do solvente, quanto menos elevada mais rapidamente o solvente irá evaporar, o que favorece a eletrofiação.

2.2 Acetato de celulose

A celulose é um dos polímeros mais abundantes da natureza, e suas propriedades mudam bastante dependendo das substituições nela aplicadas. Dentre os diferentes tipos de celulose modificadas, seu derivado acetato de celulose (CA) é o mais importante comercialmente (SUN, 2016). As propriedades do CA, como sua solubilidade, dependem fortemente do seu grau de substituição (DS) de grupos hidroxil da celulose por grupos acetil formando o CA. Quanto maior o DS em um monômero, maior a substituição de grupos acetil, sendo neste caso um DS máximo

de 3. Em um DS de 2 a 2,5 o CA é bastante solúvel em acetona e perto de 3 torna-se mais solúvel em diclorometano (ASSUNÇÃO, 2006). O método mais comum de sintetizar o CA é através da acetilação dos grupos hidroxil da celulose por ácido acético e anidrido acético na presença de ácido sulfúrico (SUN, 2016).

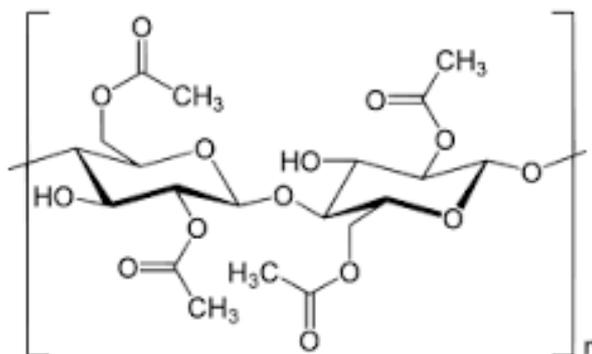


Figura 3: Fórmula estrutural do acetato de celulose (YANMO, 2010).

O acetato de celulose é um polímero largamente utilizado industrialmente, principalmente aplicado como filmes e também fibras. Este polímero não é solúvel em água (DUBOIS, 2006). A história da eletrofiação de acetato de celulose é longa, utilizado desde 1934 pela indústria, por ser um polímero de fácil obtenção que produz de nano a micro fibras (MATHEW, 2016).

2.3 Quimiossensores

A detecção de ânions é uma área de considerável interesse já que estes se encontram nos mais variados meios e são fundamentais em diversos processos químicos e biológicos. Existem muitos métodos de detecção destas espécies, porém os quimiossensores cromogênicos fazem a análise de modo simples porque apenas pela mudança de cor visível a olho nu, já é possível detectar a presença do analito. Entretanto é notória a dificuldade de se obter um quimiossensor cromogênicos eficaz porque este deve ser específico para um determinado analito, ou seja, deve interagir fortemente com ele enquanto possui pouca interação com outras espécies (MACHADO, 2009) (LEE, 2004).

Os quimiossensores cromogênicos se baseiam em diferentes técnicas de detecção. Pode-se citar entre estas técnicas os cromorreagentes (Fig. 4) que promovem o reconhecimento do analito via reação reversível, na qual o analito se liga covalentemente ao sensor causando uma deslocalização eletrônica do cromóforo, mudando a sua coloração.

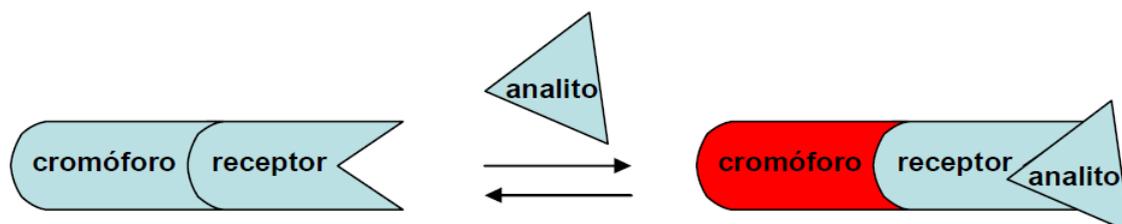


Figura 4: Representação de cromorreagente para detecção de ânions por formação de ligação covalente reversível (NICOLETI, 2010).

Há também os quimiossímétricos (Fig. 5) que reagem irreversivelmente ao analito. Tal ânion deve possuir uma alta nucleofilicidade, e o quimiossensor, um sítio de ligação elétron-deficiente. A reação em questão mudará as propriedades ópticas deste sistema, como a coloração ou emissão de fluorescência.

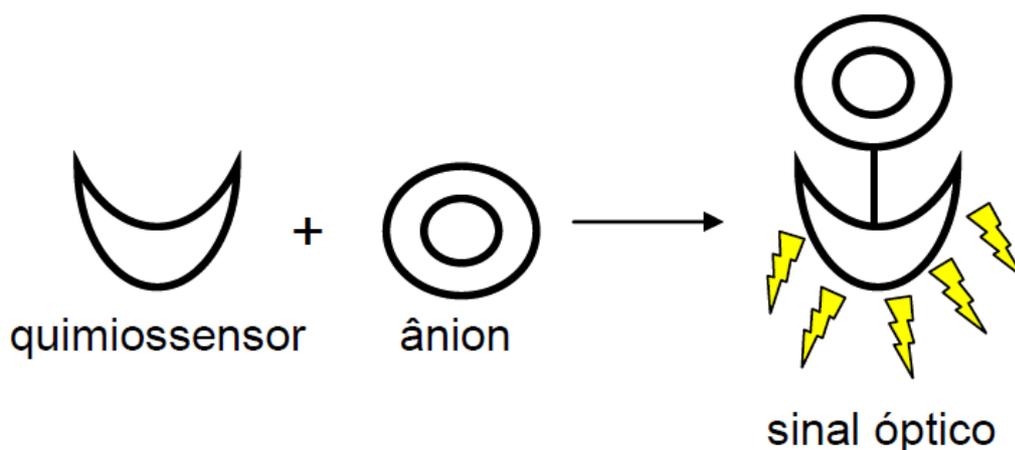


Figura 5: Representação de quimiossímétrico para detecção de ânions por formação de ligação covalente irreversível (NICOLETI, 2010).

Ainda, há as reações ácido-base e as interações por ligação de hidrogênio (LH) (Fig. 6) na qual a molécula quimiossensora possui uma unidade de reconhecimento da espécie iônica (grupos doadores de prótons como OH, SH, e NH), e uma unidade de sinalização. Esta segunda unidade tem suas propriedades espectrais mudadas quando há a interação com o analito tanto através de reações ácido-base como por interação LH (NICOLETI, 2010).

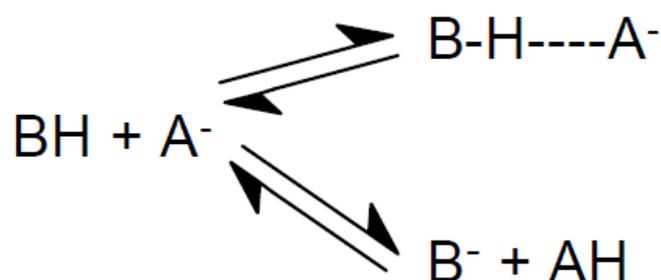


Figura 6: Representação das possíveis interações do quimiossensor com a espécie iônica por reação ácido-base ou interação LH (NICOLETI, 2010).

2.4 Spiropyran

Spiropyran é o nome que designa um grupo de moléculas orgânicas capazes de sofrerem reações reversíveis passando de um estado de cadeia fechada e incolor para outro, de cadeia aberta e colorido. Tal reação pode ocorrer tanto devido a estímulos pela luz, calor ou químicos. Os estímulos químicos podem vir de reações específicas com alguma espécie tornando-os interessantes para serem usados em sensores para detecção específica de analitos (YANG, 2005).

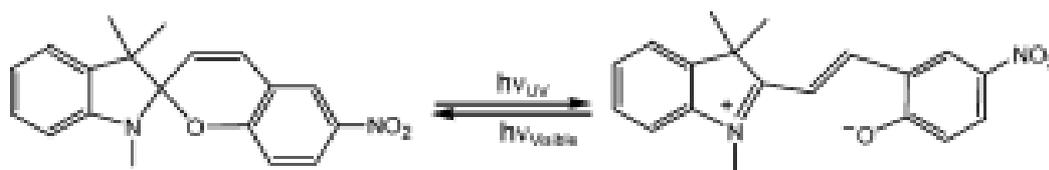


Figura 7: Representação da reação reversível spiropyran-merocianina (YANG, CHAN, 2005).

Os spiropyrans são usados frequentemente como detectores de íons metálicos, mas também há estudos para detecção de pequenas moléculas orgânicas, biológicas e ânions. (YANG, CHAN, 2006). A detecção de íons cianeto, que é um ânion altamente tóxico e solúvel em água, por meio de soluções de spiropyran já foi descrita na literatura, em um método seletivo e de sensibilidade satisfatória. A utilização deste tipo de corante possui o diferencial de promover uma reação reversível com cianeto, algo relativamente incomum. Como a reação é reversível, o detector pode então ser reutilizado em novas detecções, não sendo perdido a cada análise (SHIRAISHI, 2009).

O 1',3',3'-trimetil-6-nitrospiro[chromeno-2,2'-indolina]-5',8-diol (Fig. 8) é um spiropyran que em solução apresenta ambas as formas de cadeia aberta e fechada presentes, mas pode ter este equilíbrio alterado através de estímulo químico ou força aplicada, deslocando-o apenas para forma de cadeia aberta mudando a sua coloração (BRAUN, 2010).

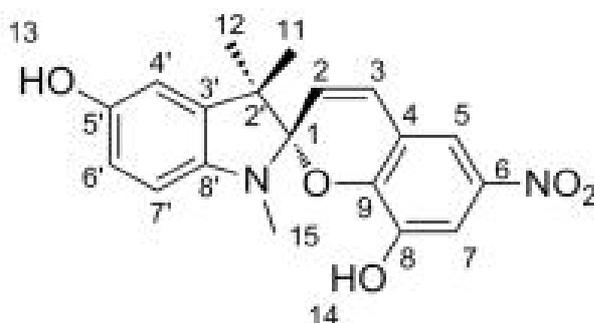


Figura 8: 1',3',3'-trimetil-6-nitrospiro[chromeno-2,2'-indolina]-5',8-diol (BRAUN, 2010).

2.5 Cianeto

Este ânion é frequentemente encontrado em resíduos industriais, bem como é usado em resinas sintéticas, pesticidas, fertilizantes e extração de ouro promovendo a sua exposição ao meio ambiente. A Organização Mundial de Saúde permite níveis máximos de concentração de CN^- em água potável de $1,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cada vez mais estão sendo desenvolvidos novos métodos de detecção deste íon através de quimiossensores (KIM, 2016). Sua toxicidade se deve por ele se ligar no sítio ativo da enzima citocromo-oxidase, inibindo a cadeia de transporte de elétrons mitocondriais e com isto diminuindo o metabolismo oxidativo por inutilização do oxigênio (MACHADO, 2008).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos Gerais

Este trabalho teve com objetivo a eletrofição e otimização dos parâmetros de solução e de processo para a obtenção de nanofibras poliméricas de CA 50 kg . mol⁻¹ com mistura física de 1',3',3'-trimetil-6-nitrospiro[chromeno-2,2'-indolina]-5',8-diol. As nanofibras foram testadas como um quimiossensor aniônico seletivo para cianeto em meio de acetonitrila.

3.2 Objetivos Específicos

- Eletrofiar nanofibras de CA a partir de solução 6,5% de CA em acetona 80% e água 20% (m/m).
- Otimizar os parâmetros de processo e de solução da eletrofição de CA em solução de acetona e água através de análises de MEV.
- Caracterizar a absorvidade molar e a presença das formas de cadeia aberta e fechada do corante 1',3',3'-trimetil-6-nitrospiro[chromeno-2,2'-indolina]-5',8-diol por meio da técnica de UV-Vis.
- Eletrofiar nanofibras a partir de blenda de CA com o corante 1',3',3'-trimetil-6-nitrospiro[chromeno-2,2'-indolina]-5',8-diol.
- Identificar a concentração mínima detectável visualmente de cianeto por meio das fibras de CA e spyropiran.
- Testar as fibras formadas pelo polímero e corante como um quimiossensor seletivo para cianeto frente a diferentes ânions em acetonitrila.

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais e reagentes

O CA utilizado é da marca Aldrich com $M_v \sim 50 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, com 39,7% de acetilação. As soluções poliméricas para eletrografiação terão como solvente água deionizada e acetona, da marca Lafan. Todas as concentrações foram calculadas em percentual m/m. Foi utilizado o DMSO no preparo de soluções para análise de UV-Vis, sendo este da marca Vetec e com 99,9% de pureza.

O corante spiropyran utilizado é o 1',3',3'-trimetil-6-nitrospiro[chromeno-2,2'-indolina]-5',8-diol, que foi sintetizado pelo aluno de doutorado Jonatan Lincoln Oliveira Buske, do Laboratório de polímeros e surfactantes em solução (Polissol).

4.2 Soluções poliméricas

As soluções de acetato de celulose $50 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ foram preparadas pesando-se 0,230 g de CA, 2,66 g de acetona e 0,64 g de água, em um volume total de 4 mL, e deixadas por 24 horas sob agitação mecânica, em tubo fechado com septo e tampa, para solubilização do polímero. Com estas proporções, a concentração em massa do polímero na solução foi de 6,5% enquanto que a proporção dos solventes foi de 80% acetona e 20% água. A solução polimérica preparada com o corante foi feita com a mesma proporção dos componentes, com 0,46 g de CA, 5,32 g de acetona e 1,28 g de água, além de 0,00157g de spiropyran. Com um volume total de 8 mL o corante possuiu concentração de $4,43 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Para a análise de UV-Vis foi feita uma solução $4,43 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ do corante em DMSO, por este solvente dissolver uma concentração maior de spiropyran. A partir desta solução foi feita uma nova solução, com concentração de $4,43 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, através de uma alíquota de 10 μL da solução concentrada em 990 μL de DMSO para ser utilizada no UV-Vis.

4.3 Eletrofição

Fixou-se a distância do injetor ao coletor em 10 cm, variando a vazão entre 1,0 mL/h e 2,0 mL/h. A voltagem aplicada no injetor foi testada entre 7,5 kV a 11 kV enquanto a voltagem no coletor manteve-se em 0 kV. A temperatura foi mantida entre 20 e 25 °C e umidade inferior a 55%.

4.4 Equipamento para eletrofição.

Para este trabalho, será usado o equipamento *Professional Electrospinner* (Figura 9) da marca *Yflow Sistemas y Desarrollos S. L.*, modelo 2.0S-500, com um sistema de injeção utilizando uma seringa de plástico da marca B-D, com um diâmetro interno de 11,99mm, que está localizado no Laboratório de polímeros e surfactantes em solução (Polissol), UFSC.



Figura 9: Foto do equipamento Professional Electrospinner da Yflow utilizado nas eletrofições (Fonte: Prof. Edson Minatti – UFSC).

Este equipamento é vedado para dar segurança ao operador. Internamente ele possui uma câmera CCD (*charged-coupled device*) com sensor de imagem 1/3"

color sharp high sensitivity CCD – 0,1 Lux. Tal câmera possui uma lentes de 20mm, o que faz ser possível a visualização da formação do cone de Taylor, na ponta da agulha. Ainda, o equipamento possui uma bomba automática para a vazão da solução polimérica, a qual opera apenas com fluxo positivo. A voltagem que é aplicada no injetor pode variar de 0 a 30 kV e no coletor de 0 a -30 kV.

4.5 Caracterização das soluções de spiropyran

Para investigar absorvidade bem como a concentração molar ideal de trabalho do corante foi feita uma curva de calibração de soluções do corante em DMSO em um UV-Vis, da marca *Agilet technologies* modelo *Cary 60*. Em uma cubeta de quartzo fechada com um septo (com apenas um pequeno orifício no centro do septo para a passagem da microseringa) e vedada com parafilme para evitar a entrada de água na cubeta, foi plotado um gráfico da absorvância por comprimento de onda, entre 250 nm até 750 nm da solução em diferentes concentrações.

4.6 Caracterizações das fibras eletrofiadas

Foi feito a análise de MEV para as fibras eletrofiadas para verificar a morfologia obtida desta, observando-se o diâmetro médio obtido bem como a presença ou não de contas nas fibras. As micrografias das fibras de CA sem o corante foram feitas no laboratório CEMAT – CTC – e as fibras com o corante, na Central de Análises da UFSC – LCME. A partir das micrografias obtidas, utilizou-se o software ImageJ para analisar o tamanho médio das fibras, enquanto que a presença de contas pôde ser verificada pela própria imagem da micrografia.

A tensão superficial das duas soluções foram medidas por um anel de Nouy no Laboratório Polissol, bem como foi feita a análise da condutividade das soluções em um condutímetro de bancada no laboratório de Química Analítica 2, no Departamento de Química da UFSC.

4.7 Soluções para análise de seletividade da fibra

Para a determinação da seletividade do corante em relação a diferentes ânions, foram recortados pequenos pedaços das fibras utilizando fita dupla face como suporte. Estas fibras foram então coladas em papel sulfite e recortadas em formato retangular para serem então mergulhadas rapidamente em diferentes soluções de ânions, todas em acetonitrila. As soluções utilizadas foram cedidas pela aluna de doutorado Adriana Demmer da Silva Schramm e estão apresentadas na tabela abaixo:

Tabela 1: Soluções de ânions usados para o teste de seletividade do corante spyropiran na fibra.

Ânion	Concentração (mol . L ⁻¹)
CN ⁻	1 . 10 ⁻²
CN ⁻	1 . 10 ⁻³
CN ⁻	1 . 10 ⁻⁴
Cl ⁻	0,106
Br ⁻	0,146
I ⁻	0,095
HSO ₄ ⁻	0,095
ACOO ⁻	0,086
NO ₃ ⁻	0,145

As fibras eletrofiadas de CA com o corante spyropiran utilizadas neste procedimento, tinham como concentração do CA em 6,5%, $4,43 \times 10^{-3}$ mol . L⁻¹ do corante spyropiran, foram eletrofiadas durante um período de 35 min e 60 min, com vazão de 1,5mL/h, 11 kV aplicados no injetor, 0kV aplicado no coletor e 10 cm de distância do injetor ao coletor.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Otimização dos parâmetros de solução na eletrofição do CA

Foi realizada uma análise da concentração do polímero em solução, na qual se observou que a concentração ideal de acetato de celulose $50 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ seria de 6,5% (m/m), que foi escolhida para ser utilizada. Esta concentração evitou que o grau de emaranhamento das cadeias de polímero e a viscosidade fossem excessivamente elevados, bem como impediu que a tensão superficial fosse baixa demais. Observou-se que a utilização de soluções de CA $50 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ com concentrações inferiores a 5% eram muito pouco viscosas, e a gota formada na ponta do injetor caía em cima do coletor antes de ser eletrofiada. Quando foi utilizada uma solução com concentração em 8%, a solução tornava-se viscosa demais e embora ocorresse a eletrofição, o injetor constantemente entupia antes mesmo do jato se tornar estável para a eletrofição ser contínua.

O acetato de celulose é um polímero solúvel em acetona, entretanto este solvente não possui alta constante dielétrica, portanto foi necessária mistura aquosa para possibilitar eletrofição. A mistura de solvente utilizada foi de 80% acetona-água (m/m), conforme indicado por outros autores (DREYER, 2015) (YANMO, 2010) o que proporcionou homogeneidade para a solução e constante dielétrica satisfatória.

O corante 1',3',3'-trimetil-6-nitrospiro[chromeno-2,2'-indolina]-5',8-diol possui solubilidade moderada em acetona, não sendo possível solubilizá-lo em concentrações na ordem de $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Por isto, foi feita uma solução em DMSO com concentração de $4,43 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ do corante spiro-piran em DMSO, usando 15,7mg do corante em 1mL de solvente para o preparo de outras soluções em concentrações variadas.

A condutividade das soluções poliméricas com e sem corante foram medidas em $5,02 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ e $62,4 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. É esperado então que as fibras eletrofiadas com o corante tenham um menor tamanho de fibras, e uma menor quantidade de contos uma vez que o jato formado terá mais estabilidade, já que a condutividade é acentuadamente aumentada. Já a tensão superficial medida para ambas as fibras com e sem o corante foi de $27 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, indicando que o

corante spiropyran não é tensoativo. Já a constante dielétrica da solução permanece a mesma, por esta ser intrínseca dos solventes.

5.2 Otimização dos parâmetros processo na eletrofiação do CA

A eletrofiação foi realizada utilizando sempre uma distância de 10 cm do coletor ao injetor para assegurar a evaporação do solvente evitando assim que as fibras coalescessem. A eletrofiação do CA é notoriamente dificultada frente aos outros polímeros usualmente eletrofiados porque durante a eletrofiação o acetato começa a formar um filme em torno da gota conforme a acetona começa a evaporar, uma vez que o CA é insolúvel em água. Para que suas fibras sejam formadas, fez-se necessária uma contínua limpeza a intervalos de alguns segundos do injetor evitando assim deixá-lo entupir.



Figura 10: Filme de CA formado na ponta do injetor (Fonte: Próprio autor).

Este efeito é diminuído conforme se aumenta a vazão da solução, mas uma vazão excessivamente alta resulta num aumento considerável do diâmetro das fibras. Visando encontrar a menor vazão para ser eletrofiado o polímero, porém suficientemente alta para não ocorrer tão frequentemente o efeito da formação do filme, estabeleceu-se a vazão em 1,5 mL/h.

Fixadas a distância do injetor ao coletor e a vazão da solução, foram realizadas eletrofiações variando-se a tensão aplicada no injetor de 5 kV até 12 kV. Foi observado que a utilização de uma tensão menor do que 7,0 kV não permitia a formação do cone de Taylor, e por este motivo as primeiras fibras eletrofiadas foram obtidas utilizando-se 7,5 kV (Fig. 11) de tensão aplicada no injetor. Foram realizadas também eletrofiações com as voltagens de 9,5 kV (Fig. 12) e 11 kV (Fig. 13). Observou-se uma instabilidade da gota no injetor quando foi aplicada uma tensão maior do que 11,5 kV e por este motivo não foi utilizado tensões maiores para se eletrofiar.

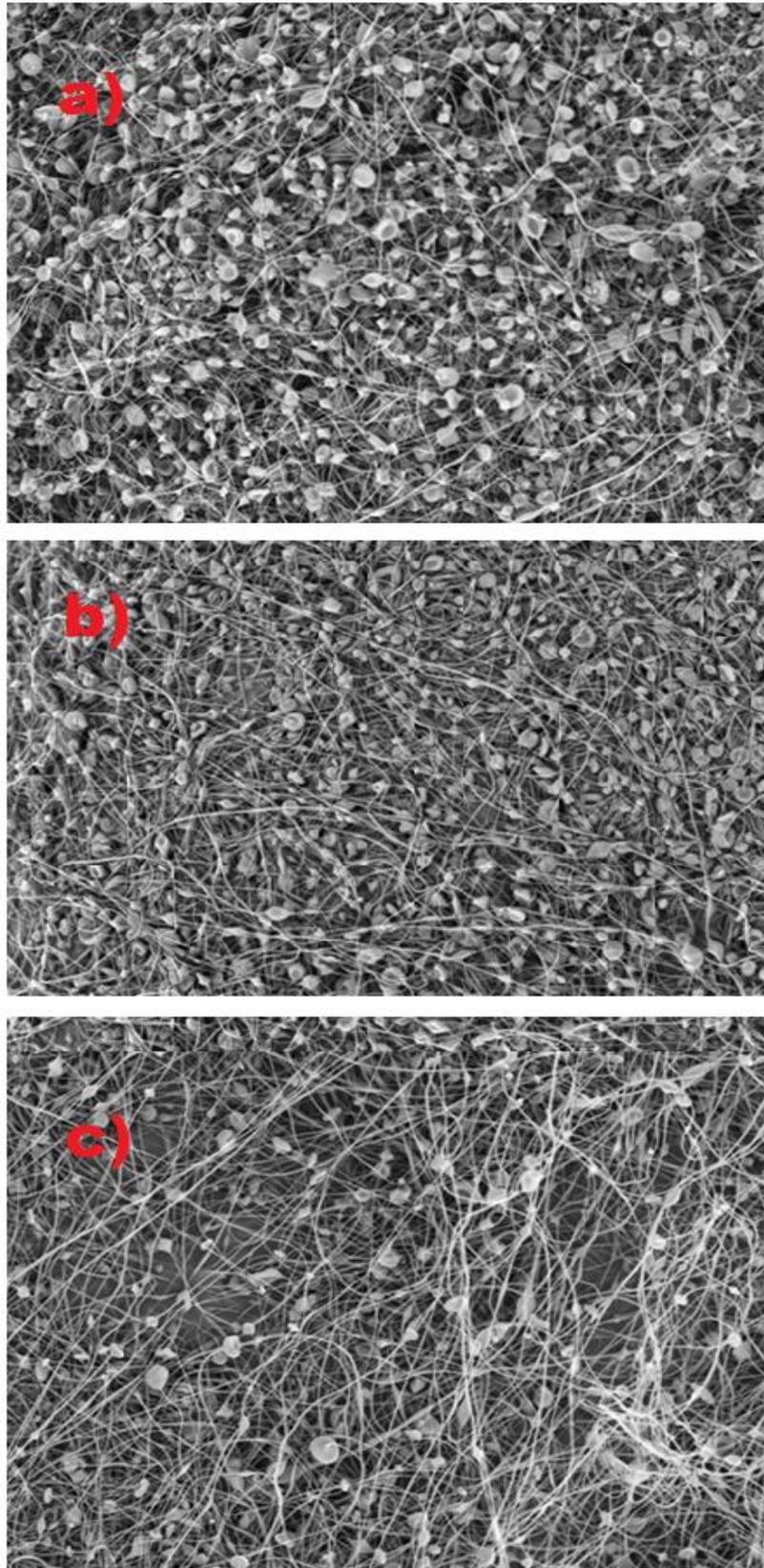


Figura 11: Micrografias da fibra de CA formada utilizando-se 7,5 kV de tensão no injetor (a), 9,5 kV de tensão no injetor (b) e 11,0 kV de tensão no injetor(c) (Fonte: CEMAT - UFSC).

A partir das micrografias, pode-se observar a presença de contas, isto é, pequenas bolinhas presas às próprias fibras, em todas as fibras eletrofiadas. Entretanto a presença de contas foi menos pronunciada nas fibras obtidas com tensão aplicada de 9,5 kV e 11 kV. Apesar das fibras formadas usando 9,5 kV terem menor diâmetro médio, as fibras formadas com 11 kV possuem menos contas e maior linearidade na distribuição de tamanho de fibras, conforme os gráficos obtidos de distribuição de diâmetro a partir das micrografias (Gráfico 1, 2 e 3, respectivamente). Uma vez que se a distância do injetor ao coletor é muito elevada o aparecimento de contas é mais pronunciado, possivelmente a utilização de uma distância menor poderia levar a fibras melhores nestas condições de solução.

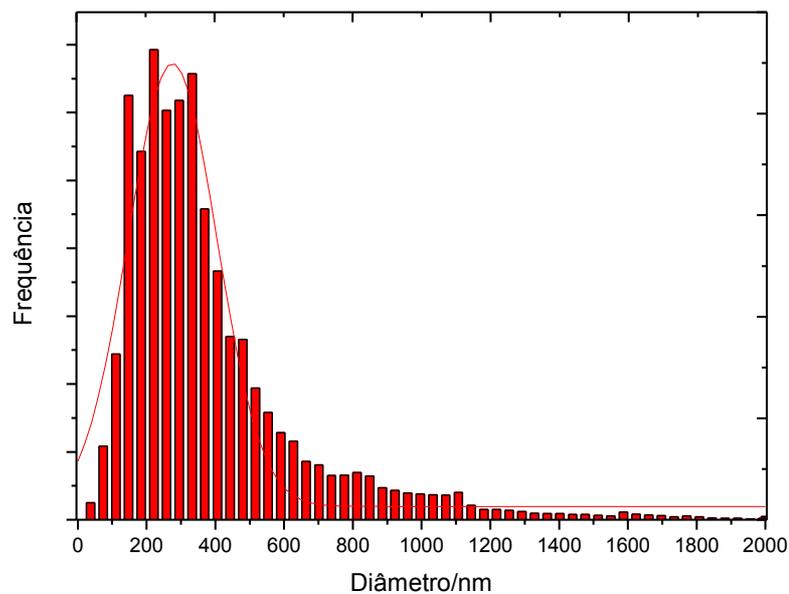


Gráfico 1: Distribuição dos diâmetros das fibras da eletrofição utilizando-se 7,5 kV de tensão no injetor.

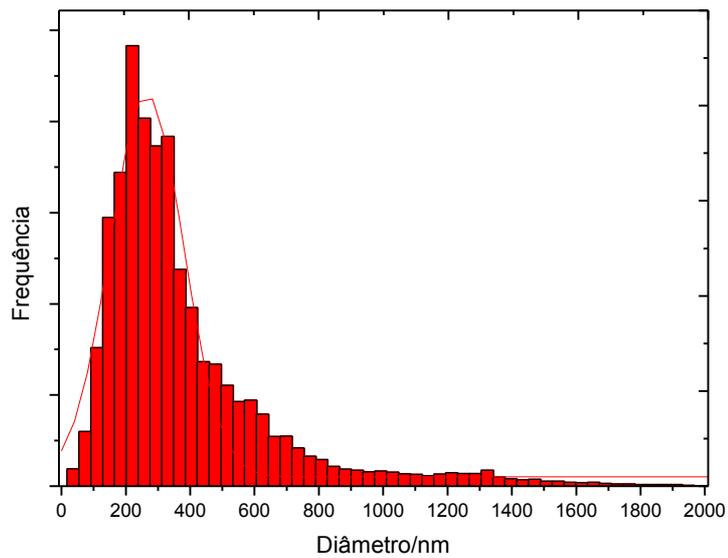


Gráfico 2: Distribuição dos diâmetros das fibras da eletrofiação utilizando-se 9,5 kV de tensão no injetor.

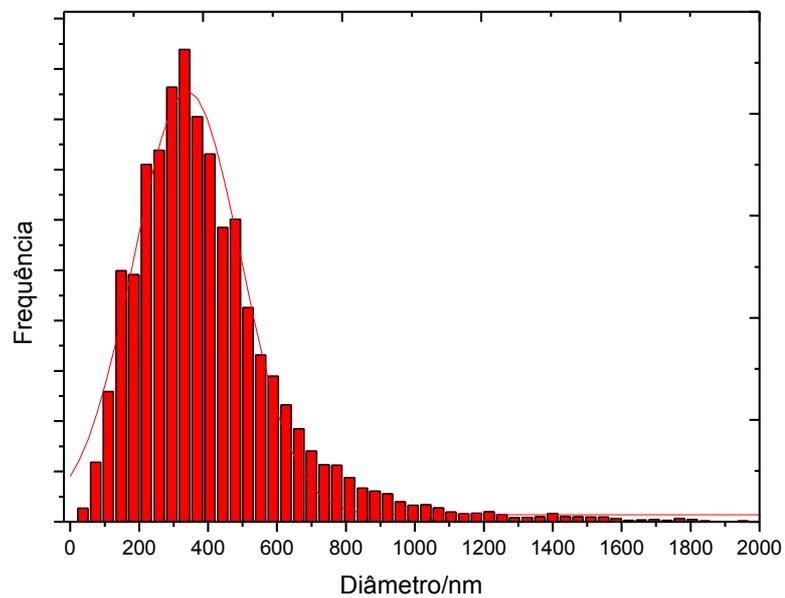


Gráfico 3: Distribuição dos diâmetros das fibras da eletrofiação utilizando-se 11,0 kV de tensão no injetor.

Os diâmetros médios das fibras em cada eletrofiação foram então calculados pelo software Image J como sendo de 258 nm para a injeção de 7,5 kV, 228 nm para a injeção de 9,5 kV e de 310 nm para a injeção de 11,0 kV. Escolheu-se então a

tensão aplicada no injetor de 11 kV como a ideal para trabalho nessas condições, uma vez que esta apresentou razoavelmente poucas contas na fibra e um diâmetro bom e bem distribuído, tendo assim uma melhor área superficial aplicável para o corante spiropyran interagir com o analito.

5.3 Eletrofição da fibra de CA com o corante

Foram eletrofiadas diferentes soluções de CA 6,5% (m/m) com corante em diferentes concentrações, que variaram de $3,20 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ até $5,21 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Entretanto observou-se que as fibras assim eletrofiadas não apresentaram grande mudança de cor visível a olho nu daquelas fibras sem o corante. Fez-se então nova solução de CA 6,5% em 80% acetona-água com o corante em $4,43 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, na qual foi constatado que o corante estava no limiar de sua solubilidade neste solvente. Esta nova solução polimérica foi eletrofiada mantendo-se os parâmetros anteriormente estudados com tensão aplicada no injetor de 11 kV, tensão aplicada no coletor de 0 kV, 10 cm de distância do injetor ao coletor e 1,5 mL/h de vazão do fluido. Desta vez as fibras formadas com 35 e 60 minutos de eletrofição apresentavam coloração rosa. Foi feito a análise de MEV da fibra eletrofiada e comparada com a micrografia da fibra sem o corante eletrofiada nas mesmas condições (Fig. 14):

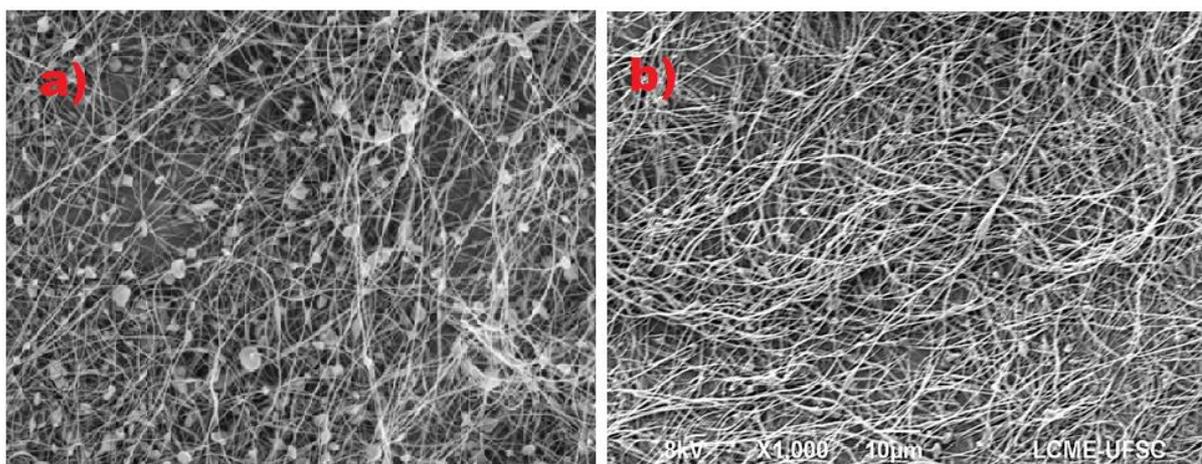


Figura 14: Micrografia da fibra de CA 6,5% sem o corante formada utilizando-se 11,0 kV de tensão no injetor (a) e micrografia da fibra de CA 6,5% com corante $4,43 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, formada utilizando-se 11,0 kV de tensão no injetor (b)

(Fonte: LCME - UFSC).

A partir desta micrografia pode-se verificar que a presença de contas caiu consideravelmente. Uma vez que os parâmetros de processo mantiveram-se os mesmo daqueles para as fibras sem o corante, esta diferença se dá pelas propriedades físico-químicas da solução eletrofiada. Apenas a condutividade elétrica variou em relação às duas soluções, o que mostra que um aumento da condutividade melhora a eletrofiação por melhor disponibilizar cargas na superfície da gota na ponta do injetor. Isto leva melhora a estabilidade do jato bem como há um aumento da mobilidade iônica dos íons em solução, o que proporciona maior orientação das cargas e um alongamento da gota e fibras com menor diâmetro. A mobilidade iônica e condutividade se relacionam a partir da equação:

$$k = z \cdot F \cdot c (\mu^+ + \mu^-) \text{ (Equação 2)}$$

Nesta equação, a condutividade específica k é proporcional ao valor da carga dos íons (z), a constante de Faraday F ($C \cdot mol^{-1}$), a concentração ($mol \cdot cm^{-3}$) e μ é correspondente a mobilidade de cada íon ($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$). Utilizando o software Image J obtve-se o gráfico da distribuição de diâmetro das fibras (Gráfico 7) no qual o valor médio do diâmetro de fibras foi de 260 nm. O diâmetro médio destas fibras é 50 nm menor do que aquele obtido pelas fibras eletrofiadas nas mesmas condições sem o corante, evidenciando que uma maior condutividade de fato levou à diminuição do diâmetro médio das fibras. Entretanto, caso a condutividade continuasse a aumentar, este efeito poderia tornar-se reverso podendo cessar a eletrofiação pelo excesso de cargas na gota.

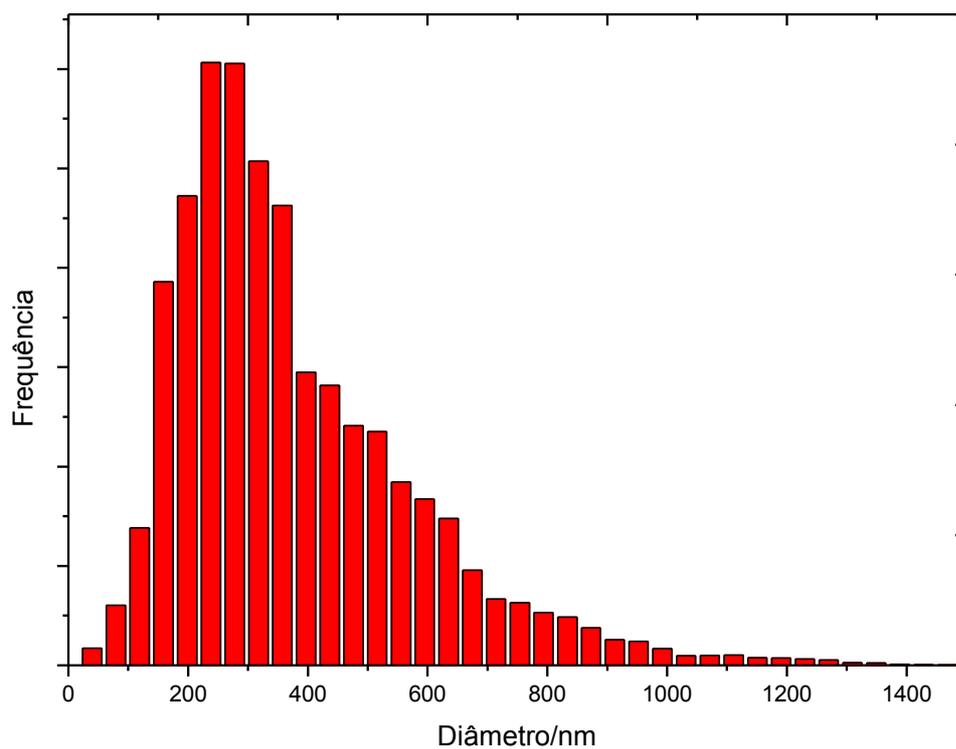


Gráfico 7: Distribuição de diâmetros das fibras eletrofiadas com o corante spiropyran.

5.4 Análises de UV-Vis

A partir das soluções de corante em DMSO foi feita uma análise de UV-Vis para investigar a absorvidade molar do corante, bem como a presença do corante na forma aberta (merocianina) em solução. Com os dados obtidos plotou-se um gráfico de absorvância por concentração de corante (Gráfico 4).

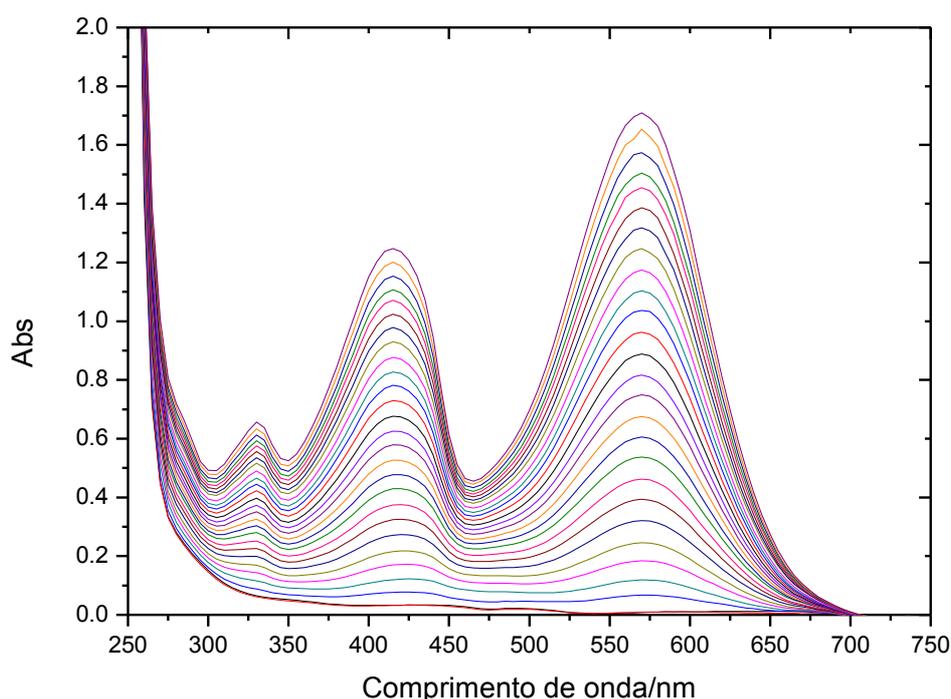


Gráfico 4: Absorvância por comprimento de onda de spyro-piran em DMSO.

O gráfico possui dois picos de máximo porque na solução há a presença de ambas as formas aberta e fechada do corante (BRAUN, 2010) sendo o pico de 569 nm atribuído à forma fechada (spiropyran), e o pico de 415 nm atribuído a forma de cadeia aberta (merocianina). Com o auxílio do software Origin Pro 8.0 foi então medida a exata absorvância do corante em cada um dos dois comprimentos de onda, conforme apresentado na tabela:

Tabela 2: Absorvância do spyropiran em diferentes concentrações nos comprimentos de onda de 569 nm e 415 nm.

Concentração do spyropiran (mol . L⁻¹)	Absorvância (569 nm)	Absorvância (415 nm)
0	0,00773	0,03261
2,95E-07	0,00914	0,03185
2,93E-06	0,06672	0,07674
5,83E-06	0,11899	0,11957
8,69E-06	0,18439	0,16968
1,15E-05	0,24530	0,21553
1,43E-05	0,32109	0,27135
1,7E-05	0,39366	0,32410
1,98E-05	0,46230	0,37443
2,24E-05	0,53774	0,42929
2,51E-05	0,60537	0,47769
2,77E-05	0,67511	0,52649
3,03E-05	0,74914	0,57914
3,28E-05	0,81587	0,62583
3,53E-05	0,88831	0,67673
3,78E-05	0,96257	0,73007
4,03E-05	1,03688	0,78156
4,27E-05	1,10350	0,82700
4,51E-05	1,17416	0,87621
4,75E-05	1,24698	0,92946
4,98E-05	1,31780	0,97864
5,21E-05	1,38633	1,02346
5,44E-05	1,45475	1,07145
5,67E-05	1,50487	1,10721
5,89E-05	1,57338	1,15385
6,11E-05	1,65393	1,20041
6,33E-05	1,70934	1,24728

Com cada uma das absorvâncias por comprimento de onda, foi plotado um novo gráfico, apresentado abaixo:

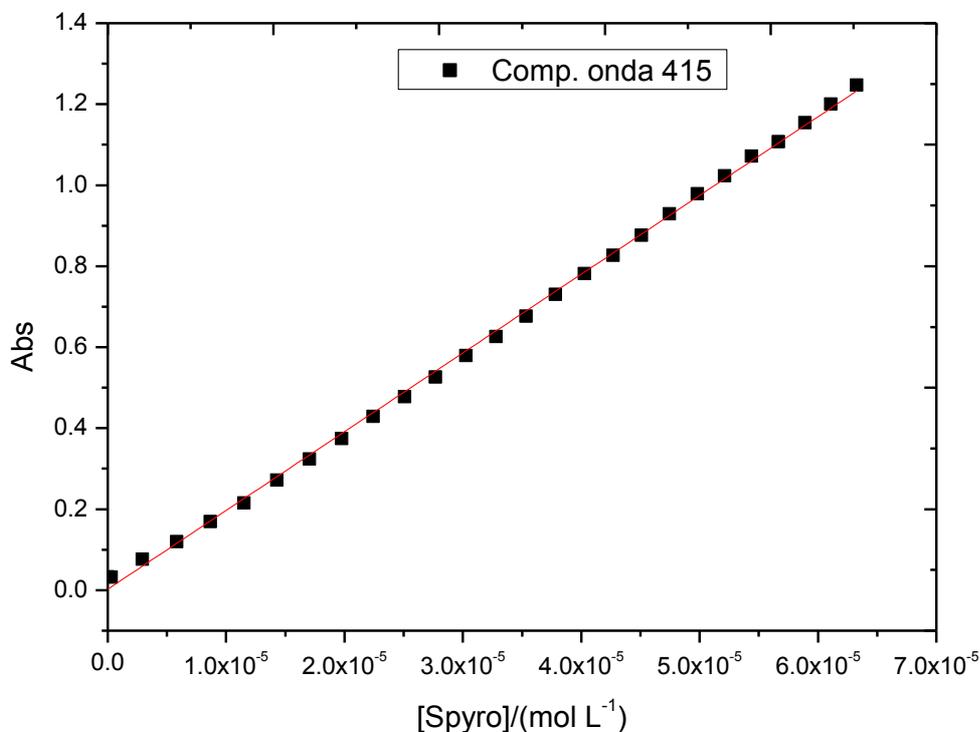


Gráfico 5: Absorvância por concentração de spyropiran em 415 nm.

A equação da reta foi obtida por meio de software, apresentada abaixo:

$$y = 0,00247 + 19443,86x$$

Pode-se calcular a absorvidade de uma substância a partir da Lei de Beer dada por:

$$A = c \cdot b \cdot \varepsilon \text{ (Equação 1)}$$

Nesta equação têm-se que a absorvância (A) é igual ao produto da concentração de uma substância ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) representada por c, pelo seu caminho ótico b (cm) e pela sua absorvidade ε ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Como a variável x neste caso representa a concentração da substância, e o caminho ótico é igual a 1 cm para a seguinte medida, o coeficiente angular é igual a

própria absorvância. Sendo assim conclui-se que a absorvância para o corante com a cadeia aberta é igual a $19443,86 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

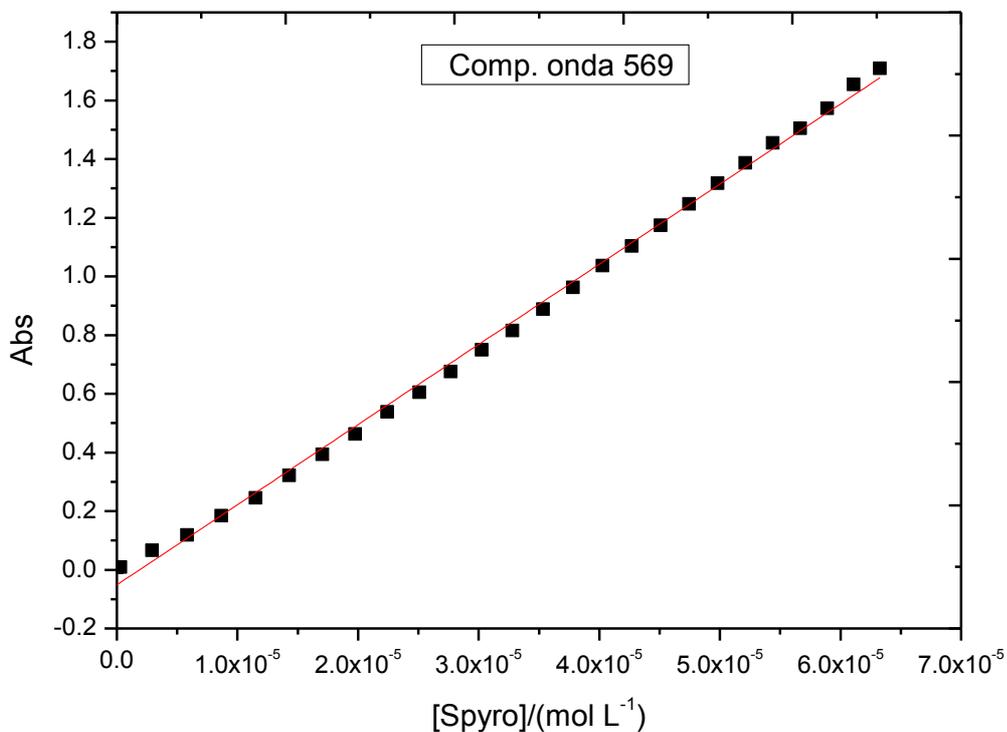


Gráfico 6: Absorvância por concentração de spyro-piran em 569 nm.

Já a equação da reta obtida para a curva em 569 nm foi:

$$y = -0,05145 + 27322,34x$$

Novamente a partir da equação de Beer conclui-se que a absorvância do corante spyropiran com a cadeia fechada é de $27322,34 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

5.5 Identificação de CN^- pela fibra de CA com o corante spyropiran

Todos os testes foram feitos em acetonitrila uma vez que o raio de solvatação da água impede a interação ânion-corante, sendo realizados testes utilizando uma alta concentração de CN^- aquoso nas fibras não indicou mudança na cor da fibra. Foi determinada a concentração mínima detectável visualmente do CN^- como sendo de $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em acetonitrila, uma vez que a fibra em contato com a solução de CN^- mudou da cor roxa para amarelo bastante intenso, evidenciando a presença do íon. As demais soluções deste íon não apresentaram mudança da coloração significativa. A Figura 15 foi fotografada logo após as fibras serem imersas nas soluções de cianeto em diferentes concentrações:

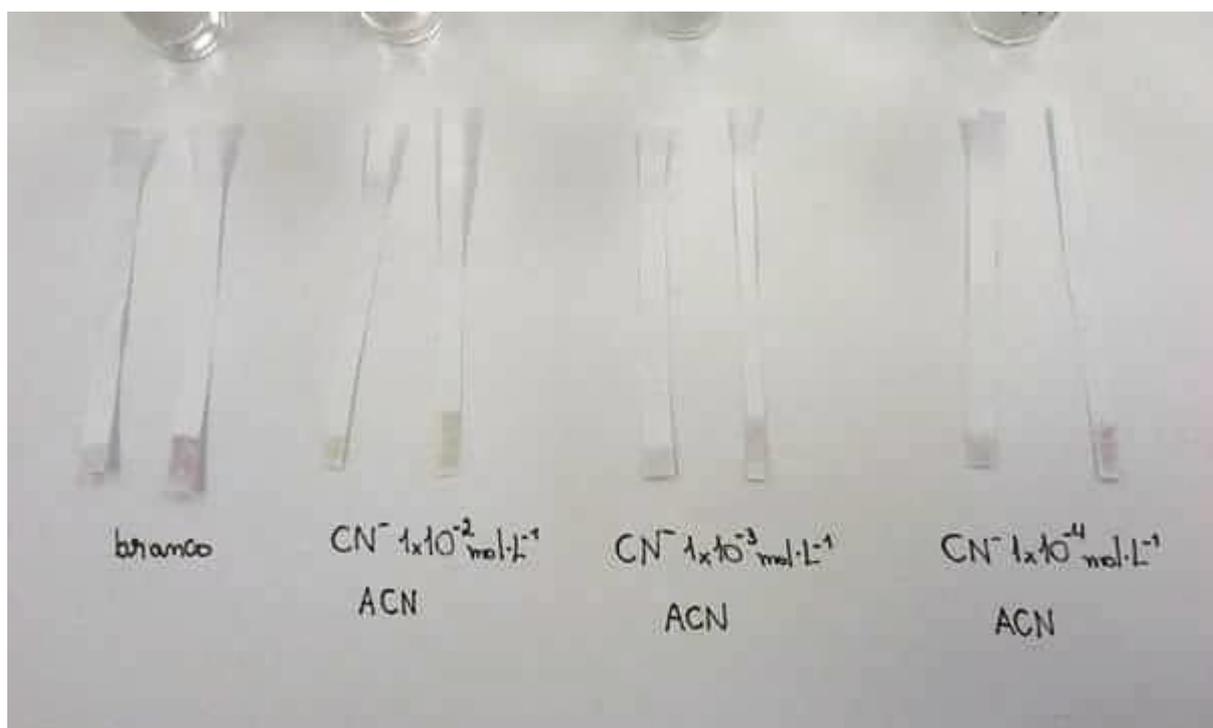


Figura 15: Resposta da fibra eletrofiada com o corante frente diferentes concentrações de CN^- (Fonte: Próprio autor).

A seletividade para o íon CN^- foi realizada repetindo o mesmo teste, utilizando soluções dos íons I^- , Br^- , Cl^- , HSO_4^- , CH_3COO^- e NO_3^- nas concentrações citadas acima. A Figura 16 mostra a coloração das fibras após o contato com cada ânion:

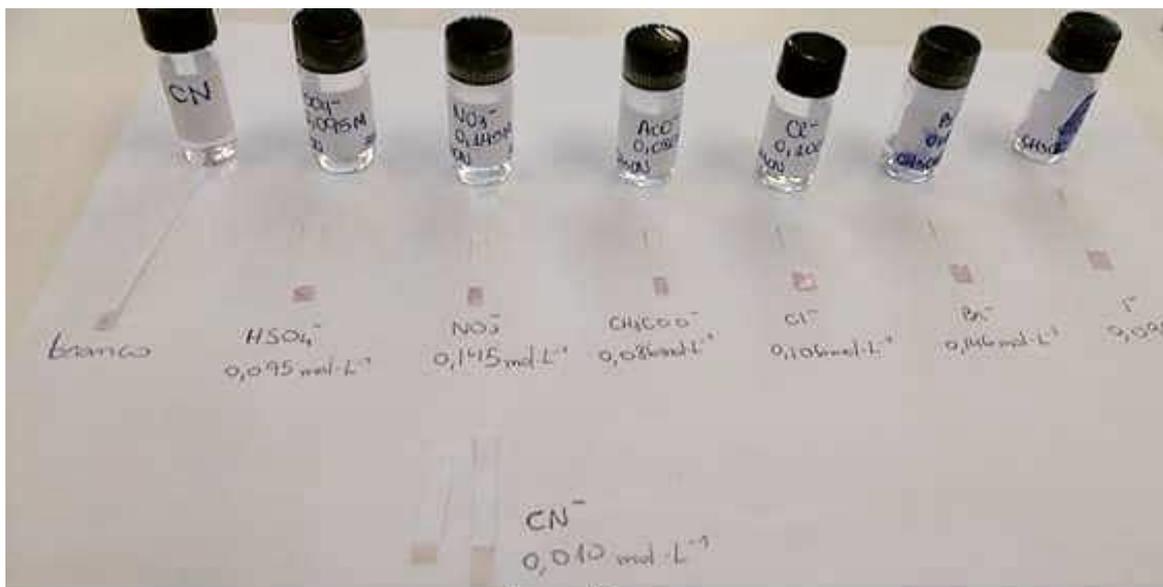


Figura 16: Resposta da fibra eletrofiada com o corante frente diferentes íons (Fonte: Próprio autor).

As fibras de CA com corante não apresentaram nenhuma variação de cor em acetonitrila pura e também nas soluções dos íons I^- , Br^- , Cl^- , HSO_4^- , CH_3COO^- e NO_3^- . O carbono 1 do spiropyran (Fig. 8) está ligado a um nitrogênio e um oxigênio logo ele é muito eletrofílico, com isto um nucleófilo forte poderá se ligar covalentemente a ele em uma reação que irá fazer o corante ficar com a cadeia aberta. Isto explica porque o corante é seletivo ao cianeto, tanto uma base forte quanto um nucleófilo forte, mas não a outros ânions que atuam como bases, evidenciando que este quimiossensor é do tipo cromorreagente.

Verificou-se ainda que a fibra voltava a cor original após a interação com o CN^- em concentração de $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ou superior após algumas horas, porque quando a acetonitrila evaporou o equilíbrio do spiropyran e merocianina voltava ao estado original, no qual o spiropyran está em maior concentração justificando a coloração roxa.

6 CONCLUSÕES

A eletrofição do CA foi possível graças aos parâmetros de solução e processo empregados. Verificou-se que as variações a estes parâmetros dificultaram a eletrofição e conseqüentemente a morfologia das fibras empregadas, impedindo a eletrofição constante ou a alta formação de contas, justificando os parâmetros escolhidos. As fibras com o corante eletrofiadas nas mesmas condições possuíram melhor morfologia do que aquelas sem o corante, menor diâmetro de fibras e menos contas entre as fibras, evidenciando que o aumento moderado da condutividade elétrica leva a uma melhora nas fibras formadas.

Foi visto que a mistura física do polímero com o corante resultou em fibras com a propriedade do corante de identificação do CN^- em solução de acetonitrila. Entretanto, para isto, foi necessária uma concentração muito alta de corante em solução a ser eletrofiada, pelo fato do corante se espalhar por toda a fibra. A fibra com corante mostrou-se seletivo ao CN^- frente a diferentes ânions, e volta à cor original depois de algumas horas. Pelo caráter reversível da reação cianeto-spiropyran e pela reatividade relativa à nucleófilos e não a reação ácido/base, concluiu-se que este corante é um quimiossensor do tipo cromorreagente.

A fibra é então aplicável para a detecção seletiva de CN^- em acetonitrila, mas não em água devido ao raio de solvatação deste solvente, que impede a reação corante-ânion. Tal material possui um bom potencial para ser empregado como uma nanofibra aplicada em sensores aniônicos, entretanto é necessário estudos mais elaborados quanto ao corante utilizado, seletividade a uma maior quantidade de ânions testados e comparação da fibra eletrofiada do polímero ligado covalentemente ao corante, em relação a fibra do polímero em mistura física com o corante .

7 Referências Bibliográficas

BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. **Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique.** *Biotechnology Advances* 28 (2010) 325–347

CERQUEIRA, D. A.; FILHO, G. R.; ASSUNÇÃO, R. M. N. **A New Value for the Heat of Fusion of a Perfect Crystal of Cellulose Acetate.** *Polymer Bulletin*, 2006

CHEN, J.; XU, J.; WANG, K.; CAO, X.; SUN, R. **Cellulose acetate fibers prepared from different raw materials with rapid synthesis method.** *Carbohydrate Polymers*, 2016.

DREYER, J. P. **Eletrofiação do poli(óxido de etileno) e acetato de celuloes e a influência da incorporação de aromatizantes no processo de eletrofiação,** Dissertação de mestrado, Universidade Federa de Santa Catarina, 2015.

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. C. **Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise.** *Química Nova*, Vol. 32, No. 7, 1860-1870, 2009

GREINER, A.; WENDORFF, J. H. **Electrospinning.** *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 5670 – 5703

GOETZ, L. A.; JALVO, B.; ROSAL, R.; MATHEW, A. P. **Superhydrophilic anti-fouling electrospun cellulose acetate membranes coated with chitin nanocrystals for water filtration.** *Journal of Membrane Science*, 2016.

HAIDER, A.; HAIDER, S.; KANG, I. **A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology.** *Arabian Journal of Chemistry*, 2015.

HUANGA, Z. M.; ZHANGB Y. Z.; KOTATIK, M.; RAMAKRISHNA, S. **A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites.** *Composites Science and Technology* 63 (2003) 2223–2253

LA, S. B.; OKANO, T.; KATAOKA, K **Preparation and Characterization of the Micelle-Forming Polymeric Drug Indomethacin-Incorporated Poly(ethylene oxide)–Poly(â-benzyl L-aspartate) Block Copolymer Micelles.** *Journal of Pharmaceutical Sciences* Vol. 85, No. 1, January 1996

LEE, C. K.; DAVIS, D. A.; WHITE, S. R.; MOORE, J. S.; SOTTOS, N. R.; BRAUN, P. V. **Force-Induced Redistribution of a Chemical Equilibrium.** *Journal American Chemistry Society* 2010, 132, 16107–16111 9 16107

LI, Y.; DUAN, Y.; LI, J.; ZHENG, J. Z.; YU, H.; YANG, R. **Simultaneous Nucleophilic-Substituted and Electrostatic Interactions for Thermal Switching of Spiropyran: A New Approach for Rapid and Selective Colorimetric Detection of Thiol-Containing Amino Acids.** Analytical Chemistry 2012, 84, 4732–4738

NICOLETI, C. R. **Quimiossensores fluorogênicos para íons metálicos e para o cianeto baseados em 1,8-naftiridinas.** Dissertação de mestrado, Universidade Regional de Blumenau, 2010.

NIU, Q; ZENG, L.; MU, X.; NIE, J.; MA, G. **Preparation and characterization of core-shell nanofibers by electrospinning combined with in situ UV photopolymerization.** 2014.

QUINTANA, R.; PERSENAIRE, O.; LEMMOUCHI, Y.; BOUNNAUD, L.; DUBOIS, P. **Compatibilization of co-plasticized cellulose acetate/water soluble polymers blends by reactive extrusion.** Polymer Degradation and Stability, 2006.

SHAO, N.; JIN, J. Y.; CHEUNG, S. M.; YANG, R. H.; CHAN, W. H.; MO, T. **A Spiropyran-Based Ensemble for Visual Recognition and Quantification of Cysteine and Homocysteine at Physiological Levels.** Angew.Chem. 2006, 118, 5066 – 5070

SHAO, N.; ZHANG, Y.; CHEUNG, S.; RYANG, R.; CHAN, W.; MO, T.; LI, K. LIU, F. **Copper Ion-Selective Fluorescent Sensor Based on the Inner Filter Effect Using a Spiropyran Derivative.** Analytical Chemistry 2005, 77, 7294-7303

SHIRAISHI, Y.; ADACHI, K.; ITOH, M.; HIRAI, T. **Spiropyran as a Selective, Sensitive, and Reproducible Cyanide Anion Receptor.** ORGANIC LETTERS 2009 Vol. 11, No. 15 3482-3485

SHUIPING, L.; LIANJIANG, T.; WEILI, H.; XIAOQIANG, L.; YANMO, C. **Cellulose acetate nanofibers with photochromic property: Fabrication and characterization.**, 2010.

OKUTAN, N.; TERZI, P.; ALTAY, F. **Affecting parameters on electrospinning process and characterization of electrospun gelatin nanofibers.** Food Hydrocolloids 39 (2014) 19e26

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

ZIMMERMANN-DIMEER, L. M.; MACHADO, V. G. **Quimiossensores cromogênicos e fluorogênicos para a detecção de analitos aniônicos.** Quim. Nova, Vol. 31, No. 8, 2134-2146, 2008