



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

**PRODUÇÃO DE MEMBRANAS FLUORESCENTES POR ELETROFIAÇÃO PARA  
O DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS ÓPTICOS PARA A DETECÇÃO DE  
CIANETO**

**GISELE BASQUIROTO DE SOUZA**

Florianópolis  
Março/2022

Gisele Basquioto de Souza

**PRODUÇÃO DE MEMBRANAS FLUORESCENTES POR ELETROFIAÇÃO PARA  
O DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS ÓPTICOS PARA A DETECÇÃO DE  
CIANETO**

---

**ORIENTADOR: PROF. DR. VANDERLEI GAGEIRO MACHADO**

---

**COORIENTADORA: DRA. JULIANA PRISCILA DREYER**

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

Florianópolis  
Março/2022

## **Agradecimentos**

Aos meus pais, Zeide e Rogério, por sempre me apoiarem e me darem suporte por todo esse tempo.

Aos meus irmãos, Felipe e Fernando, por sempre me incentivarem a estudar ciência, vocês sempre foram um exemplo para mim.

A todos os amigos que eu fiz nessa caminhada: sem a companhia e a ajuda de vocês eu não teria chegado até aqui.

À minha amiga e irmã de vida, Yara, por toda a ajuda, todas as conversas e por sempre estar presente na minha vida.

A todas as mulheres do coletivo Baque Mulher Floripa, por mais que as tenha conhecido há pouco tempo, elas são fonte de inspiração e força na minha vida.

À Aline, minha terapeuta, por todo o aprendizado e acolhimento.

À Juliana, por ter me aceitado como IC, por sua dedicação e por toda sua paciência em me ajudar e me ensinar nesses últimos anos.

Ao professor Vanderlei, pela orientação e ajuda na construção deste trabalho.

A todos os técnicos e professores que estiveram presentes em minha trajetória, com certeza aprendi muito com todos eles.

Por fim, agradeço à UFSC, CAPES, CNPq e ao PIBIC por tornarem possível a realização deste trabalho de conclusão.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	12
2. REVISÃO DA LITERATURA .....	14
2.1. Polímeros .....	14
2.2. Eletrofiação .....	17
2.3. Dispositivos ópticos de detecção de analitos .....	19
2.4. Detecção de cianeto .....	21
3. OBJETIVOS .....	22
3.1. Objetivos Gerais .....	22
3.2. Objetivos Específicos .....	22
4. METODOLOGIA .....	23
4.1. Materiais e Métodos .....	23
4.2. Estudos da MBH em solução .....	24
4.3. Eletrofiação das nanofibras .....	24
4.4. Reticulação de PEO/AS .....	25
4.5. Detecção de cianeto .....	25
4.6. Segurança no Laboratório e Tratamento de Resíduos .....	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	27
5.1. Preparação dos materiais .....	27
5.1.1. Sistema de polímeros .....	27
5.1.2. Síntese do precursor da merocianina de Brooker protonada .....	28
5.1.3. Funcionalização do XSB .....	29
5.2. Estudos da merocianina de Brooker protonada (MBH) e desprotonada (MB) em solução .....	30
5.2.1. Estudo da variação da concentração de MBH em etanol como solvente .....	30
5.2.2. Estudo da variação da concentração de MBH em água como solvente .....	32
5.2.3. Estudo da interação da MB com diferentes solventes .....	33
5.2.4. Titulação de MBH com CN <sup>-</sup> .....	34
5.3. Eletrofiação do sistema PU/EHEC + MBH .....	35
5.3.1. Análise do parâmetro concentração de PU .....	35
5.3.2. Parâmetro da composição da solução .....	37
5.3.3. Eletrofiação com PU com EHEC .....	39

<b>5.3.4. Eletrofiação de PU + EHEC + MBH</b> .....	43
<b>5.3.5. Testes com cianeto</b> .....	44
<b>5.4. Eletrofiação do sistema PU + MBH</b> .....	45
<b>5.4.1. Parâmetro da concentração do MBH</b> .....	45
<b>5.4.2. Análise de cianeto com fibras de PU + MBH em diferentes concentrações</b> .....	46
<b>5.5. Eletrofiação de PU + XSB-MBH</b> .....	48
<b>5.5.1. Eletrofiação e testes com o cianeto</b> .....	48
<b>5.5.2. Testes de lixiviação da MBH</b> .....	50
<b>5.5.3. Variação da concentração de cianeto</b> .....	51
<b>5.6. Eletrofiação do sistema XSB-MBH + PEO/AS</b> .....	52
<b>5.6.1. Eletrofiação do PEO - Parâmetros de distância injetor-coletor e fluxo de injeção</b> .....	52
<b>5.6.2. Eletrofiação do sistema PEO/AS</b> .....	55
<b>5.6.3. Eletrofiações do sistema XSB–MBH + PEO/AS</b> .....	57
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	59
<b>7. REFERÊNCIAS</b> .....	60

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Representação estrutural do <b>PU</b> .....	15
<b>Figura 2:</b> Representação estrutural da <b>EHEC</b> .....	15
<b>Figura 3:</b> Representação estrutural do <b>PEO</b> .....	16
<b>Figura 4:</b> Representação estrutural do alginato de sódio ( <b>AS</b> ) .....	16
<b>Figura 5:</b> Representação estrutural do xerogel ( <b>XSB</b> ) .....	17
<b>Figura 6:</b> Esquema do equipamento utilizado na eletrofição.....	18
<b>Figura 7:</b> Representação estrutural merocianina de Brooker ( <b>MB</b> ) .....	20
<b>Figura 8:</b> (a) Eletrofiador Spin Tech com coletor rotatório; (b) eletrofiador <i>Professional Eletrospinner</i> .....	23
<b>Figura 9:</b> Mecanismo da síntese do <b>PMB</b> .....	29
<b>Figura 10:</b> a) Espectros de UV-vis do corante <b>MBH</b> ( $5 \times 10^{-7}$ mol/L à $2,3 \times 10^{-5}$ mol/L) em etanol como solvente. b) Gráfico de Abs máxima (400 nm) vs concentração de <b>MBH</b> em etanol, a 25 °C.....	31
<b>Figura 11:</b> a) Espectros de UV-vis do <b>MBH</b> ( $5 \times 10^{-8}$ a $5,3 \times 10^{-5}$ mol/L) em água como solvente. b) Gráfico de Abs máxima (370 nm) vs concentração <b>MBH</b> , a 25°C.....	32
<b>Figura 12:</b> Soluções de <b>MB</b> em diferentes solventes.....	33
<b>Figura 13:</b> (a) Espectros de UV-vis da titulação de <b>MBH</b> ( $10^{-5}$ mol/L) em solução aquosa com concentrações crescentes de KCN, à temperatura de 25 °C. (b) Gráfico dos valores de Abs (443 nm) vs concentração de CN <sup>-</sup> . .....	34
<b>Figura 14:</b> Micrografias de varredura para as concentrações de <b>PU</b> iguais a (a) 5, (b) 12, (c) 19 e (d) 24,4% (m/m).....	36
<b>Figura 15:</b> Histograma obtido da análise das micrografias para as fibras obtidas a partir das soluções contendo <b>PU</b> em concentração de (a) 19 e (b) 24,4% (m/m).....	37
<b>Figura 16:</b> Micrografias de varredura para as fibras obtidas a partir das amostras de <b>PU</b> 24% (m/m) em (a) 95% DMF com 5% acetona (m/m) e (b) em DMF.....	38

<b>Figura 17:</b> Histograma obtido da análise das micrografias para as fibras obtidas a partir de <b>PU</b> a) em DMF e acetona; e b) em DMF.....	39
<b>Figura 18:</b> Micrografias de varredura para as fibras obtidas a 11 kV a partir das amostras (a) <b>PU</b> 5% (m/m) + <b>EHEC</b> 5% (m/m) e (b) <b>PU</b> 12% (m/m) + <b>EHEC</b> 3% (m/m).....	40
<b>Figura 19:</b> Micrografias de varredura para as fibras obtidas a partir das amostras de (a) <b>PU</b> 19% + <b>EHEC</b> 2% (m/m) em DMF (8 kV); (b) <b>PU</b> 19% + <b>EHEC</b> 2% (m/m) em DMF (11 kV) e (c) <b>PU</b> 19% (m/m) + <b>EHEC</b> 2% (m/m) em DMF (15 kV).....	41
<b>Figura 20:</b> Histograma obtido da análise das micrografias para as fibras obtidas a partir de <b>PU + EHEC</b> em solução de DMF (a) 8kV; (b) 11kV; (c) 15 kV.....	42
<b>Figura 21:</b> (a) Micrografia de varredura para a fibra obtida a partir da amostra de <b>PU</b> 19% (m/m) + <b>EHEC</b> 2% (m/m) + <b>MBH</b> em solução de DMF. (b) Histograma correspondente obtido da análise da micrografia.....	43
<b>Figura 22:</b> Testes de fibras de <b>PU</b> 19% + <b>EHEC</b> 2% (m/m) + <b>MBH</b> ; com CN <sup>-</sup> sob (a) exposição à luz natural e (b) luz UV (365 nm).....	44
<b>Figura 23:</b> Micrografias de varredura para as fibras obtidas a partir das amostras de <b>PU</b> 19% (m/m) contendo <b>MBH</b> nas concentrações de (a) 10 <sup>-3</sup> mol/L e (b) 10 <sup>-4</sup> mol/L.....	45
<b>Figura 24:</b> Histogramas obtidos da análise das micrografias para as fibras obtidas a partir de <b>PU</b> 19% (m/m) + <b>MBH</b> nas concentrações de (a) 10 <sup>-3</sup> mol/L e (b) 10 <sup>-4</sup> mol/L.....	46
<b>Figura 25:</b> (a) Testes com CN <sup>-</sup> em <b>PU + MBH</b> 10 <sup>-3</sup> mol/L; (b) Testes com CN <sup>-</sup> em <b>PU + MBH</b> 10 <sup>-4</sup> mol/L.....	47
<b>Figura 26:</b> Testes com CN <sup>-</sup> sob luz UV (365 nm) em (a) <b>PU + MBH</b> 10 <sup>-3</sup> mol/L e (b) <b>PU + MBH</b> 10 <sup>-4</sup> mol/L.....	48
<b>Figura 27:</b> (a) Micrografia de varredura para a fibra obtida a partir da amostra de <b>PU</b> 19% + <b>XSB-MBH</b> 0,8% (m/m) e (b) histograma obtido da análise da micrografia para a fibra obtida.....	49

<b>Figura 28:</b> Testes com CN <sup>-</sup> em <b>PU + XSB-MBH</b> .....	49
<b>Figura 29:</b> Testes com CN <sup>-</sup> sob luz UV (365 nm) em <b>PU + XSB-MBH</b> .....	50
<b>Figura 30:</b> Testes de lixiviação da <b>MBH</b> para amostras de <b>PU + MBH</b> e <b>PU + XSB-MBH</b> em etanol(a) sob luz natural e (b) sob luz UV (365 nm). (c) Espectro de UV-vis de ambas as soluções em etanol.....	50
<b>Figura 31:</b> Testes com concentrações variadas de CN <sup>-</sup> em <b>PU + XSB - MBH</b> sob (a) luz natural e (b) luz UV, 365 nm.....	52
<b>Figura 32:</b> Micrografias de varredura para as fibras obtidas a partir das amostras de <b>PEO</b> por eletrofiação a 8 kV nas seguintes condições: (a) 11 cm e 0,5 mL/h; (b) 11 cm e 0,25 mL/h; (c) 13 cm e 0,5 mL/h; e (d) 13 cm e 0,25 mL/h.....	53
<b>Figura 33:</b> Histograma obtido da análise da micrografia para as fibras obtidas a partir da eletrofiação de <b>PEO</b> a 8 kV. (a) 11 cm, 0,5 mL/h; (b) 11 cm, 0,25 mL/h; (c) 13 cm, 0,5 mL/h; e (d) 13 cm, 0,25 mL/h.....	54
<b>Figura 34:</b> Micrografias de varredura para as fibras obtidas a partir eletrofiação em 8 kV das amostras de <b>PEO/AS</b> nas seguintes condições: (a) 13 cm e 0,25 mL/h e (b) 13 cm e 0.25 mL/h (reticulado).....	56
<b>Figura 35:</b> Histogramas obtidos da análise das micrografias para as fibras obtidas a partir da eletrofiação de <b>PEO/AS</b> nas condições fixadas em 13 cm, 0,25 mL/h e 8 kV a) antes e b) após a reticulação.....	56
<b>Figura 36:</b> (a) Micrografia de varredura para a fibra obtida a partir da amostra de <b>XSB-MBH + PEO/AS</b> . (b) Histograma obtido da análise da micrografia para a fibra obtida a partir de <b>XSB-MBH + PEO/AS</b> .....	57
<b>Figura 37:</b> (a) Fibra de <b>PU + XSB-MBH</b> sob luz UV, 365 nm; (b) Fibra <b>PEO/AS + XSB-MBH</b> sob luz UV, 365 nm.....	58



## ÍNDICE DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1:</b> Representação esquemática do mecanismo de resposta da <b>MB</b> ancorada à <b>EHEC</b> .....	20
<b>Esquema 2:</b> Representação esquemática da funcionalização com o precursor da <b>MB</b> protonada ( <b>PMB</b> ) no xerogel ( <b>XSB</b> ) e posterior eletrofiação com os sistemas <b>PU</b> e <b>PEO/AS</b> formando membranas constituídas de nanofibras fluorescentes.....	28
<b>Esquema 3:</b> Síntese do precursor <b>PMB</b> .....	29
<b>Esquema 4:</b> Funcionalização do <b>XSB</b> .....	30

## ÍNDICE DE SIGLAS E ABREVIATURAS

**AS** alginato de sódio (do inglês sodium alginate)

**DMF** *N,N*-dimetilformamida

**EHEC** etil hidroxietil celulose (do inglês ethyl hydroxyethyl cellulose)

**EHEC-MBH** **EHEC** modificada com a **MBH**

**EHEC-MBH/PU** **EHEC** ancorada a **MBH** com poliuretano

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

**MBH** merocianina de Brooker protonada

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

**PMH** precursor da Merocianina de Brooker

**PU** poliuretano (do inglês polyurethane)

**PEO/SA/XSB-MBH** nanofibras obtidas da dispersão de **XSB-MBH** em solução aquosa de **PEO** e **SA**

**TsO<sup>-</sup>** tosilato

**XSB** polímero inorgânico de redes Si-O, xerogel

**XSB-MBH** **XSB** modificado com o precursor da **MB**

$\lambda_{\max}$  comprimento de onda de máxima emissão, absorção ou excitação

$\epsilon_{\max}$  coeficiente de absorção molar (L/cm mol)

## RESUMO

O cianeto é uma espécie química extremamente nociva para seres humanos e animais, sendo que o contato com pequenas quantidades pode levar à morte. Assim, a detecção desse analito apresenta importância social e ambiental. A eletrofiação de polímeros é uma das alternativas para a construção de dispositivos ópticos de fácil manipulação. Quimiossensores ópticos baseados em corantes, que respondam ao analito de interesse, podem ser ancorados à matriz polimérica, tornando possível obter dispositivos ópticos de detecção eficientes. Este trabalho teve como objetivo a produção e a caracterização de nanofibras poliméricas modificadas com um corante fluorescente, a merocianina de Brooker (**MB**), com o intuito de detectar cianeto em soluções aquosas. Essas membranas foram produzidas a partir do método de eletrofiação e suas propriedades ópticas foram analisadas, assim como os diferentes parâmetros que influenciam na formação das nanofibras, como concentração do polímero, solvente utilizado e tensão aplicada. A produção das membranas foi feita através da eletrofiação do poliuretano (**PU**) com a etil hidroxietil celulose (**EHEC**). Fibras de uma mistura de poli óxido de etileno (**PEO**) e alginato de sódio (**AS**) eletrofiadas com redes de sílica do tipo xerogel ancoradas com **MBH** foram também produzidas. As membranas obtidas foram caracterizadas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura, a fim de avaliar a morfologia das fibras produzidas de acordo com os parâmetros utilizados. Como forma de aumentar a acurácia das comparações morfológicas obtidas, utilizaram-se métodos computacionais de análises de imagens como o *plugin* DiameterJ do *software open source* "Image J". As membranas foram utilizadas em ensaios para verificar o seu potencial para a detecção visual e quantitativa de cianeto em água. Os resultados mostraram que as fibras previamente planejadas de **PU/EHEC-MBH** e **PEO/AS/XSB-MBH** não obtiveram bons resultados como planejado, porém com novas investigações, foi comprovado a eficiência de fibras formadas por **PU/XSB-MBH**.

*Palavras chaves: Nanofibras poliméricas, eletrofiação, dispositivos ópticos, detecção de cianeto.*

## 1. INTRODUÇÃO

O estudo a respeito da detecção e identificação de ânions possui grande importância, devido à presença dessas espécies químicas em diversos processos químicos, industriais e biológicos.

Nesse contexto, um dos ânions que possuem necessidade de serem detectados é o cianeto ( $\text{CN}^-$ ). O  $\text{CN}^-$  pode ser encontrado naturalmente, em diversos insetos, sementes de frutas como na maçã, em raízes como a mandioca, mas também como produto da atividade humana em diversos processos industriais, como na mineração. É uma espécie tóxica e pode ser letal para animais em pequenas concentrações.<sup>1</sup>

O desenvolvimento de sensores químicos para a detecção de  $\text{CN}^-$  é focado em métodos mais sensíveis, rápidos e de relativo baixo custo. Pode-se citar a utilização de moléculas, que apresentam resposta óptica na presença do analito, em estratégias para o desenvolvimento de dispositivos ópticos de detecção com estas características. Os sistemas resultantes devem apresentar em sua estrutura molecular uma unidade de reconhecimento do analito e uma unidade de sinalização, que é responsável por apontar a presença do analito por meio de uma mudança de cor e/ou de emissão de fluorescência.<sup>2</sup> Um exemplo de molécula que tem sido empregada na montagem de dispositivos ópticos de detecção é a merocianina de Brooker (**MB**). A **MB** é incolor em solução em sua forma protonada, porém colore a solução ao ser desprotonada. Além disso, é fluorescente, sendo a sua emissão de fluorescência diferente para as formas protonada e desprotonada. Entretanto, para potencializar a resposta da **MB** e outros sistemas relacionados, a aplicação de um suporte sólido ao invés do uso em solução, permite maior praticidade e muitas vezes sensibilidade maior para a detecção do analito desejado. O uso de filmes poliméricos constituídos de micro e nanofibras permite aumentar a superfície de resposta devido à alta área superficial e, conseqüentemente, a seletividade do sistema com a **MB** incorporada aumenta para o  $\text{CN}^-$ , em comparação com a **MB** em solução. Além disso, os filmes poliméricos podem ser reutilizados.

Neste trabalho de conclusão de curso, foram realizados estudos de imobilização química da sonda **MB** em polímeros biodegradáveis e de baixo custo, sendo estes o poli(óxido de etileno) (**PEO**), alginato de sódio (**AS**), etil hidroxietil celulose (**EHEC**), poliuretano (**PU**) e o polímero inorgânico a base de sílica e oxigênio

(redes Si-O) produzido pelo método sol-gel (xerogel, **XSB**), para a análise de  $\text{CN}^-$  em meio aquoso. Para tal, o precursor não metilado da **MB** em sua forma protonada (**MBH**) foi ancorado quimicamente no polímero **XSB**, para a obtenção dos polímeros **XSB-MBH**, o qual foi eletrofiados com as misturas **PEO/AS/XSB-MBH** e **PU/XSB-MBH**. Foi também realizado a eletrofição da mistura de **PU/EHEC/MBH** sem o ancoramento da **EHEC** com a **MBH** devido a formação de microrregiões na eletrofição de **PU** com **EHEC**. Os filmes eletrofiados foram caracterizados e comparados quanto à sua eficiência na detecção de  $\text{CN}^-$ , assim como em suas características morfológicas e de usabilidade.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. Polímeros

Os polímeros podem ser conceituados como macromoléculas, uma classe com alta massa molecular, cuja estrutura é essencialmente composta por múltiplas repetições de unidades derivadas de moléculas com massa molecular menor, os monômeros. Alguns polímeros possuem origem natural, como as proteínas, a celulose e o DNA. Esses compõem parte da estrutura dos seres vivos. Existem também os polímeros sintéticos, que são uma classe de materiais que tem sido empregada com grande sucesso. <sup>3</sup>

Os usos de materiais poliméricos são de interesse global e estão cada vez mais presentes em nosso cotidiano, sendo utilizados em materiais avançados e em diversos produtos à nossa volta. A discussão a respeito desse tipo de material tem crescido nas áreas de estudo e pesquisa, devido a sua grande versatilidade e sua alta aplicabilidade em diferentes domínios da ciência, tecnologia e indústria. <sup>4</sup>

O rápido crescimento do uso de materiais poliméricos teve grande impacto na sociedade, sendo estes produzidos em grande quantidade para suprir a demanda cada vez mais crescente. Entretanto, a aplicação de materiais que apresentam lento processo de degradação natural e geram grande quantidade de resíduos vem ocasionando impactos ambientais. Portanto, é muito importante que produtos desenvolvidos a partir de polímeros biodegradáveis, mesmo que sintéticos, sejam estudados e cada vez mais introduzidos em pesquisas e no cotidiano.

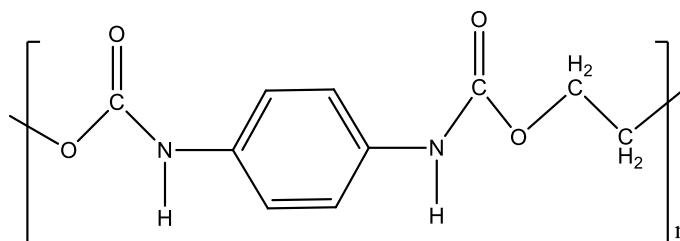
Dentro desta temática, para o desenvolvimento do presente trabalho foram escolhidos os seguintes polímeros: poliuretano (**PU**), etil hidroxietil celulose (**EHEC**), poli(óxido de etileno) (**PEO**), alginato de sódio (**AS**) e o xerogel a base de sílica (**XSB**).

O **PU (Figura 1)** é um polímero sintético de origem natural, que tem como uma das principais fontes o óleo de mamona, sendo muito utilizado nas últimas décadas devido a sua imensa versatilidade. Os materiais produzidos por esse polímero vão desde esponjas flexíveis ou rígidas, e elastômeros utilizados em pisos e interiores de automóveis, até dispositivos médicos. Devido a sua biocompatibilidade com o organismo humano, o **PU** é um grande candidato para aplicações na área de medicina.<sup>5,6</sup>

Além da sua aplicabilidade variável, o **PU** possui bom custo-benefício, durabilidade e é um produto potencial ambientalmente amigável. Ele representa uma

classe importante de polímeros termoplásticos e termofixos, pois suas propriedades mecânicas, térmicas e químicas podem ser ajustadas.<sup>6</sup>

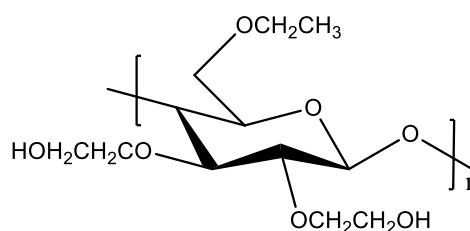
**Figura 1:** Representação estrutural do **PU**.



Fonte: Própria autora.

A **EHEC** (**Figura 2**) é um polímero derivado da celulose, sendo produzido através da substituição das hidroxilas na celulose por grupos etil e 2-hidroxiethyl. É não iônico, solúvel em água e possui propriedades interessantes, como alta retenção de água e versatilidade quanto a modificações químicas nas suas cadeias poliméricas.<sup>7</sup> Sua capacidade de formar complexos com micelas de surfactantes o torna uma alternativa para auxiliar na produção de fibras por eletrofiação.<sup>8</sup> As aplicações da **EHEC** concentram-se em indústrias de tintas, cosméticos e detergentes. É um polímero não tóxico, biodegradável e que também possui aplicações na área biomédica.<sup>9</sup>

**Figura 2:** Representação estrutural da **EHEC**.



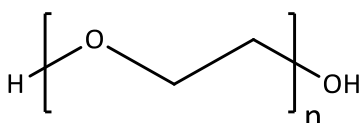
Fonte: Própria autora.

O **PEO** (**Figura 3**) é um homopolímero de baixo custo, sintetizado a partir da polimerização do monômero óxido de etileno. É um composto não iônico, termoplástico, semicristalino e biocompatível. Os grupos hidroxilas terminais presentes em suas cadeias poliméricas e os átomos de oxigênio promovem características distintas em suas propriedades, como por exemplo na sua solubilidade, pois é solúvel em meio aquoso em temperatura ambiente, mas também em solventes orgânicos.<sup>10,11</sup> Por ser biocompatível, ter baixa toxicidade e estabilidade, o **PEO** é

aplicado em formulações farmacêuticas, médicas, cosméticas e alimentícias.<sup>11</sup>

A sua cadeia linear e solubilidade em grande parte dos solventes faz com que o **PEO** seja usado com frequência na eletrofiação, como polímero carregador. Um polímero carregador é aquele que facilita ou permite o processo de eletrofiação de um polímero pouco ou não eletrofiável, como muitos polissacarídeos. Por formarem soluções com grandes tensões superficiais e alta viscosidade, os polissacarídeos como os alginatos são misturados com o **PEO** e eletrofiados. A mistura é bem favorável, pois os grupos OH e O do **PEO** fazem ligações de hidrogênio com os grupos OH e COOH presentes nos alginatos.

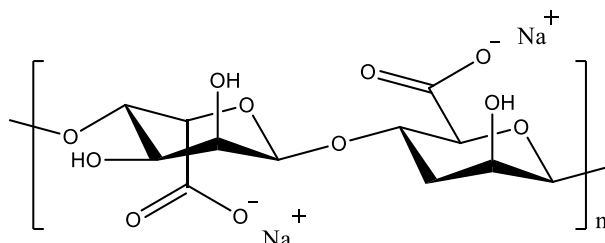
**Figura 3:** Representação estrutural do **PEO**.



Fonte: Própria autora.

Os alginatos (**Figura 4**) são polímeros aniônicos e solúveis em água, obtidos principalmente de algas marinhas marrons e algumas bactérias, sendo biocompatíveis, de baixa toxicidade e de custo relativamente baixo. Estes são polieletrólitos e são utilizados em muitas aplicações biomédicas, como na produção de próteses e carregamento de fármacos.<sup>12</sup> O alginato utilizado neste trabalho, **AS**, possui como contra-íon o cátion  $\text{Na}^+$ .

**Figura 4:** Representação estrutural do alginato de sódio (**AS**).



Fonte: Própria autora.

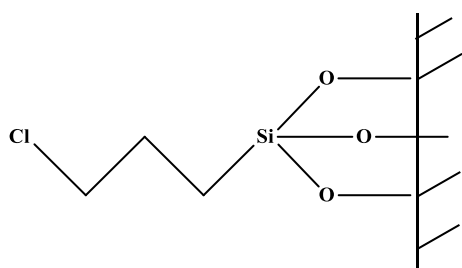
Todos os polímeros citados até aqui são polímeros orgânicos, com sua cadeia principal sendo composta principalmente por carbono e hidrogênio. Porém, os polímeros inorgânicos têm grande aplicabilidade, principalmente por permitirem



aumento da resistência térmica e mecânica quando misturados aos polímeros orgânicos.<sup>13</sup> Os polímeros inorgânicos têm sua cadeia principal composta, por exemplo, por redes de silício e alumínio, como as argilas e zeólitas.

O xerogel da **Figura 5**, a base de sílica e oxigênio (**XSB**) é um polímero inorgânico com um amplo campo de aplicação, como em catálise, liberação controlada de fármacos e bioencapsulação.<sup>14</sup> Esse material é promissor devido a sua boa biocompatibilidade e alta rigidez, sendo sintetizado pelo método sol-gel à temperatura ambiente, tornando o processo de produção simples e de baixo custo.<sup>15</sup>

**Figura 5:** Representação estrutural do xerogel (**XSB**).



Fonte: Própria autora.

## 2.2. Eletrofiação

As partículas com dimensão entre 1 e 100 nanômetros são conhecidas como nanomateriais. O uso de nanomateriais está entre os de maior interesse no mundo científico e tecnológico atualmente. Reduzir materiais para escalas nanométricas, principalmente materiais poliméricos, é promissor devido as propriedades exclusivas de materiais nessa escala de tamanho e ao grande número de suas possíveis aplicações nas mais diversas áreas, como farmacêutica, médica e de química computacional. Os nanomateriais podem resultar em aumento da reatividade e sensibilidade devido à alta área superficial.

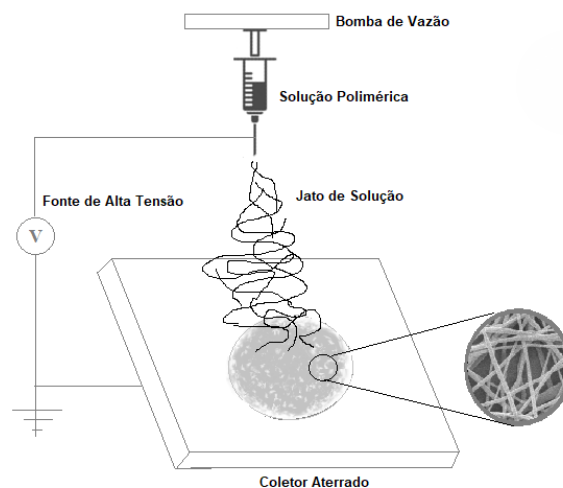
A eletrofiação é uma técnica capaz de produzir fibras diretamente de soluções poliméricas, com tamanho em micrômetros ou nanômetros, em filamentos contínuos e extremamente finos,<sup>16</sup> sendo aplicável em polímeros sintéticos ou naturais, com baixo custo e versatilidade.<sup>17</sup>

A primeira patente de uma máquina eletrofiadora foi desenvolvida em 1938 por Formhal e atualmente as configurações originais das patentes estão quase irreconhecíveis.<sup>18</sup> Configurações envolvendo diferentes injetores, coletores, câmaras de eletrofiação e todos os parâmetros relacionados às máquinas têm permitido o

desenvolvimento de materiais com características cada vez mais específicas. Basicamente, a eletrofiação faz uso de forças eletrostáticas e o processo consiste na utilização de três componentes: uma seringa contendo a solução polimérica, uma fonte de alta tensão e um coletor, como representado na **Figura 6**. Ao aplicar uma tensão elétrica sobre a solução polimérica, uma diferença de potencial entre o injetor e o coletor é criada. Em resposta, a gota na ponta do injetor da solução polimérica é deformada longitudinalmente, levando a uma conformação aproximadamente cônica, conhecida como cone de Taylor. À medida que a voltagem aplicada é aumentada, as cargas no interior da solução sofrem repulsão e um jato é expelido em forma de finos fios em direção a um coletor aterrado. <sup>8,17</sup>

Os filmes eletrofiados formados apresentam alta área superficial em comparação ao seu volume, alta porosidade e tamanho de poros pequenos. Estas características tornam a técnica vantajosa e possibilitam diversas aplicações para os materiais produzidos, como filtração seletiva de líquidos, engenharia de tecidos, sensores ou materiais de barreira para ampliação de armazenamento de energia. <sup>16</sup>

**Figura 6:** Esquema do equipamento utilizado na eletrofiação.



Fonte: Própria autora.

Além disso, com o uso de fibras, obtém-se maior sensibilidade e seletividade na presença de um determinado analito, devido ao aumento da área superficial, o que faz com que a análise seja mais rápida e eficiente. Essa propriedade possibilita a produção de materiais para a construção de dispositivos ópticos de detecção. Em aplicações biológicas e médicas, a maior área superficial e porosidade dos filmes

eletrofiados aumentam a adesão celular ou o contato de fármacos com a área de ação.<sup>16</sup>

A produção de membranas poliméricas é uma das formas de potencializar o uso de polímeros sintéticos de origem natural. Esse tipo de material vem sendo utilizado em diversas áreas de aplicação industrial desde 1960. São definidos como barreiras finas que permitem a seletividade de transporte de massa e podem ser fabricadas tanto de materiais inorgânicos como orgânicos.<sup>19</sup>

Apesar de parecer uma técnica simples, a eletrofiliação depende de diversos fatores além da tensão aplicada, como, por exemplo, da temperatura do ambiente e da umidade do ar, os quais são parâmetros difíceis de serem controlados. Parâmetros como concentração da solução, tipos de solvente, viscosidade e condutividade da solução também são fundamentais no processo de eletrofiliação.<sup>8</sup>

Além disso, a fim de se obter alta performance é preciso selecionar compostos adequados para se obter a estrutura desejada na formação da membrana polimérica, sendo muitas vezes necessário fazer modificações em sua estrutura. Com essas modificações, alguns aperfeiçoamentos podem ser encontrados, como melhor resistência química e aumento da seletividade.<sup>19</sup>

### **2.3. Dispositivos ópticos de detecção de analitos**

Os dispositivos que respondem a uma perturbação química ou física, através de uma resposta em forma de sinal que pode ser medido, são conhecidos como sensores.<sup>2</sup> Dentre estes, os sistemas que respondem a um analito através de um sinal óptico, como mudança de coloração ou na fluorescência, recebem a denominação de dispositivos ópticos de detecção.<sup>20</sup>

Esse tipo de material é utilizado como estratégia para a detecção de analitos em diferentes meios e como quimiossensores cromogênicos e fluorogênicos, os quais são definidos como moléculas ou complexos supramoleculares que possuem capacidade de sinalizar a presença de matéria ou de energia, mudando sua resposta óptica na presença do analito em análise.<sup>2</sup>

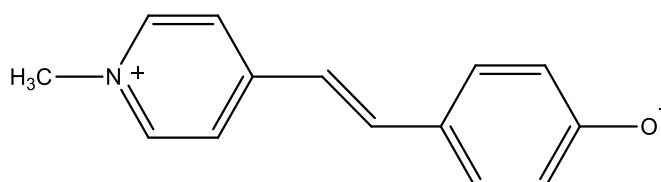
Os usos desses detectores químicos possuem devida importância, pois além de serem sensíveis e seletivos às técnicas de análise, permitem a detecção de diversos analitos em solução, possuem baixo custo.<sup>7</sup>

Os corantes merocianínicos são uma classe de moléculas orgânicas as quais possuem propriedades ópticas, como mudanças na coloração da solução ou na sua

luminescência. Essas moléculas podem absorver em diferentes comprimentos de onda, dependendo de diferentes parâmetros como a polaridade do solvente e o pH.<sup>21</sup> Um composto bastante conhecido é a merocianina de Brooker (**MB**), cuja estrutura molecular encontra-se representada na **Figura 7**. Esse corante tem sido utilizado como sonda de polaridade em diversos estudos relacionados a solvatocromismo, halocromismo e polaridade de ambientes micro-heterogêneos.<sup>2</sup>

A **MB** também é uma sonda fluorescente e possui potencial para a montagem de quimiossensores fluorogênicos para espécies aniônicas.<sup>2,22</sup>

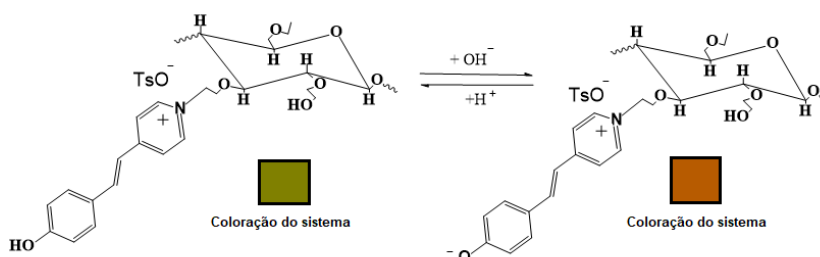
**Figura 7:** Representação estrutural da merocianina de Brooker (**MB**).



Fonte: Própria autora.

Os materiais funcionalizados com a **MB** na sua forma protonada (**MBH**) apresentam mudança na coloração ou fluorescência, devido à desprotonação da **MBH** por espécies suficientemente básicas, como demonstrado no **Esquema 1**. Estudos anteriores têm indicado a modificação de cadeias poliméricas com precursores não metilados da **MBH** para a produção de filmes, como uma alternativa promissora para detecção seletiva de  $\text{CN}^-$ . Além de aumentar a capacidade de detecção em solução aquosa, os filmes são de fácil manipulação e permitem uma resposta visual, como as fitas para medições de pH, usadas frequentemente em laboratórios.<sup>22</sup>

**Esquema 1:** Representação esquemática do mecanismo de resposta da **MB** ancorada à **EHEC**.



Fonte: Própria autora.

## 2.4. Detecção de cianeto

O ânion  $\text{CN}^-$  consiste em um átomo de carbono ligado com um átomo de nitrogênio através de uma ligação tripla, possuindo uma carga líquida negativa. Este é largamente disponível e de fácil acesso no mundo, sendo encontrado na natureza.<sup>23</sup> Várias plantas, como frutas e vegetais, contêm glicosídeos cianogênicos, que liberam  $\text{CN}^-$  por hidrólise ácida quando são ingeridos. Além disso, algumas plantas produzem  $\text{CN}^-$  naturalmente como defesa contra pestes. Porém, o  $\text{CN}^-$  também é largamente produzido por alguns ramos industriais, como metalurgia, mineração, pesticidas e produção de plásticos, trazendo problemas à saúde humana e ao meio ambiente, devido à sua alta toxicidade.<sup>1</sup>

O  $\text{CN}^-$  é uma espécie química letal para animais, sendo que o contato com pequenas quantidades pode levar à morte. Para seres humanos, a quantidade apenas de 0,5-3,5 mg/kg é letal e está fortemente interligada à forma de exposição e absorção, que pode ser via pulmonar, gastrointestinal ou pela pele.<sup>24</sup> A sua toxicidade está relacionada com a inibição da respiração celular, devido à inativação da enzima citocromo oxidase, pois o  $\text{CN}^-$  ao ser absorvido pelo corpo, forma um complexo com os íons  $\text{Fe}^{3+}$  presentes no centro ativo dessa enzima, levando à anóxia celular.<sup>1,24</sup>

Em animais que apresentam sistemas cardiovasculares, o sistema nervoso e respiratório são os primeiros afetados após o contato.<sup>1</sup>

Por essa razão, a detecção de  $\text{CN}^-$  possui importância social e ambiental. Diversos métodos oficiais para a identificação de  $\text{CN}^-$  já existem e dentre esses pode-se citar titulação, espectrometria e potenciometria com eletrodos seletivos. Porém, essas técnicas são complexas, de alto custo, e algumas delas requerem um longo tempo de análise e grande quantidade de solventes orgânicos.<sup>1</sup>

Portanto, novas técnicas vêm sendo desenvolvidas para identificação de  $\text{CN}^-$  em soluções aquosas, sendo importante que a quantidade desse analito seja monitorada e detectada com técnicas cada vez mais rápidas, simples, eficientes e sensíveis, já que este analito é letal em pequenas concentrações.<sup>24</sup>

Os métodos ópticos de análise, por exemplo, nos quais é possível identificar visualmente a presença de  $\text{CN}^-$  na solução através de mudança na coloração ou emissão de fluorescência pelo dispositivo, representam alternativas bastante eficientes de análise.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivos Gerais

Este estudo tem como objetivo geral a produção e caracterização de membranas poliméricas fluorescentes por eletrofiliação e aplicação dos sistemas obtidos para a detecção de  $\text{CN}^-$  em água.

#### 3.2. Objetivos Específicos

- modificação do xerogel (**XSB**) com precursor não metilado da **MBH**;
- eletrofiliação dos sistemas **EHEC/MBH/PU**, **XSB-MBH/PEO/AS**, **PU/XSB-MBH** e **PU/MBH**;
- comparação dos sistemas e caracterização das membranas quanto à morfologia;
- comparação das fibras quanto a sua capacidade de detecção de  $\text{CN}^-$ .

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. Materiais e Métodos

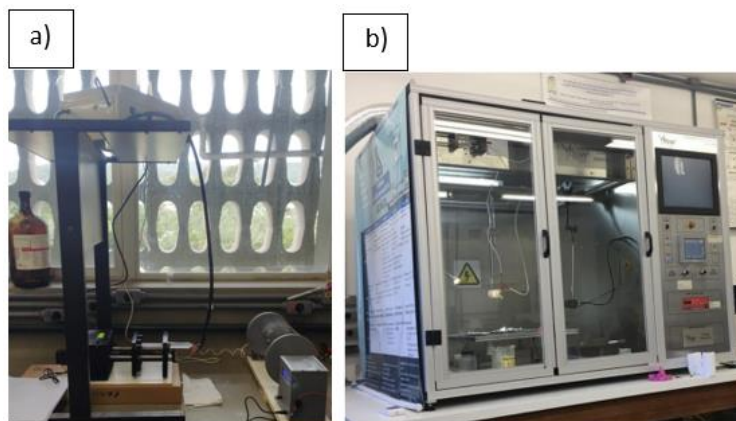
O precursor da **MBH (PMB)** foi preparado conforme a descrição feita por Koopmans e Ritter, <sup>25</sup> tendo sido utilizada para a funcionalização dos polímeros utilizados na construção do projeto. A modificação do **XSB** com o **PMB** foi realizada conforme o procedimento descrito por Dreyer. <sup>8</sup> Todos esses procedimentos foram realizados previamente nos laboratórios 205 e 305 do Departamento de Química da UFSC (DQ-UFSC). A merocianina de Brooker protonada (**MBH**) encontrava-se disponíveis no laboratório 305, tendo sido sintetizada anteriormente. <sup>26</sup>

As caracterizações de todas as membranas produzidas foram feitas utilizando-se o seguinte equipamento:

- microscópio eletrônico de varredura (MEV) - da marca Jeol, modelo JSM-6390LV - LCME, UFSC;

As eletrofições foram feitas no eletrofiador Spin Tech com coletor rotatório (**Figura 8a**) e no eletrofiador *Professional Eletrospinner*, da Yflow Sistemas y Desarrollos S. L., modelo 2.0S-500 (**Figura 8b**), disponíveis no laboratório 305 do departamento de química.

**Figura 8:** (a) Eletrofiador Spin Tech com coletor rotatório; (b) eletrofiador *Professional Eletrospinner*.



Fonte: Própria autora.

## 4.2. Estudos da MBH em solução

Os estudos realizados com a **MBH** foram feitos utilizando um espectrofotômetro UV-VIS Agilent, modelo Cary 60 UV-VIS, com o qual foi acompanhada a dependência da absorbância com a variação da concentração de **MBH** em meio aquoso e em etanol. A titulação de cianeto com **MBH** em meio aquoso foi acompanhada por espectrofotometria de UV-vis mantendo a concentração de **MBH** constante e adição progressiva do ânion cianeto (solução de KCN).

As amostras de **MBH** utilizadas nos estudos foram preparadas previamente através de uma solução estoque, feita em etanol anidro com peneira molecular (4 Å, Sigma-Aldrich). Da solução estoque foram colocadas alíquotas em balões volumétricos de 5 mL. O solvente foi evaporado e a seguir usou-se o solvente desejado para completar o volume do balão.

## 4.3. Eletrofiação das nanofibras

Após a funcionalização dos polímeros, os materiais foram misturados a fim de serem eletrofiados. Esse processo consiste na mistura dos materiais, em suas concentrações desejadas, os quais são colocados em agitação até se tornarem uma solução homogênea, após esse procedimento o material pode ser eletrofiado. As fibras eletrofiadas foram compostas de **PU+EHEC+MBH**, **XSB-MBH+PEO/AS**, **PU+XSB-MBH** e **PU+MBH**.

As eletrofiações das misturas foram feitas seguindo estudos de otimização já realizados pelo grupo.<sup>7</sup> Também foram feitos estudos do tamanho e dispersão de tamanhos das nanofibras produzidas conforme os parâmetros utilizados. Para isso, foram feitas análises das micrografias de MEV com o uso do *software* de distribuição gratuita Image J, dos quais foi possível determinar a polidispersidade dos diâmetros dos materiais através da construção de histogramas pelo *software* Origin Pro 8.5. As morfologias das fibras também foram analisadas visualmente.

Além disso, as fibras de **PU+ MBH** e **PU+XSB-MBH** foram comparadas entre si devido a presença do **XSB** em apenas uma delas. Para isso foram realizados testes de lixiviação do corante em meio de etanol, os quais foram analisados por testes visuais a luz ambiente e luz UV, como também por espectrofotometria UV-VIS.



#### 4.4. Reticulação de PEO/AS

A reticulação física do polímero **PEO/AS** foi realizada previamente em trabalhos de Dreyer.<sup>8</sup> O processo foi realizado pelo método não-solvente onde as nanofibras eletrofiadas são imersas em etanol para serem umedecidas e em seguida são colocadas em contato com solução de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ).

#### 4.5. Detecção de cianeto

Para a análise da detecção de  $\text{CN}^-$ , as fibras produzidas foram cortadas manualmente com o auxílio de uma tesoura e fixadas em laminas de vidro. Sobre as fibras, com o auxílio de uma micropipeta, foram gotejadas soluções aquosas de  $\text{CN}^-$  0,1 mol/L a fim de verificar a mudança de coloração do material produzido. Para fins de comparação, foram colocadas diversas amostras lado a lado e testado a detecção de  $\text{CN}^-$  em fibras previamente molhadas tanto com água quanto com etanol. Nas fibras compostas por **PU+XSB-MBH** foram realizados testes com  $\text{CN}^-$  em diversas concentrações, as quais variaram de  $10^{-1}$  a  $10^{-6}$  mol/L.

#### 4.6. Segurança no laboratório e tratamento de resíduos

Durante a realização dos experimentos foram utilizados equipamentos de proteção individual (jaleco, luvas e máscaras), além de vestimentas adequadas como calças e sapatos fechados. O laboratório é equipado com capelas de exaustão, que foram utilizadas no manuseio de compostos voláteis e tóxicos.

Na utilização do eletrofiador, diversos aparatos de proteção foram utilizados, a fim de evitar choque elétrico, os quais são compostos por tapete de borracha, sapatos com sola de borracha. Ao se manusear a agulha do injetor do eletrofiador foram utilizados bastões isolantes.

Os materiais que foram produzidos e utilizados são de natureza biodegradável, possuindo descarte comum. As soluções ácidas e básicas usadas foram neutralizadas previamente ao descarte. O solvente que foi empregado na maior parte do trabalho é a água. Outros solventes, como o DMF, que necessitam de um tratamento especial, foram descartados em frascos adequados para posterior tratamento pelo programa de tratamento de resíduos da UFSC.

Os resíduos de  $\text{CN}^-$  foram destruídos imediatamente após cada experimento pela adição, às soluções contendo o ânion, de uma solução de NaOH 10% seguido da adição de alvejante doméstico.<sup>27</sup>

Devido à pandemia de Covid-19, normas de segurança foram tomadas, como a utilização de máscaras, distanciamento social, ambientes arejados, utilização de álcool 70° para a higienização de superfícies e número mínimo de integrantes frequentando o laboratório. As disposições apresentadas no guia de biossegurança da UFSC <sup>28</sup> foram todas seguidas rigorosamente.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Preparação dos materiais

#### 5.1.1. Sistema de polímeros

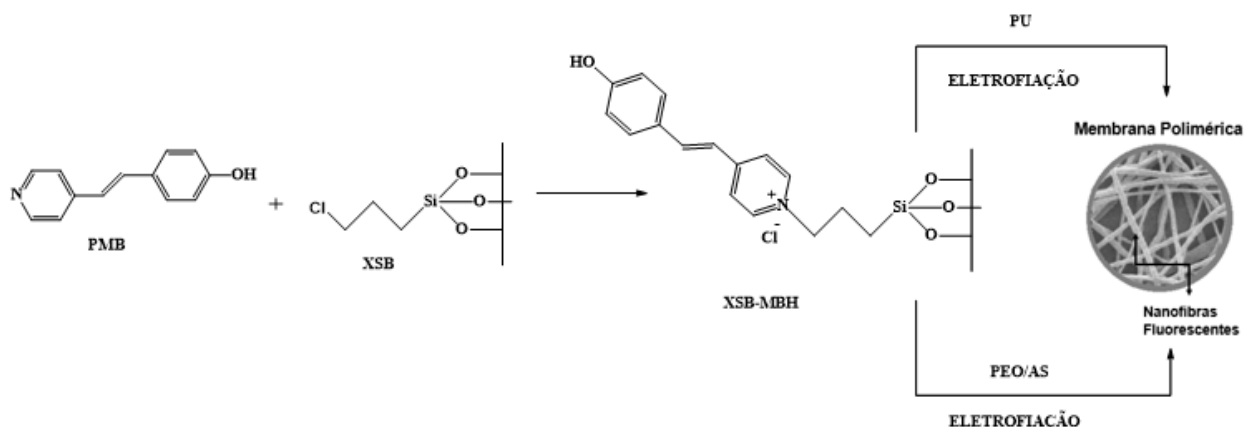
Ao planejar o sistema de combinações de polímeros tendo como estratégia criar nanofibras poliméricas com maior eficiência, foram consideradas as misturas de certos polímeros entre si. Nesse aspecto, teve-se em mente não apenas as suas propriedades individuais específicas, mas também dos materiais formados após todos os processos de funcionalização e eletrofição. Assim, as nanofibras devem ser hidrofílicas, a fim de que as cadeiras poliméricas não se contraíam ao entrarem em contato com o meio aquoso, o qual será o meio de detecção das amostras de CN<sup>-</sup> estudadas. Porém, o material formado não deve ser hidrossolúvel, pois caso seja, as fibras irão se dissolver durante as análises, desfuncionalizando o sistema construído.

Desta maneira, é possível afirmar que as vertentes estudadas consideraram a mistura de polímeros hidrofílicos e hidrofóbicos. A **EHEC** é um polímero hidrofílico, por essa razão foi eletrofiada com o **PU**, que é hidrofóbico. Além disso, o **PU** utilizado é termoplástico, o que ajuda na eletrofição da **EHEC**, a qual é um polímero rígido. Já o **XSB** é um polímero hidrofóbico, por isso foi eletrofiado com a blenda **PEO/AS**, que é hidrofílica. O xerogel também deve trazer certa rigidez para a blenda **PEO/AS**, que é muito maleável. No decorrer da pesquisa, outras combinações de polímeros foram testadas a fim de obter melhores resultados, como o sistema **PU + XSB-MBH**.

Na funcionalização com a **MBH**, os polímeros escolhidos foram a **EHEC** e o **XSB**, pois as reações de funcionalização com esses grupos são mais fáceis, além de esses polímeros serem acessíveis e de baixo custo. Porém no decorrer do trabalho, percebeu-se que o sistema **PU+EHEC** não alcançavam bons resultados, portanto, a funcionalização da **EHEC** com **MBH** não foi realizada devido a alta demanda de tempo requerida. Há perspectivas futuras de melhorar a formação das membranas, sendo assim mais eficiente realizar a modificação da **EHEC** com **MBH**.

O **Esquema 2** sumariza o processo de funcionalização do **XSB** e a seguir da eletrofição dos materiais resultantes, os quais foram obtidos.

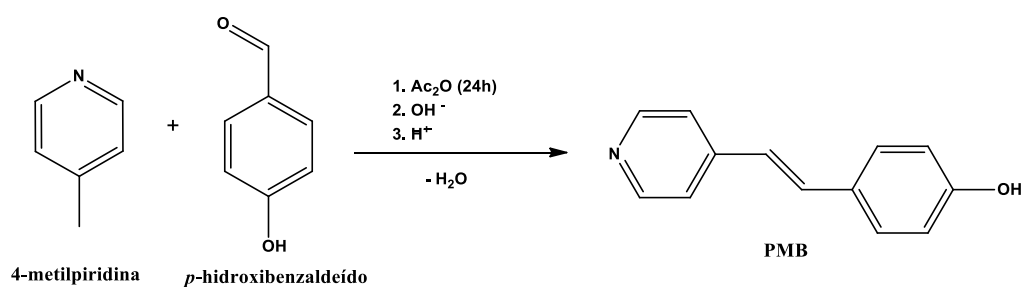
**Esquema 2:** Representação esquemática da funcionalização com o precursor da **MB** protonada (**PMB**) no xerogel (**XSB**) e posterior eletrofiliação com os sistemas **PU** e **PEO/AS** formando membranas constituídas de nanofibras fluorescentes.



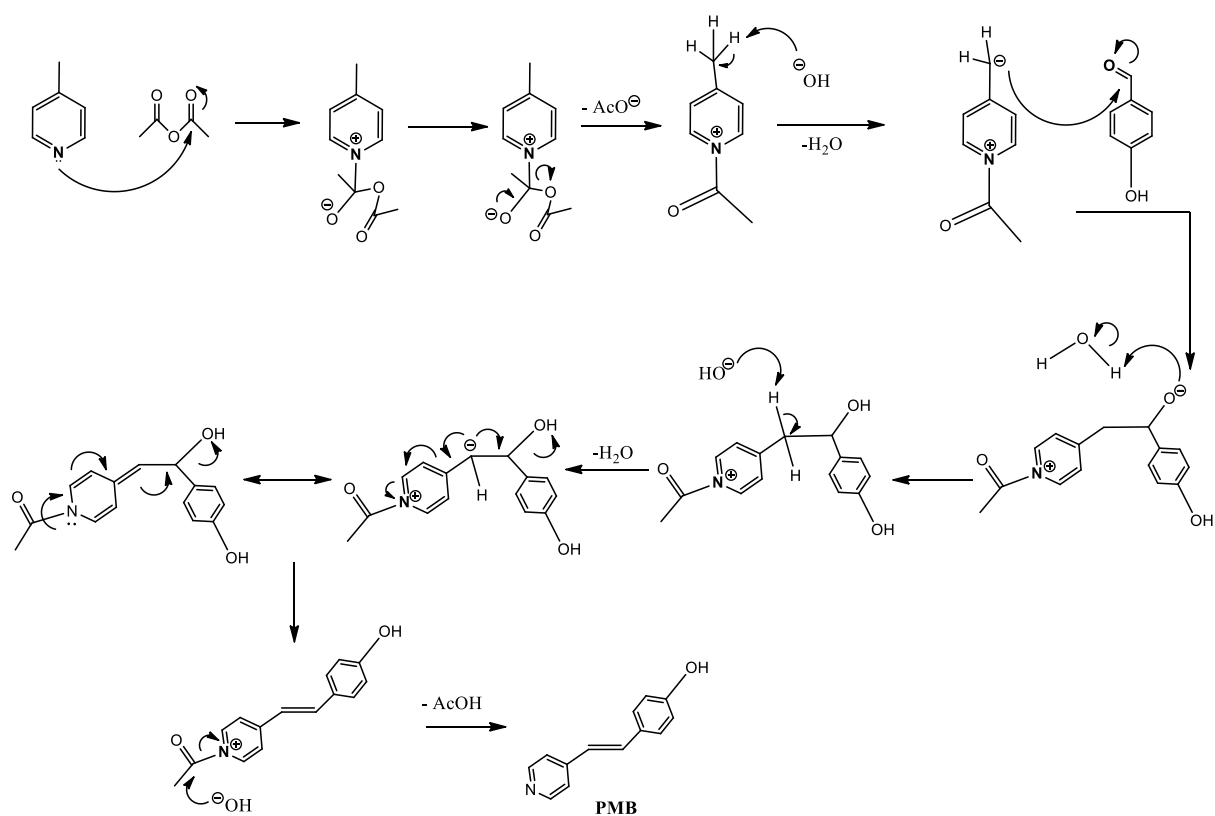
Fonte: Própria autora.

### 5.1.2. Síntese do precursor da merocianina de Brooker protonada

A síntese prévia do precursor da **MB** protonada (**PMB**, **Esquema 3**) envolveu a condensação da 4-metilpiridina com *p*-hidroxibenzaldeído em um processo que envolve três etapas, a primeira sendo um refluxo da 4-metilpiridina com *p*-hidroxibenzaldeído em anidrido acético por 24 h. A segunda etapa envolveu um refluxo com uma solução alcoólica de  $\text{KOH}$   $0,75 \text{ mol L}^{-1}$  e finalmente ácido acético foi adicionado, levando à precipitação do produto, um sólido com coloração amarelo-clara.<sup>26</sup> Uma proposta para o mecanismo da síntese do **PMB** está apresentada na **Figura 9**. Propõe-se que inicialmente a 4-metilpiridina seja acetilada pelo anidrido acético com a geração de um intermediário do tipo acetilpiridínio. A acetilação torna os hidrogênios da metila do intermediário apreciavelmente ácidos, sendo mais facilmente desprotonados pelo hidróxido, com a geração do carbânion correspondente. A seguir, ocorre o ataque nucleofílico do carbânion à carbonila do 4-hidroxibenzaldeído, com a formação da ligação C-C. Propõe-se que, a seguir, a formação da ligação dupla C=C do estilbeno seja formada via mecanismo do tipo  $\text{E}_{1\text{cB}}$  (eliminação unimolecular por base conjugada). Finalmente, a desacetilação ocorre em meio básico, com a formação do **PMB**.

**Esquema 3: Síntese do precursor PMB.**

Fonte: Própria autora. Adaptado Koopmans et al, 2017. <sup>25</sup>

**Figura 9: Mecanismo da síntese do PMB.**

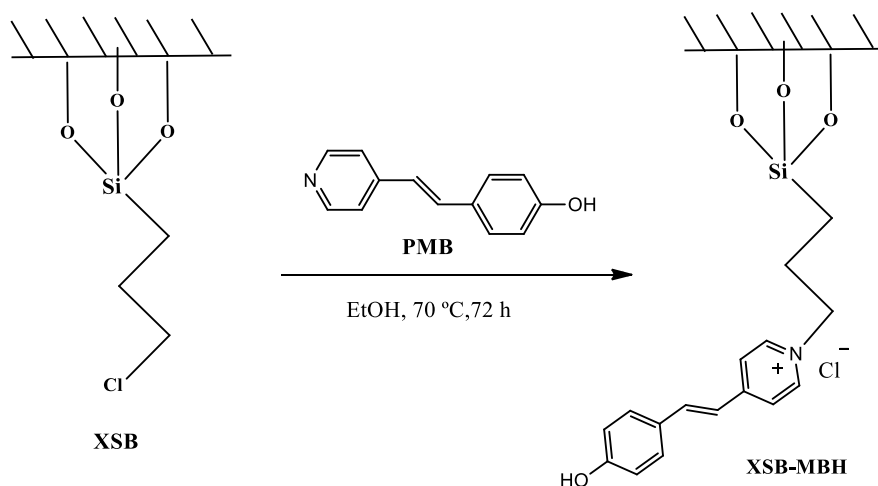
Fonte: Própria autora.

### 5.1.3. Funcionalização do XSB

O **Esquema 4** demonstra como foi realizado a modificação do **XSB** com o **PMB**. No processo foram dissolvidos 0,2 g (1 mmol) do precursor em 15 mL de etanol seco. A solução foi refluxada por 2 h a 75 °C. Após esse período, 2 g de xerogel foram adicionados à mistura, que foi mantida em agitação durante 3 dias a uma temperatura

de 70 °C. Finalmente, após este período, o xerogel foi filtrado com funil de Büchner, lavado com etanol e seco em estufa a 100 °C por 12 h. Todo esse procedimento foi realizado previamente. O xerogel funcionalizado obtido na etapa anterior foi disperso em soluções de **PEO/AS**, relação m/m de 4 e 1,5% respectivamente, as quais ficaram em agitação até estarem homogêneas e serem eletrofiadas.

**Esquema 4: Funcionalização do XSB.**



Fonte: Própria autora.

## 5.2. Estudos da merocianina de Brooker protonada (MBH) e desprotonada (MB) em solução

Diversos estudos foram realizados utilizando a **MBH**, os quais foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho, com o intuito de reproduzir e analisar certos resultados já apresentados na literatura <sup>29</sup> e obter conhecimentos a respeito deste composto.

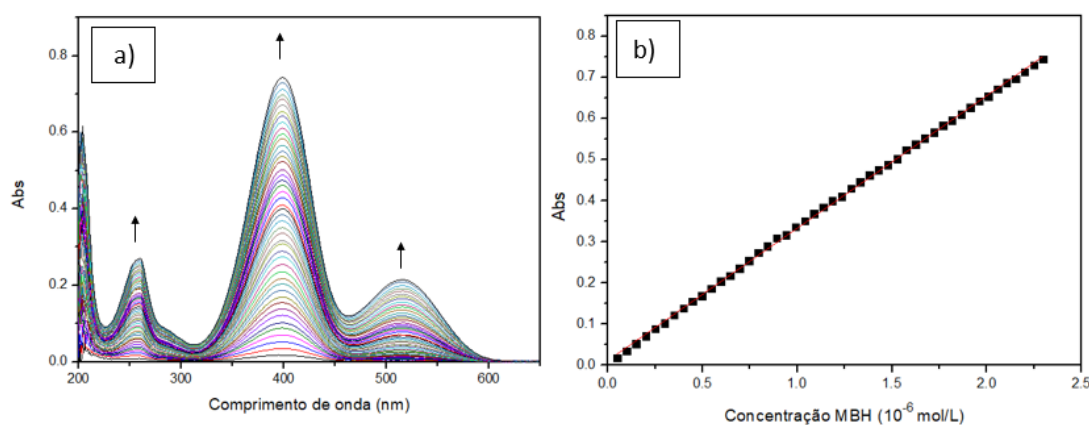
Com análises de espectrofotometria no UV-vis, foi possível observar o comportamento do composto em suas formas protonada e desprotonada, conforme a variação da sua concentração em etanol e em água, por meio da análise das bandas de absorção de UV-vis na ausência e presença de  $\text{CN}^-$ . Foi também analisado o comportamento da **MB** dependendo do tipo de solvente em que se encontrava.

### 5.2.1. Estudo da variação da concentração de MBH em etanol como solvente

Inicialmente, foi realizada a análise da **MBH** em etanol, e variando-se a sua concentração no meio de  $5 \times 10^{-7}$  a  $2,3 \times 10^{-5}$  mol/L, à temperatura de 25 °C. A **Figura**

**10a** mostra os espectros de UV-vis para a **MBH** em diferentes concentrações. Percebe-se que, dentro da faixa de 200 a 600 nm, há o aumento da intensidade de absorção conforme a concentração da **MBH** cresce. Nos espectros da **Figura 10a** há a ocorrência de três bandas, sendo a mais intensa delas em torno de 400 nm, banda característica da **MBH**. Observa-se a ocorrência de uma banda com máximo em 520 nm, que é atribuída à parte do corante que está na sua forma desprotonada (**MB**). Isso significa que em etanol ocorre um equilíbrio com uma parte significativa do composto na forma protonada e uma pequena parte na forma desprotonada. A desprotonação da **MBH** poderia ter sido evitada com a utilização de um pouco de ácido durante o procedimento.

**Figura 10:** a) Espectros de UV-vis para diferentes concentrações de **MBH** ( $5 \times 10^{-7}$  a  $2,3 \times 10^{-5}$  mol/L) em etanol como solvente. b) Gráfico das absorvâncias a 400 nm vs concentração de **MBH** em etanol, a 25 °C.



Fonte: Própria autora.

A partir dos gráficos apresentados acima foi possível determinar o valor do comprimento de onda máximo ( $\lambda_{\max}$ ) para a banda de absorção do **MBH** em etanol e com o gráfico plotado na **Figura 10b** a partir das máximas absorvâncias obtidas em 400 nm, demonstra-se que a área de trabalho utilizada para este solvente é linear, comprovando que não há a ocorrência de agregação de moléculas na faixa de concentrações sob investigação.

Da **Figura 10a**, obtém-se o valor do  $\lambda_{\max}$  em 400 nm, mesmo valor encontrado na literatura, de 400 nm, para a **MBH**.<sup>29</sup> Os dados da **Figura 10b** foram ajustados à equação da reta, obtendo-se Absorbância =  $32222,48 c(\text{MBH}) + 0,01127$ , sendo  $r^2 = 0,99948$ . Porém, o valor encontrado do coeficiente de absorção molar para o **MBH**

( $\epsilon_{\max} = 3,22 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) não pode ser considerado exato, já que pelo espectro percebeu-se a presença de **MB** na amostra utilizada.

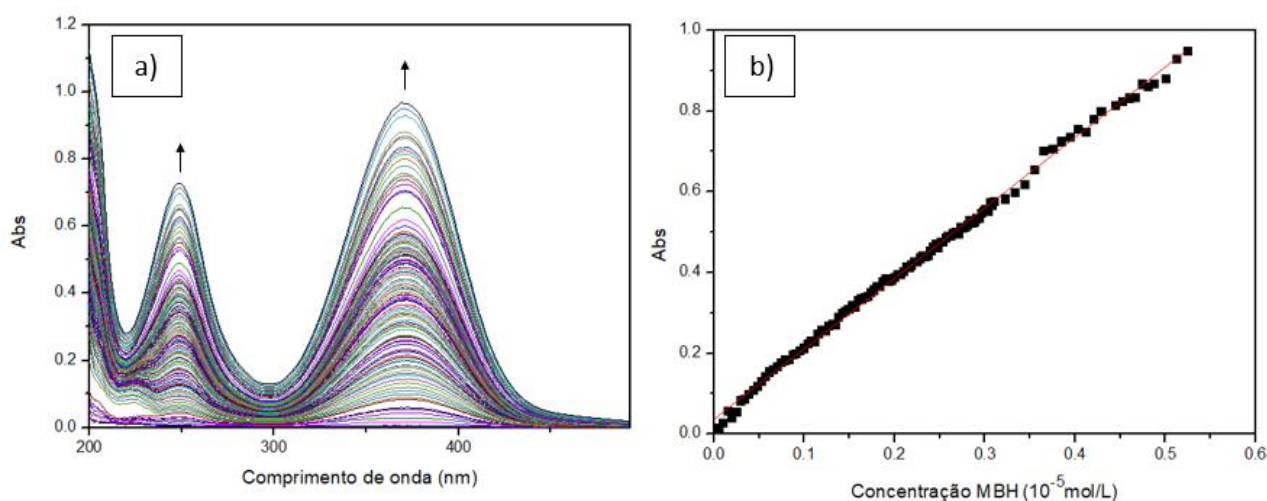
### 5.2.2. Estudo da variação da concentração de MBH em água como solvente

A **Figura 11a** apresenta os espectros de absorção obtidos para a **MBH** em meio aquoso em diferentes concentrações, variando de  $5 \times 10^{-8}$  a  $5,3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ .

Os espectros obtidos mostram que entre 200 e 400 nm, conforme a concentração de **MBH** aumenta, há o crescimento nos valores das absorbâncias. O valor de  $\lambda_{\max}$  obtido para a banda de menor energia foi de 370 nm, valor concordante ao da literatura, de 371 nm.<sup>29</sup>

A **Figura 11b** mostra um gráfico das absorbâncias em 370 nm como uma função da concentração de **MBH**. Os dados mostram linearidade na faixa de concentrações estudada, fornecendo a partir do ajuste linear efetuado,  $\text{Abs} = 17450 c (\text{MBH}) + 0,0368$  com  $r^2 = 0,99714$ . O resultado obtido permite estimar o valor de ( $\epsilon_{\max} = 1,745 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) e confirma novamente a não agregação do corante nas concentrações estudadas, neste caso em meio aquoso.

**Figura 11:** a) Espectros de UV-vis do **MBH** ( $5 \times 10^{-8}$  a  $5,3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) em água como solvente. b) Gráfico de Abs máxima (370 nm) vs concentração de **MBH**, a 25 °C.



Fonte: Própria Autora.

Comparando-se os espectros em água e etanol, percebe-se que há um deslocamento hipsocrômico para a banda ao se aumentar a polaridade do meio de

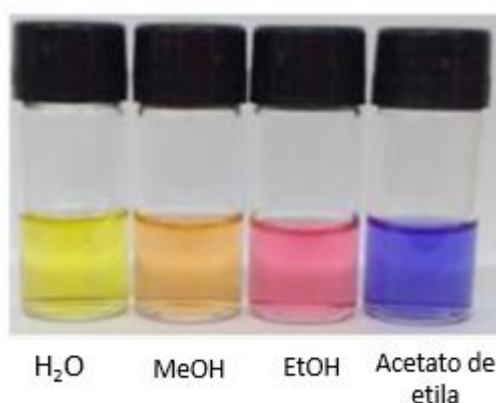


etanol para a água, ocorrendo um aumento no valor de  $\lambda_{\max}$  devido à diminuição da polaridade do meio. Ao mesmo tempo, o solvente mais polar leva a uma diminuição no valor de  $\epsilon_{\max}$ . Os dados sugerem que a água solvata especificamente muito fortemente por ligações de hidrogênio a hidroxila do composto e leva à diminuição da probabilidade de ocorrência da transição eletrônica.

### 5.2.3. Estudo da interação da MB com diferentes solventes

A desprotonação da **MBH** pelo uso de base ao meio em que ela se encontra leva à geração do corante **MB**. Pelo fato de a **MB** ser um corante solvatocrômico, ou seja, sua coloração varia conforme o solvente em que está dissolvido, é importante ter conhecimentos em relação ao seu comportamento em diferentes meios. Se o solvente utilizado e, conseqüentemente, a polaridade do meio for alterada, a coloração também mudará, devido a mudança na forma de absorção de luz na região do visível.<sup>30</sup> A **Figura 12** mostra o estudo realizado previamente por Nandi et al.,<sup>31</sup> no qual é possível visualizar a mudança de coloração da **MB** nos diferentes solventes, como a água, metanol, etanol e acetato de etila.

**Figura 12:** Soluções de **MB** em diferentes solventes.



Fonte: Própria Autora. Adaptado de Nandi et al., 2017.

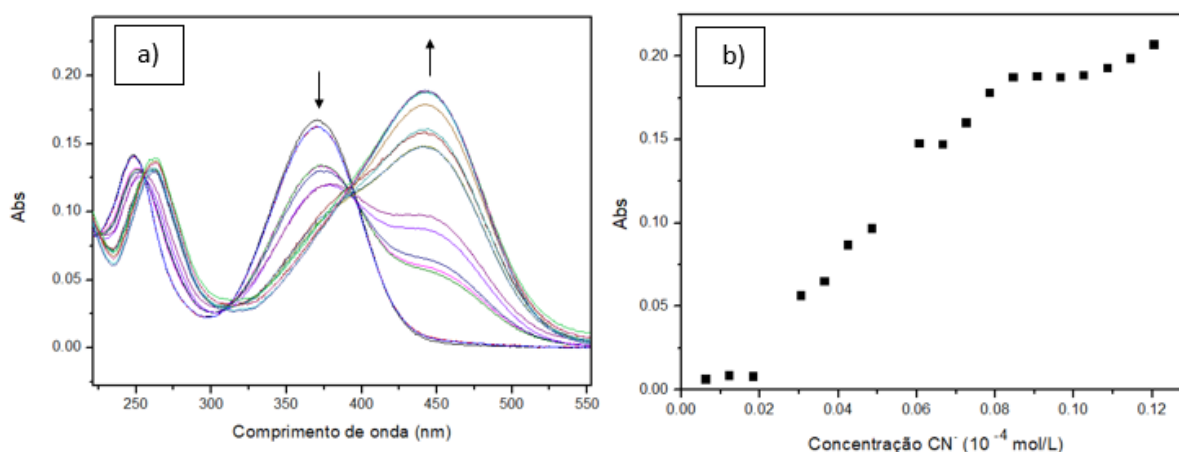
A **MB** em meio aquoso, por ser o solvente mais polar, adquire uma coloração amarelada. Conforme a polaridade do meio vai diminuindo, percebe-se que as cores das soluções vão mudando. Em metanol e etanol, por serem solventes menos polares que a água, a coloração da solução passa para alaranjado e rosa, respectivamente. Já na solução de acetato de etila, por ser um solvente muito pouco polar em

comparação com os outros solventes apresentados, a mudança de coloração é mais brusca, tornando-se azul.

#### 5.2.4. Titulação de MBH com $\text{CN}^-$

Por fim, uma titulação espectrofotométrica foi realizada para analisar a interação de **MBH** com diferentes concentrações de soluções de  $\text{CN}^-$  em meio aquoso.

**Figura 13:** (a) Espectros de UV-vis da titulação de **MBH** ( $10^{-5}$  mol/L) em solução aquosa com concentrações crescentes de KCN, à temperatura de 25 °C. (b) Gráfico dos valores de Abs (443 nm) vs concentração de  $\text{CN}^-$ .



Fonte: Própria autora.

Na **Figura 13a** é possível notar o aparecimento do ponto isobéptico, no qual os valores de comprimento de onda e absorvância de todas as amostras coincidem. A presença do ponto isobéptico acontece quando o coeficiente de absorção molar ( $\epsilon_{\text{max}}$ ) de ambas as espécies na solução são iguais, sendo este um ponto de equilíbrio entre as duas espécies. O  $\lambda_{\text{max}}$  máximo encontrado foi de 443 nm, portanto ocorre um aumento no valor máximo de comprimento de onda se comparado ao comportamento da **MBH** apenas em água, 376 nm, o que é justificado pela presença de  $\text{CN}^-$  na solução, o qual causa mudança no espectro da **MBH**, devido à desprotonação do corante na presença de uma espécie básica na solução.

Portanto, pode-se dizer que no espectro de titulação da **MBH** com o  $\text{CN}^-$ , é possível visualizar as bandas de absorção antes e depois da desprotonação da **MBH**, ou seja, a região do espectro à esquerda do ponto isobéptico representa a banda da

**MBH**, com o  $\lambda_{\max}$  menor. Já a banda que aparece à direita do ponto isobéptico corresponde à **MB**. Conforme a concentração de  $\text{CN}^-$  aumenta, intensidade da banda à esquerda vai diminuindo, enquanto a da direita aumenta, como representado pela **Figura 13a**. A desprotonação da **MBH** aumenta a disponibilidade eletrônica do grupo fenólico doador para a parte aceptor da molécula, aumentando assim o comprimento de onda máximo obtido no espectro, já que as transições de banda se tornam menos energéticas. Na **Figura 13b** também é possível visualizar o aumento do comprimento de onda conforme a concentração de  $\text{CN}^-$  aumenta.

### 5.3. Eletrofiação do sistema PU/EHEC + MBH

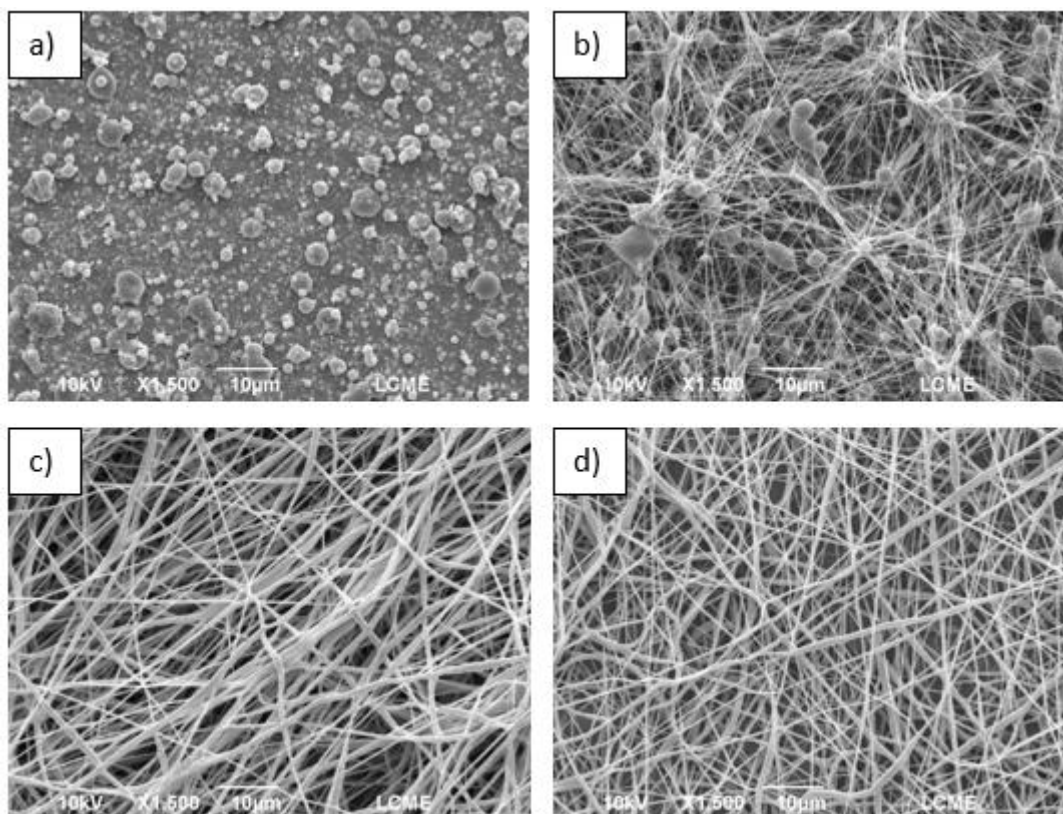
#### 5.3.1. Análise do parâmetro concentração de PU

A eletrofiação do **PU** foi realizada no primeiro momento apenas variando a composição do polímero, a fim de estudar a otimização das fibras segundo este parâmetro.

A concentração dos polímeros é um parâmetro essencial na eletrofiação. As membranas de **PU** em DMF diferem em relação ao tamanho e distribuição das fibras formadas conforme a concentração do polímero aumenta. De acordo com Costa et al.,<sup>18</sup> para se obter fibras mais uniformes e sem contos, é necessário atingir um grau de emaranhamento mínimo das cadeias em solução polimérica, que corresponde a um valor mínimo de concentração.

A concentração da solução polimérica está diretamente relacionada com a viscosidade da solução. Quanto maior a concentração, maior será a viscosidade e conseqüentemente há uma tendência no aumento do diâmetro das fibras.<sup>32</sup> Caso a solução seja muito diluída, o grau de emaranhamento das cadeias será muito pequeno e estas acabam se contraindo devido à baixa interação e formando contos. A **Figura 14** compara diferentes amostras com variações na concentração do **PU** e é possível visualizar o efeito desta na formação das fibras.

**Figura 14:** Micrografias de varredura para as concentrações de **PU** em DMF iguais a (a) 5, (b) 12, (c) 19 e (d) 24,4% (m/m).

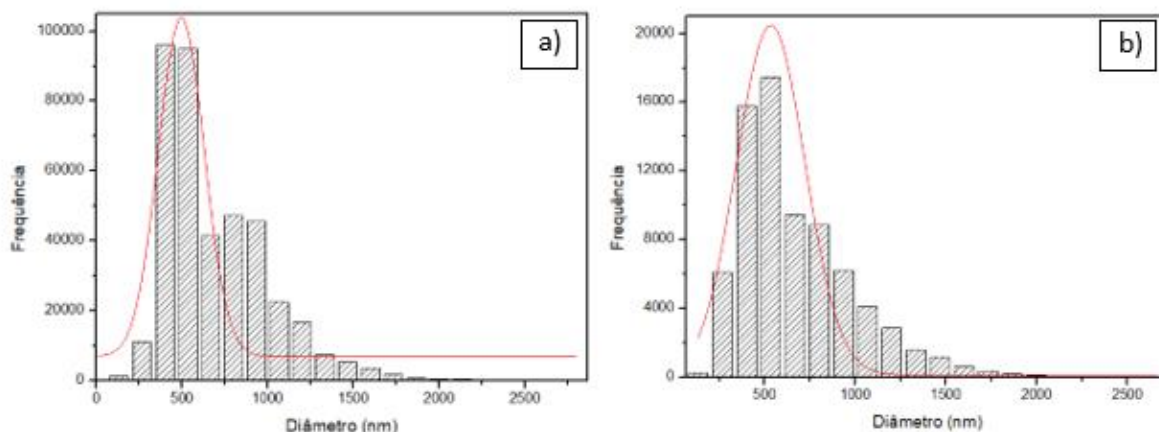


Fonte: Própria autora.

Analisando a **Figura 14**, percebe-se que nas micrografias a) e b) há a formação de contas. Já nas imagens c) e d), obteve-se a formação de fibras similares, sem a formação de partículas esféricas, apenas com pequenas variações nos seus diâmetros.

As **Figuras 15a** e **15b** mostram a análise mais aprofundada das diferenças entre as fibras de **PU** com as concentrações 19 e 24,4%. Percebe-se que a amostra de **PU** com concentração de 19% possui a curva gaussiana mais fina. Desta maneira, pode-se afirmar que a polidispersidade e o tamanho dos diâmetros das fibras formadas são menores, como seria de se esperar de soluções com menores concentrações do polímero. Portanto, encontrou-se o valor ótimo de concentração para a formação das membranas, apresentando boa homogeneidade, com 19% de **PU**.

**Figura 15:** Histogramas obtidos da análise das micrografias para as fibras obtidas a partir das soluções contendo **PU** em DMF com concentração de (a) 19 e (b) 24,4% (m/m).



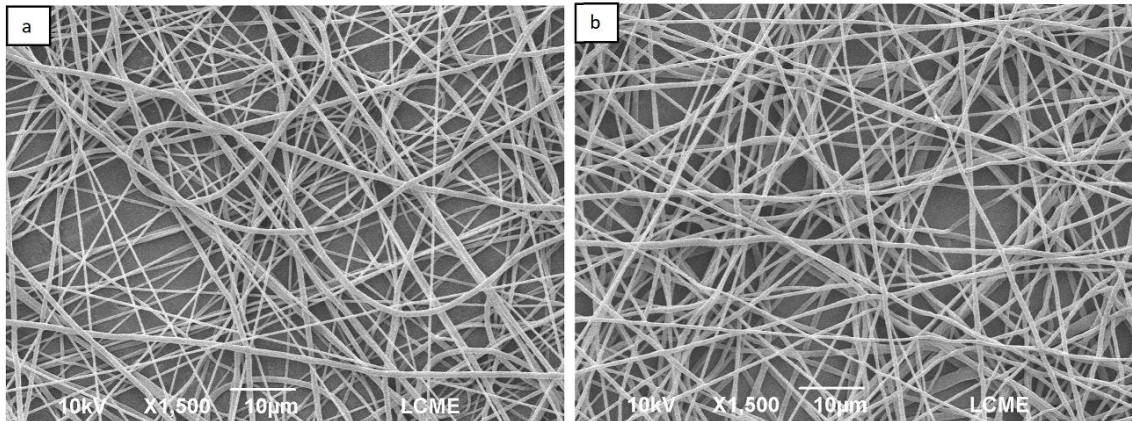
Fonte: Própria autora.

### 5.3.2. Parâmetro da composição da solução

As nanofibras produzidas foram eletrofiadas em uma solução composta por DMF como solvente e em outra com uma mistura em uma proporção (m/m) de 95% de DMF para 5% de acetona. A **Figura 16** apresenta os resultados encontrados.

A mistura de acetona na solução de DMF auxilia na evaporação do solvente pois as forças de atração intermoleculares entre as moléculas de acetona são mais fracas do que as de DMF. As moléculas de acetona possuem interações fracas do tipo dipolo-dipolo e atração de London,<sup>33</sup> enquanto as de DMF realizam interações mais fortes, o que se reflete em uma pressão de vapor menor em comparação com a acetona.<sup>34</sup> Por essa razão, a pressão de vapor da mistura de solventes torna-se maior do que apenas no DMF puro, aumentando a taxa de evaporação durante a formação das fibras.

**Figura 16:** Micrografias de varredura para as fibras obtidas a partir das amostras de **PU** 24% (m/m) em (a) 95% DMF com 5% acetona (m/m) e (b) em DMF.

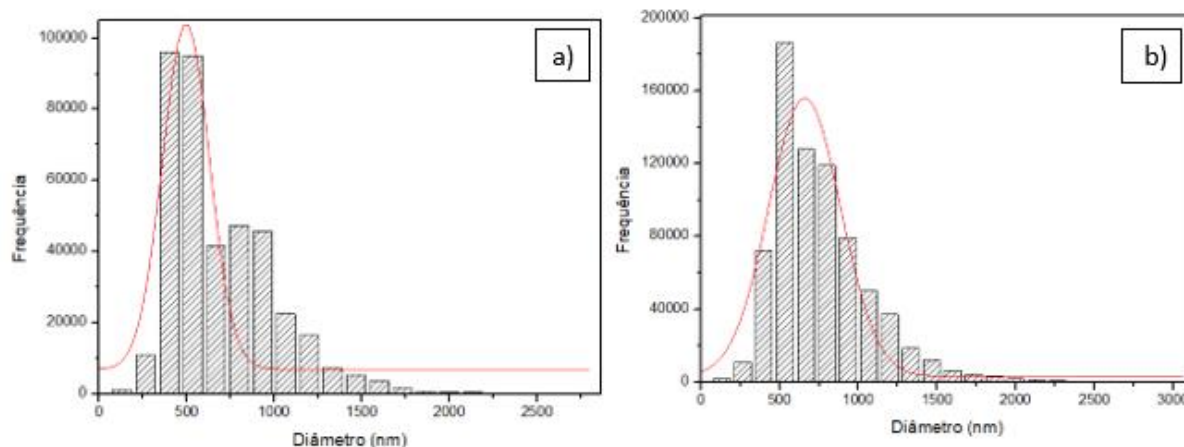


Fonte: Própria autora.

De acordo com Liu et al., a separação de fases polímero-solvente devido a evaporação do solvente é um dos maiores fatores que influenciam na morfologia das fibras durante a eletrofição, o que pode ser otimizado controlando o processo de evaporação.<sup>32</sup> No processo de evaporação do solvente, ao passo que a acetona evapora mais rapidamente devido a sua maior taxa de evaporação, essa arrasta junto as moléculas de DMF, permitindo que as fibras cheguem mais secas ao coletor e evitando a fusão entre elas.<sup>8</sup>

Para a membrana de **PU** eletrofiada em solução de DMF com acetona (**Figura 17a**) as dispersões do diâmetro das fibras foram menores do que para o mesmo polímero eletrofiado em solução apenas de DMF (**Figura 17b**). Assim, os valores encontrados nas análises em solução com acetona são mais uniformes e com diâmetros menores, o que torna melhor a membrana produzida. Isso comprova que a presença da acetona na mistura de solventes possui importância na otimização das fibras.

**Figura 17:** Histogramas obtidos da análise das micrografias para as fibras obtidas a partir de **PU** a) em DMF 95% e acetona 5% (m/m) e b) em DMF.



Fonte: Própria autora.

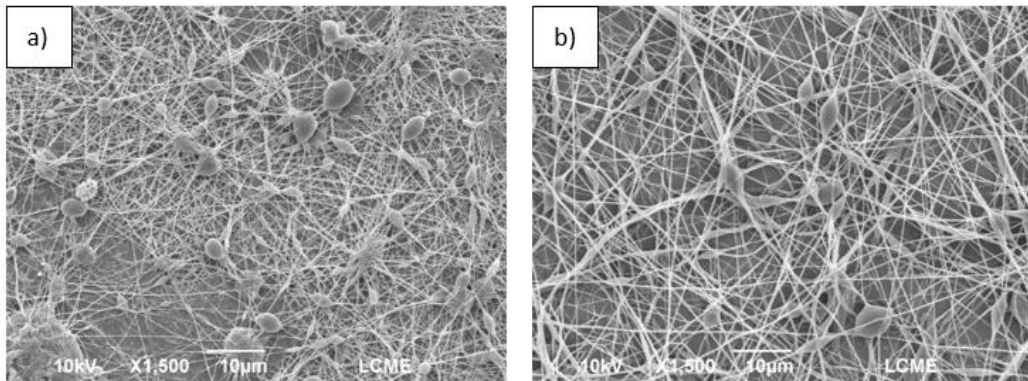
Em contrapartida, as propriedades elétricas do DMF são muito melhores do que as da acetona. Além da pressão de vapor, outros parâmetros da solução influenciam diretamente na morfologia das fibras e um deles é a condutividade elétrica. O maior caráter dielétrico do sistema faz com que, durante a aplicação do campo elétrico externo no processo de eletrofiação as cargas se orientem, permitindo maior alongamento das gotas e resultando em segmentos menos espessos, mais homogêneos e com menor diâmetro.<sup>18</sup> Porém, como se trata de uma mistura de solventes, com a quantidade de acetona sendo muito pequena comparada à quantidade de DMF, esta não irá influenciar de maneira significativa nas propriedades elétricas da solução, sendo o parâmetro pressão de vapor mais significativo no estudo dos resultados.

### 5.3.3. Eletrofiação com PU com EHEC

Para se obter fibras com parâmetros mais próximos aos desejados, é possível utilizar misturas de polímeros para moldar as membranas.

A eletrofiação da mistura de **PU** com **EHEC** depende de vários fatores, como a concentração relativa entre os dois polímeros e a voltagem utilizada nesse processo durante a formação das fibras.

**Figura 18:** Micrografias de varredura para as fibras obtidas a 11 kV a partir das amostras em solvente DMF (a) **PU** 5% (m/m) + **EHEC** 5% (m/m) e (b) **PU** 12% (m/m) + **EHEC** 3% (m/m).



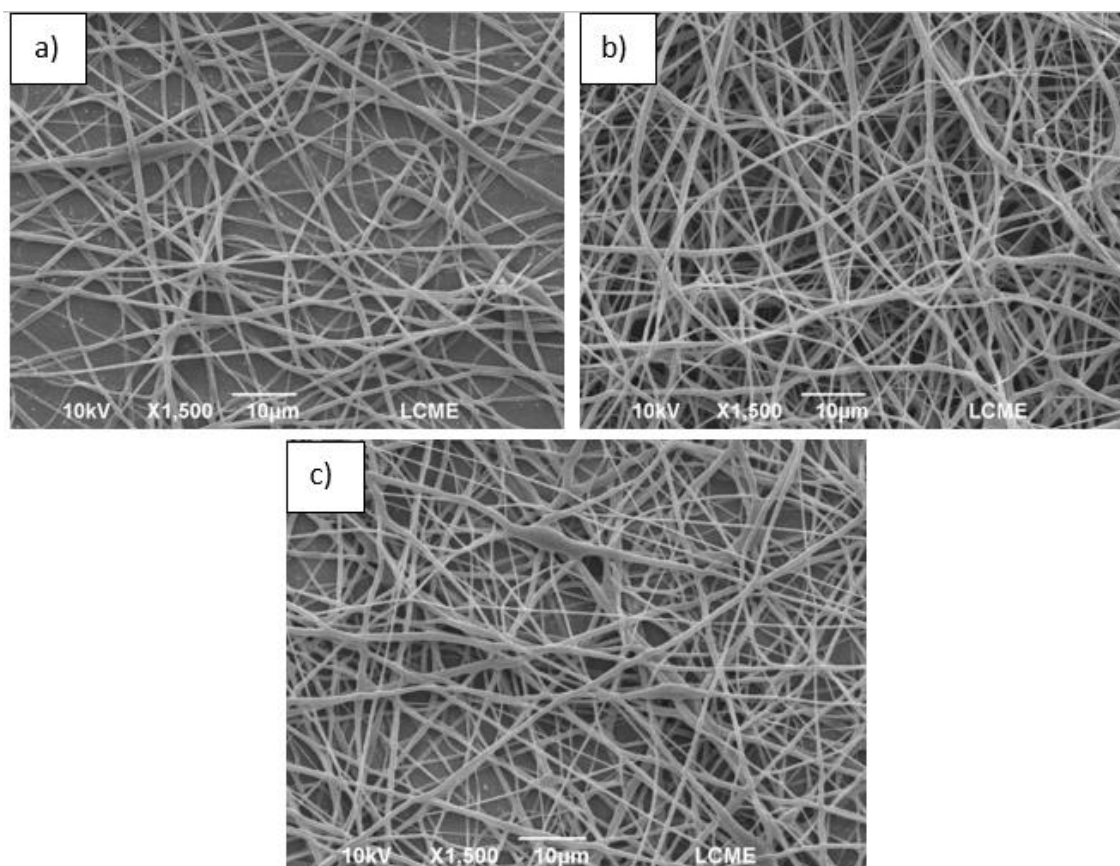
Fonte: Própria autora.

Na **Figura 18** estão apresentados os resultados da eletrofiação do **PU** com a **EHEC** variando a sua concentração. Em ambas as micrografias percebe-se que o processo de formação das fibras não foi efetivo pela presença de diversas contas. Quando a concentração dos polímeros é a mesma, a presença de contas ocorre de uma maneira ainda mais acentuada. Esse fenômeno acontece devido a diferença de solubilidade dos materiais utilizados. O **PU** é um polímero hidrofóbico, enquanto a **EHEC** é um polímero hidrofílico. Além disso, ambos os polímeros são volumosos, causando estereoidimpedimento e impossibilitando que as cadeias se emaranhem com eficiência a fim de formar um jato homogêneo na eletrofiação, resultando na má formação das fibras.

A **Figura 19** mostra a influência da tensão na formação das membranas poliméricas. As voltagens foram variadas entre 8, 11 e 15 kV para **PU + EHEC** com a concentração otimizada de **PU** de 19%.



**Figura 19:** Micrografias de varredura para as fibras obtidas a partir das amostras de (a) **PU** 19% + **EHEC** 2% (m/m) em DMF (8 kV); (b) **PU** 19% + **EHEC** 2% (m/m) em DMF (11 kV) e (c) **PU** 19% (m/m) + **EHEC** 2% (m/m) em DMF (15 kV).



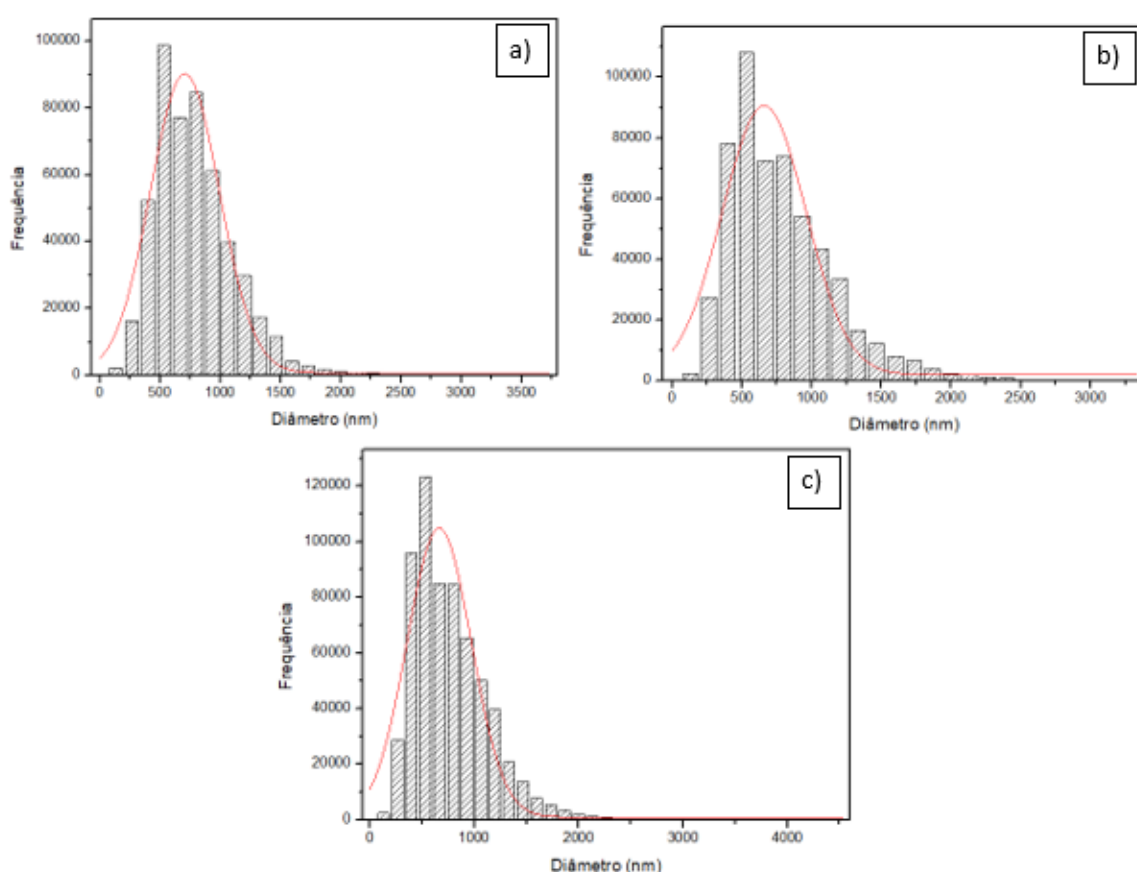
Fonte: Própria autora.

A voltagem aplicada na formação das nanofibras está diretamente relacionada com a formação do cone de Taylor no processo de eletrospinning. A voltagem deve ser alta o suficiente para que as forças eletrostáticas superem a tensão superficial da gota formada pela solução polimérica. Somente a partir dessa voltagem, o processo de spinning irá iniciar.<sup>18</sup> A **EHEC**, por ser um polissacarídeo, é um polímero altamente viscoso, o que dificulta a sua eletrospinning, portanto é necessárias voltagens mais altas para que o processo ocorra. Entretanto, voltagens muito altas podem trazer instabilidade ao formato das fibras coletadas.<sup>7</sup>

Pelas características descritas anteriormente da **EHEC**, esperava-se que o aumento na voltagem aplicada otimizasse as nanofibras, diminuindo o seu diâmetro. No entanto, a **Figura 20** mostra um resultado diferente do esperado. A curva da

gaussiana obtida da eletrofiação dos polímeros mostrou que a amostra com tensão aplicada de apenas 8 kV obteve menor polidispersidade, ou seja, essas fibras possuem menor diâmetro e são mais homogêneas. Já quando a voltagem aplicada é de 11 kV, onde se esperava que os diâmetros das fibras seriam menores, a polidispersidade foi a maior de todas. Apesar desta contradição, as curvas gaussianas obtidas nos gráficos possuem dispersão próximas entre si.

**Figura 20:** Histogramas obtidos da análise das micrografias para as fibras obtidas a partir de **PU + EHEC** em solução de DMF em (a) 8 kV; (b) 11 kV; e (c) 15 kV.



Fonte: Própria autora.

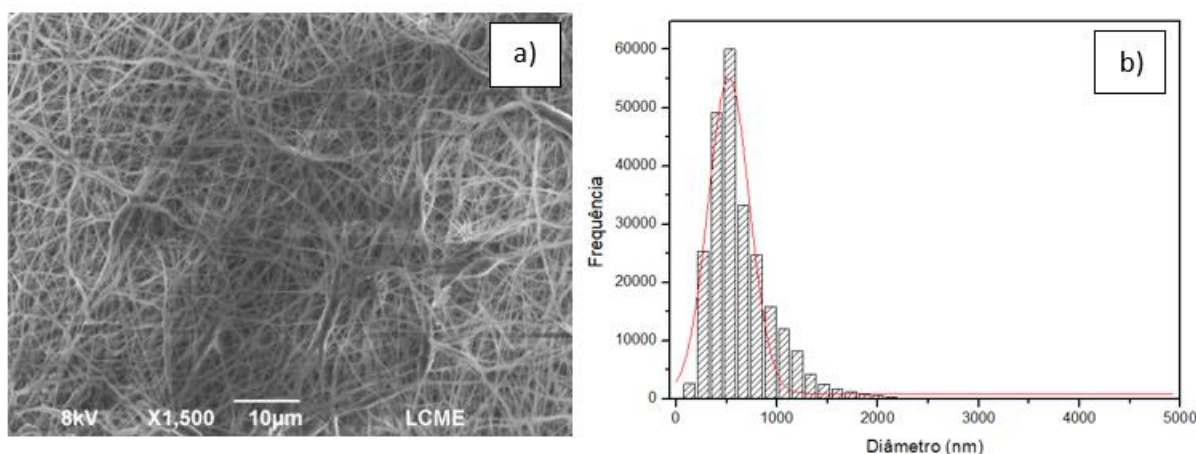
Analisando a qualidade das fibras a partir de suas morfologias, percebe-se que na **Figura 19a** existem algumas deformações e intersecções nas fibras, nas quais as fibras acabam acumuladas em apenas uma parte do material. Já na **Figura 19c** é possível visualizar alguns pontos com o início da formação de pequenas contas, o que diminui a qualidade do material. Portanto, dentre as membranas obtidas a partir da eletrofiação do **PU** com a **EHEC** a partir de suas morfologias pode-se afirmar que a

que obteve melhor resultado foi obtido através da eletrofiação da solução com **PU** 19% + **EHEC** 2% em DMF com voltagem aplicada de 11 kV, a qual possui menos intersecções e não há formação de contas.

#### 5.3.4. Eletrofiação de PU + EHEC + MBH

Após encontrar os parâmetros otimizados das fibras formadas com **PU** e **EHEC**, foi realizada a eletrofiação de ambos os polímeros funcionalizados com a presença de **MBH** ( $10^{-3}$  mol/L). A micrografia e a análise computacional feitas da nanofibra obtida estão apresentadas na **Figura 21**.

**Figura 21:** (a) Micrografia de varredura para a fibra obtida a partir da amostra de **PU** 19% (m/m) + **EHEC** 2% (m/m) + **MBH** em solução de DMF. (b) Histograma correspondente obtido da análise da micrografia.



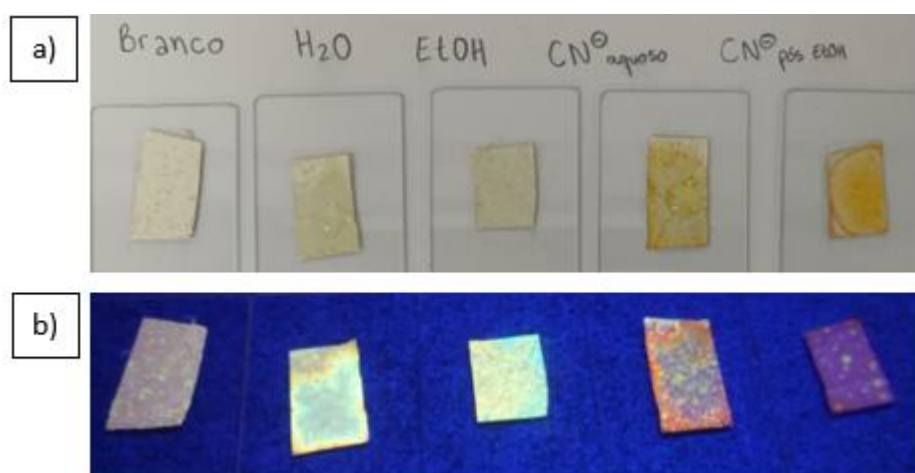
Fonte: Própria autora.

Analisando a imagem, percebe-se que as fibras formadas da eletrofiação de **PU** com **EHEC** e **MBH** não formaram um material homogêneo. Na **Figura 21a** é possível notar o acúmulo das fibras em apenas algumas partes do material, que propiciam o início da formação de contas. O mesmo resultado é visível na **Figura 21b**, onde o valor máximo de frequência é muito menor que do que os das fibras estudadas anteriormente, demonstrando assim a pouca homogeneidade e baixa qualidade do material obtido. Esse resultado é justificável pelas mesmas razões mencionadas anteriormente, a pouca interação de ambos os polímeros, devido a sua grande diferença de solubilidade e o estereoidimpedimento entre o **PU** e a **EHEC** por serem ambos os polímeros muito volumosos.

### 5.3.5. Testes com cianeto

Apesar da baixa qualidade, com o intuito de observar a eficiência do material quanto a detecção de  $\text{CN}^-$ , foram realizados testes da fibra com o ânion em estudo. A **Figura 22** traz os resultados obtidos. Os testes foram realizados em pequenas amostras da fibra, que se encontravam sobre papel alumínio. A primeira amostra representa a nanofibra pura, sem nenhum contato prévio com outros solventes. Nas outras amostras, da esquerda para direita, foram gotejadas pequenas quantidades de água, etanol, solução aquosa de  $\text{CN}^-$  (aproximadamente 0,1 mol/L) e por último, a fibra foi umedecida com etanol e, em seguida, colocada em contato com a mesma solução aquosa de  $\text{CN}^-$  utilizada anteriormente.

**Figura 22:** Testes de fibras de **PU** 19% + **EHEC** 2% (m/m) + **MBH** com  $\text{CN}^-$  sob exposição à (a) luz natural e (b) luz UV (365 nm).



Fonte: Própria autora

Ao observar as imagens acima, é possível afirmar que estas obtiveram bons resultados de detecção. Nota-se que as fibras que tiveram contato com o analito mudaram a sua coloração para alaranjado, como o esperado da desprotonação da merocianina.

Pelo fato da **MB** ser uma sonda fluorescente, as amostras de fibras foram postas sob incidência de luz UV em comprimento de onda de 365 nm, onde foi possível visualizar também a mudança de emissão de fluorescência das amostras. O resultado encontrado está apresentado na **Figura 22b**, notando-se também a mudança de fluorescência nas fibras que entraram em contato com  $\text{CN}^-$ .

Como mostrado pelas micrografias e pelo histograma, as fibras não possuem espalhamentos dos polímeros e de **MBH** de forma homogênea, o que é confirmado observando a presença de microrregiões nas fibras formadas.

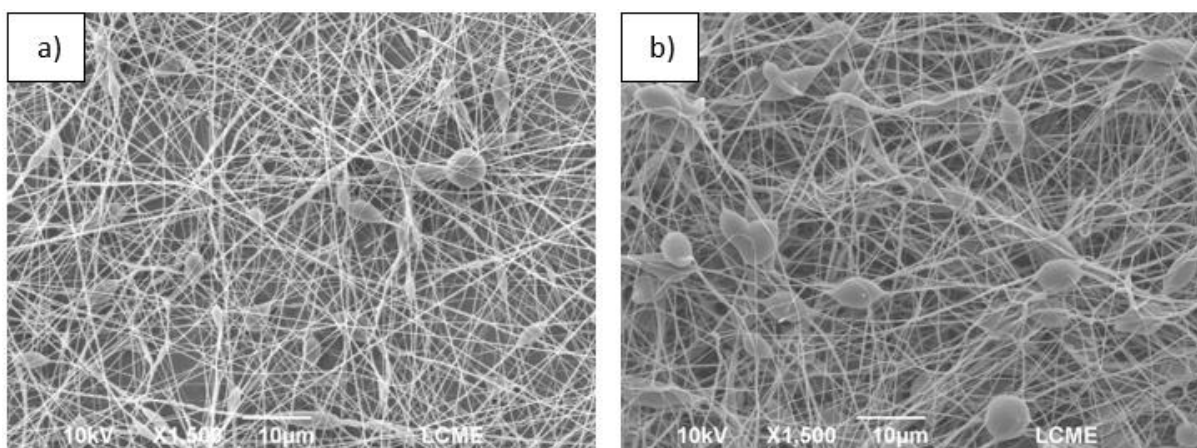
## 5.4. Eletrofiação do sistema PU + MBH

### 5.4.1. Parâmetro da concentração do MBH

As eletrofiações do **PU** 19% foram realizadas com duas amostras distintas do corante merocianina de Brooker, uma com concentração de  $10^{-3}$  mol/L e outra  $10^{-4}$  mol/L, a fim de analisar a influência de pequenas mudanças nas quantidades da **MBH** pode causar na detecção do íon cianeto e na formação das nanofibras. A **Figura 23** traz as micrografias feitas para os filmes de **PU** 19% + **MBH** em ambas as concentrações.

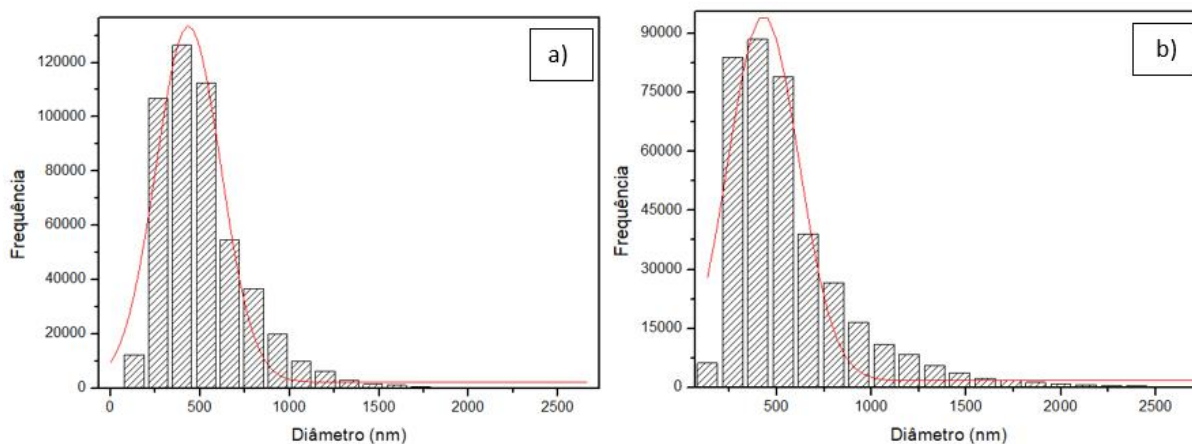
As morfologias das fibras foram analisadas pelo software *Image J*, obtendo-se os histogramas mostrados na **Figura 24**. Percebe-se que ambas as fibras são parecidas em relação a sua morfologia. Com as informações obtidas dos histogramas, pode-se dizer que as amostras com **MBH** na concentração mais alta ( $10^{-3}$  mol/L) há uma maior tendência de os diâmetros serem menores, porém essa diferença com a outra amostra é pequena, ou seja, a presença de pequena quantidade a mais do corante não possui grande influência na formação das fibras eletrofiadas.

**Figura 23:** Micrografias de varredura para as fibras obtidas a partir das amostras de **PU** 19% (m/m) contendo **MBH** nas concentrações de (a)  $10^{-3}$  mol/L e (b)  $10^{-4}$  mol/L.



Fonte: Própria autora.

**Figura 24:** Histogramas obtidos da análise das micrografias para as fibras obtidas a partir de **PU 19%** (m/m) + **MBH** nas concentrações de (a)  $10^{-3}$  mol/L e (b)  $10^{-4}$  mol/L.



Fonte: Própria autora.

#### 5.4.2. Análise de cianeto com fibras de PU + MBH em diferentes concentrações

Apesar do pequeno aumento da concentração da **MBH** nas fibras não influenciarem muito na morfologia das fibras, a presença a mais do corante causa efeitos diferentes na análise do  $CN^-$  em solução. As **Figuras 25 a e b** mostram os testes de detecção de  $CN^-$  realizados em laboratório. A ordem de análise segue o mesmo esquema já citado anteriormente para os testes de  $CN^-$  nas fibras de **PU + EHEC + MBH**.

Nota-se que com o aumento da concentração de **MBH** nas fibras, a detecção visual de  $CN^-$  é eficiente ao mudar a sua coloração, a qual originalmente é branca, mas após o contato com o ânion passa a possuir uma cor mais amarelada. Na **Figura 25a** percebe-se também que há maior concentração de coloração nas pontas das fibras. Isso acontece devido à lixiviação do corante, que por ser hidrofílico acaba saindo das fibras hidrofóbicas e indo para regiões da placa de vidro com maior concentração de água, já que nestas amostras a **MBH** não está ancorada ao **PU**.

**Figura 25:** Testes com  $\text{CN}^-$  em **PU + MBH** com **MBH** nas concentrações de (a)  $10^{-3}$  mol/L e (b)  $10^{-4}$  mol/L.

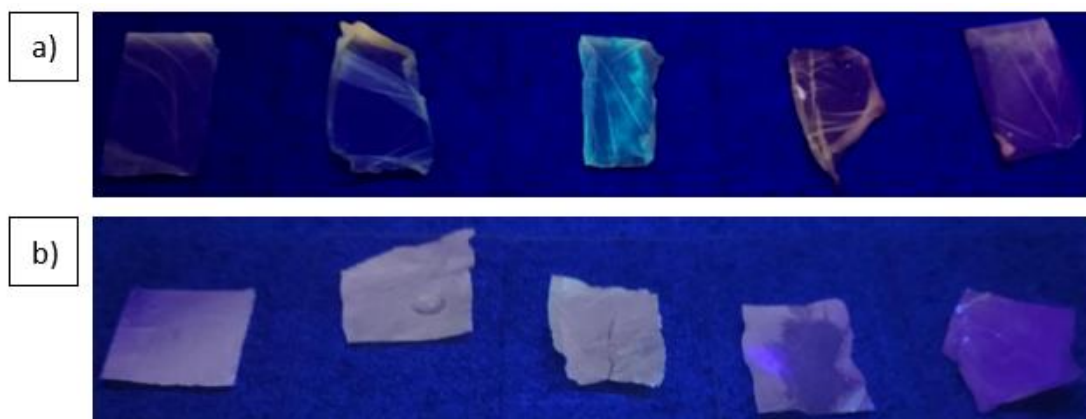


Fonte: Própria autora.

É interessante observar que, pelo fato de as fibras serem compostas por polímeros hidrofóbicos como o **PU**, na **Figura 25b** nota-se a formação de uma pequena gota ao colocar a água em contato com o filme devido à falta de interação entre estes dois compostos. Porém, ao aplicar força o suficiente para romper a tensão superficial da água, é possível desfazer a gota formada, molhando inteiramente a fibra, como aconteceu com a amostra da **Figura 25a**.

A **Figura 26** traz os mesmos testes das fibras, porém sob luz UV, para as quais a ordem das análises é a mesma da análise feita em luz ambiente. Nessa imagem, é possível observar que a fluorescência das fibras que entraram em contato com o  $\text{CN}^-$  diminui, onde a fluorescência passa a ser menos intensa. Isso acontece por causa da desprotonação da **MBH**, já que a **MBH** é mais fluorescente que a **MB**.

**Figura 26:** Testes com  $\text{CN}^-$  sob luz UV (365 nm) em **PU + MBH**, com **MBH** nas concentrações de (a)  $10^{-3}$  mol/L e (b)  $10^{-4}$  mol/L.



Fonte: Própria autora.

Além disso, nota-se que as amostras com maior quantidade de **MBH** sob a luz UV possuem mudanças em seu aspecto e fluorescência mais evidentes também, o que confirma as propriedades fluorescentes da **MBH** e que o seu uso em concentrações maiores é mais eficiente.

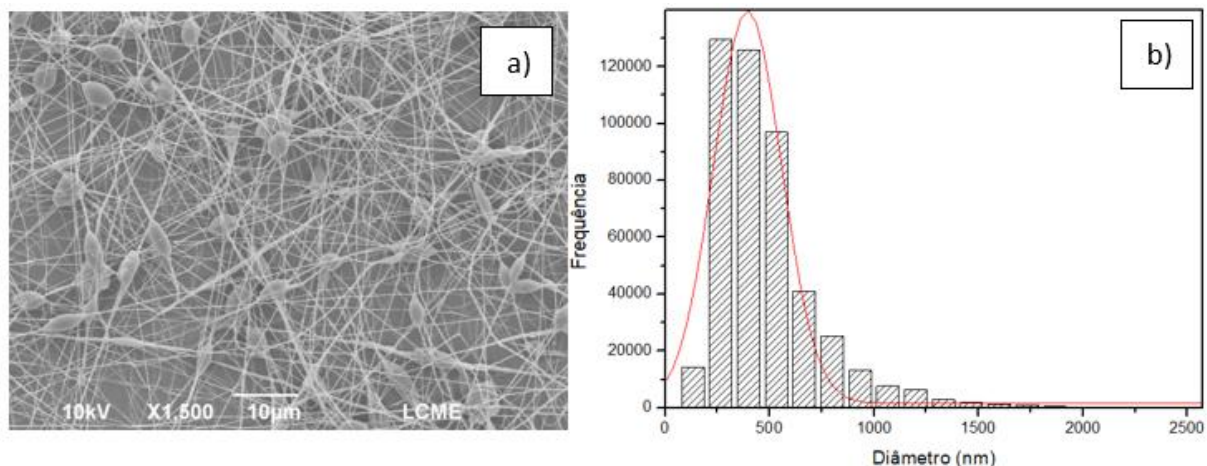
## 5.5. Eletrofiação de PU + XSB-MBH

### 5.5.1. Eletrofiação e testes com o cianeto

Para melhorar o desempenho das nanofibras, foram feitas eletrofiações de **PU** com **MBH** ( $10^{-3}$  mol/L), dessa vez ancorada ao **XSB**. Dessa maneira, o processo de lixiviação citado anteriormente seria minimizado, já que o corante estaria preso ao polímero por meio de uma ligação química. A **Figura 27** mostra a microscopia obtida dessa fibra juntamente com a análise computacional feita pelo software *Image J*. Analisando a morfologia da fibra e seu histograma, percebe-se que, assim como as fibras compostas apenas de **PU**, as de **PU + XSB-MBH** possuem bastante formação de contas e o tamanho e dispersidade de seu diâmetro também continuam praticamente os mesmos.



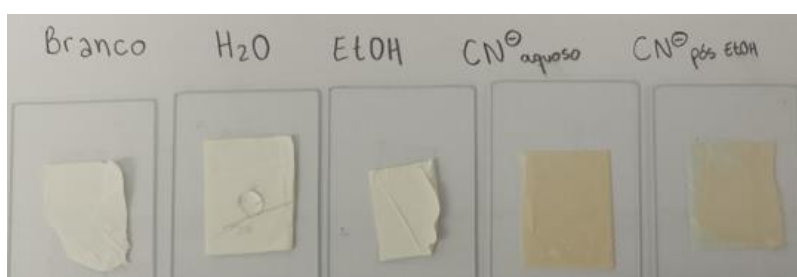
**Figura 27:** (a) Micrografia de varredura para a fibra obtida a partir da amostra de **PU 19% + XSB-MBH 0,8%** em DMF (m/m) e (b) histograma obtido da análise da micrografia para a fibra obtida.



Fonte: Própria autora.

Porém, ao compararmos os testes em  $\text{CN}^-$  realizados com as amostras de fibras, pode-se afirmar que esse novo sistema teve um melhor desempenho, já que houve mudança de coloração na presença do  $\text{CN}^-$  e como o esperado, não houve lixiviação do corante. Os testes com  $\text{CN}^-$  na membrana de **PU + XSB-MBH** estão apresentados na **Figura 28**.

**Figura 28:** Testes com  $\text{CN}^-$  em **PU + XSB-MBH**.

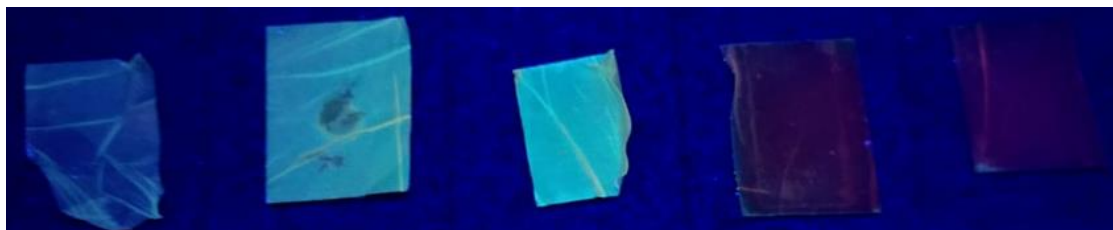


Fonte: Própria autora.

Tanto em meio aquoso, como nas fibras umedecidas previamente com etanol, houve a mudança de coloração da nanofibra ao entrar em contato com o  $\text{CN}^-$ , porém, o resultado para a amostra com etanol o resultado foi instantâneo, enquanto na amostra apenas em meio aquoso o aparecimento da coloração levou mais tempo para aparecer, cerca de 30 segundos.

A **Figura 29** mostra os testes sob luz UV, demonstrando as propriedades fluorescentes da **MBH**. Nessa imagem, é possível notar também a coloração avermelhada e de fluorescência menos intensa apenas nas fibras em contato com CN, da mesma maneira que nas fibras de **PU + MBH**.

**Figura 29:** Testes com CN<sup>-</sup> sob luz UV (365 nm) em **PU + XSB-MBH**.

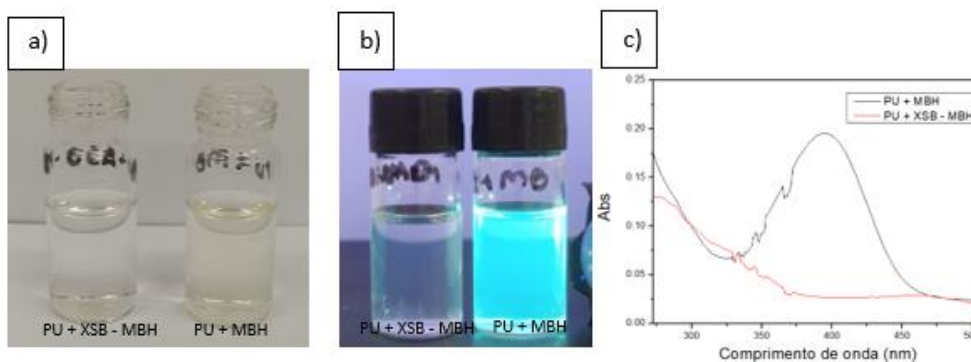


Fonte: Própria autora.

### 5.5.2. Testes de lixiviação da MBH

O processo de lixiviação da **MBH** consiste no seu desprendimento da fibra para o meio líquido a qual está imersa. A fim de analisar esse fator foram comparadas as nanofibras de **PU + MBH** e **PU + XSB-MBH**, para as quais a única diferença é que na segunda o corante está ancorado ao polímero xerogel, enquanto na primeira está apenas misturada as fibras. Ambas as nanofibras foram imersas em etanol, até a visualização de mudanças de coloração na solução com fibras de **PU + XSB**, com o intuito de observar esse fenômeno. Foram feitos testes visuais sob luz natural e UV, e em seguida as amostras de etanol foram analisadas pela técnica de espectrofotometria de UV-vis. A **Figura 30** mostra os resultados encontrados.

**Figura 30:** Testes de lixiviação da **MBH** para amostras de **PU + MBH** e **PU + XSB-MBH** em etanol (a) sob luz natural e (b) sob luz UV (365 nm). (c) Espectros de UV-vis de ambas as soluções em etanol.



Fonte: Própria autora.

Os resultados mostram evidências da lixiviação da **MBH** apenas nas fibras de **PU + MBH**. Na **Figura 30a** percebe-se uma leve coloração amarelada na solução onde a membrana composta por **PU + MBH** esteve em contato. Essa coloração é característica de **MBH**, comprovando assim a lixiviação da sonda para o meio. Na **Figura 30b** é possível detectar a presença de **MBH** na solução devido ao aparecimento da fluorescência apenas para o sistema resultante da mistura física **PU + MBH**. Por fim, na **Figura 30c** nota-se a banda característica da **MBH** em torno de 400 nm apenas para a amostra das fibras de **PU + MBH**, demonstrando mais uma vez a lixiviação da **MBH** das fibras para o etanol, por ser a sonda mais solúvel neste meio.

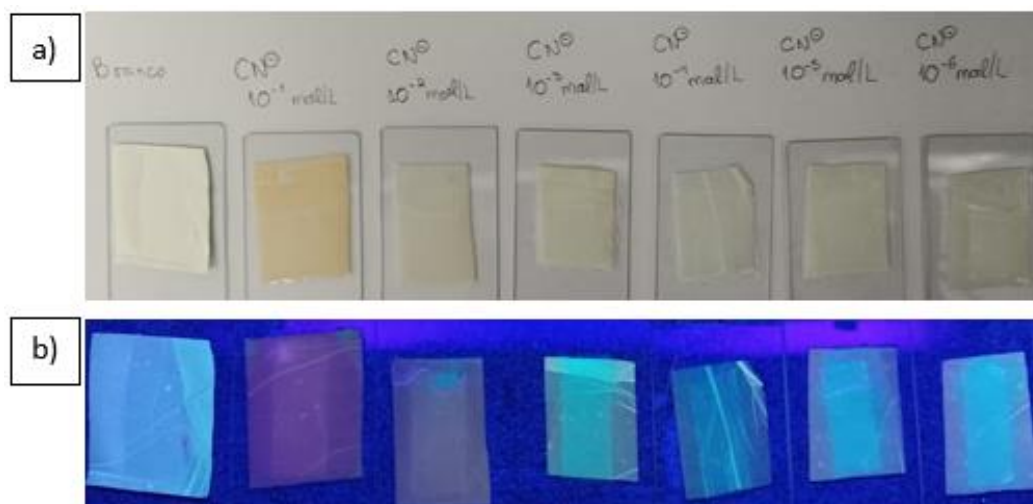
Com o valor da absorbância para o  $\lambda_{\max}$  obtido do espectro da **Figura 30c** da amostra de **PU + MBH** e o coeficiente de absorção molar retirado da equação da reta obtido na curva de calibração de **MBH** em etanol (**Figura 11b**), com o auxílio da lei de Lambert-Beer, foi possível estimar a quantidade de **MBH** por massa de **PU** da amostra analisada. O resultado encontrado foi de que a cada um grama de **PU** tem  $6,5 \times 10^{-6}$  g de **MBH**. O valor encontrado é apenas aproximado pois não há controle se toda a **MBH** foi lixiviada ou não da fibra para o etanol, podendo assim haver pequenos erros no resultado encontrado. Além disso, a curva de calibração feita com etanol, foi realizada em condições experimentais nas quais ocorreu a presença de uma fração de **MB**, como mencionado anteriormente, o que também pode acarretar pequenos erros ao valor final encontrado.

### 5.5.3. Variação da concentração de cianeto

Devido ao bom desempenho das fibras de **PU + XSB-MBH**, foi testada a capacidade de detecção destas nanofibras em diversas concentrações de  $\text{CN}^-$ . Os valores de concentração do ânion variaram de  $10^{-1}$  até  $10^{-6}$  mol/L. A **Figura 31** mostra os resultados encontrados, a qual mostra que a mudança de coloração mais evidente foi para a fibra em contato com  $\text{CN}^- 10^{-1}$  mol/L. No teste com  $\text{CN}^- 10^{-2}$  mol/L notou-se apenas uma leve mudança de coloração, pouco evidente.

A **Figura 31b** mostra o comportamento das fibras com iluminação UV, 365 nm. A mudança de coloração na fibra com  $\text{CN}^- 10^{-2}$  mol/L fica mais visível. A partir desses testes é possível afirmar que o melhor desempenho das membranas de **PU + XSB-MBH** ocorre para concentrações de  $\text{CN}^-$  maiores que  $10^{-2}$  mol/L.

**Figura 31:** Testes com concentrações variadas de  $\text{CN}^-$  em **PU + XSB – MBH** sob (a) luz natural e (b) luz UV, 365 nm.



Fonte: Própria autora.

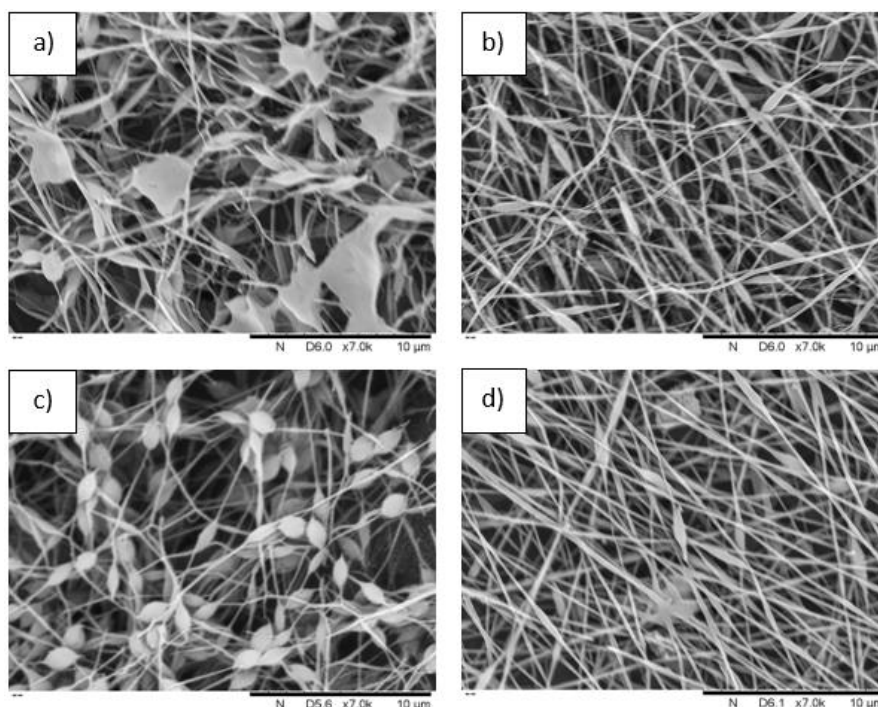
Esses estudos realizados são apenas testes iniciais. Existe a possibilidade de melhorar as nanofibras eletrofiadas utilizando diferentes tipos de xerogel nos quais mais moléculas de **MBH** podem ser ancoradas, aumentando assim a sensibilidade do sistema.

## 5.6. Eletrofição do sistema XSB-MBH + PEO/AS

### 5.6.1. Eletrofição do PEO - Parâmetros de distância injetor-coletor e fluxo de injeção

Inicialmente, foi analisado o efeito da formação das nanofibras utilizando apenas o polímero **PEO**, variando tanto a distância utilizada entre o injetor e o coletor, quanto a velocidade em que a solução foi injetada no processo de eletrofição. A voltagem aplicada foi mantida constante em todas as amostras. A **Figura 32** mostra as micrografias eletrônicas obtidas após a eletrofição do material.

**Figura 32:** Micrografias de varredura para as fibras obtidas a partir das amostras de **PEO** por eletrofiação a 8 kV nas seguintes condições: (a) 11 cm e 0,5 mL/h; (b) 11 cm e 0,25 mL/h; (c) 13 cm e 0,5 mL/h; e (d) 13 cm e 0,25 mL/h.



Fonte: Própria autora. Adaptado de Dreyer, 2019.

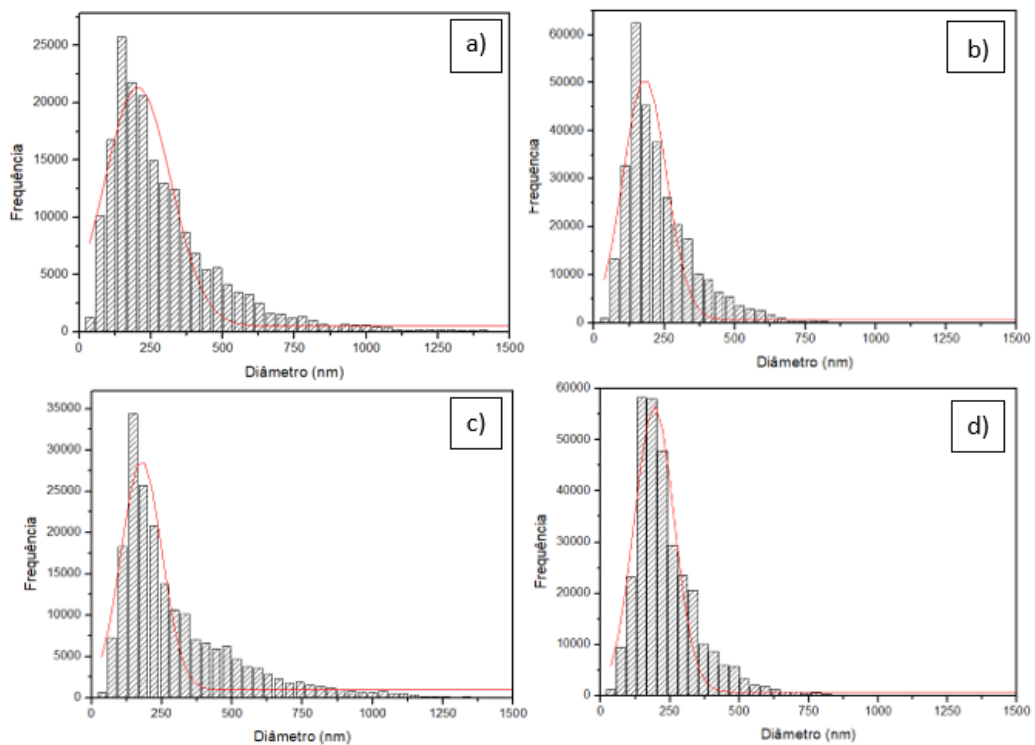
A distância entre o injetor e o coletor no processo de eletrofiação deve ser ideal para que o solvente presente na solução polimérica seja totalmente evaporado quando as nanofibras formadas alcancem o coletor. Uma distância boa não é algo tão curto nem muito longo, já que se for muito pequena não terá tempo de evaporar o solvente, as fibras podem coalescer e perder a sua forma. Porém, se a distância for muito grande, a influência do campo elétrico seria reduzida, o que acabaria levando à formação de fibras com pouca homogeneidade e alta dispersidade em seu diâmetro.<sup>8</sup>

Já a velocidade de injeção determina a quantidade de solução polimérica disponível para o processo de eletrofiação, ou seja, o fluxo de solução durante a formação das fibras, o qual possui grande importância, pois é necessário encontrar o valor de vazão otimizado a fim de que o cone de Taylor formado na eletrofiação se mantenha estável.<sup>8</sup>

Analisando-se a morfologia das fibras de **PEO** apresentadas na **Figura 32**, percebe-se que as amostras (a) e (c), 11 cm, 0,5 mL/h e 13 cm, 0,5 mL/h, respectivamente, possuem maior concentração de contos, concluindo-se que a

velocidade de injeção de 0,5 mL/h não seria a ideal para a sua eletrofiação. Em relação à distância injetor-coletor, por meio da análise apenas da morfologia das fibras não é possível definir qual seria a melhor. Ambas as amostras (b) e (d), 11 cm, 0,25 mL/h e 13 cm, 0,25 mL/h, respectivamente, levam à formação de contas menores em relação às duas outras fibras e são um pouco mais homogêneas e alongadas.

**Figura 33:** Histogramas obtidos da análise das microfotografias para as fibras obtidas a partir da eletrofiação de **PEO** a 8 kV. (a) 11 cm, 0,5 mL/h; (b) 11 cm, 0,25 mL/h; (c) 13 cm, 0,5 mL/h; e (d) 13 cm, 0,25 mL/h.



Fonte: Própria autora.

Portanto, as microfotografias foram analisadas no *software Image J* a fim de obter informações da variação dos seus diâmetros. Os gráficos apresentados na **Figura 33** mostram os dados obtidos da análise computacional.

Percebe-se que a amostra (d) possui menor polidispersidade, ou seja, seus diâmetros são menores e mais homogêneos, sendo os parâmetros utilizados nesta amostra, 13 cm e 0,25 mL/h, os mais ideais. Em relação à velocidade de injeção, o resultado encontrado corrobora com a análise feita anteriormente para as amostras (a) e (c), onde chegou-se à conclusão, analisando apenas a morfologia representada na microfotografia, que um fluxo de 0,25 mL/h seria mais favorável à formação de fibras

mais homogêneas. O melhor resultado encontrado para uma distância de 13 cm também é comprovado, comparando-se as **Figuras 33a e 33c**, as quais mostram que o gráfico da amostra (c) é menos disperso.

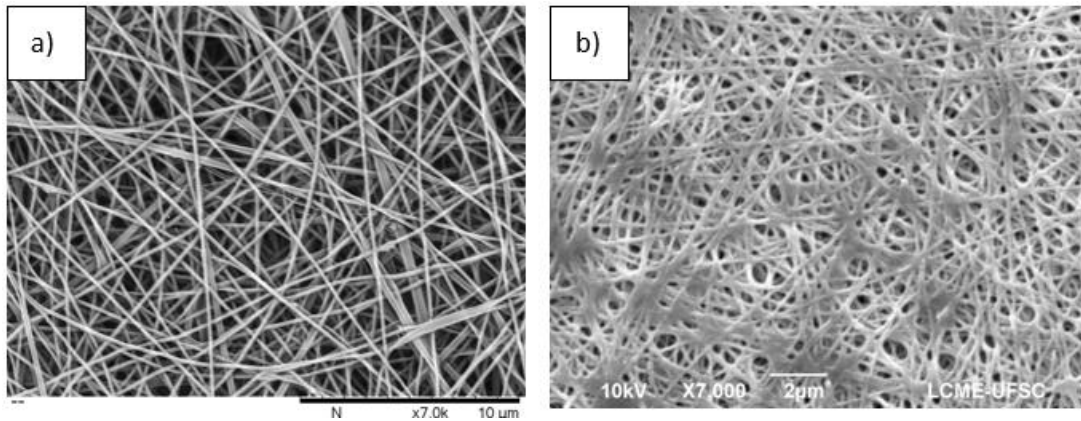
### 5.6.2. Eletrofiação do sistema PEO/AS

Da análise anterior obtiveram-se informações importantes para a otimização das fibras, para assim aplicar novas estratégias para o melhoramento das fibras obtidas, como a formação de blendas poliméricas entre o **PEO** e o alginato de sódio (**AS**). Os parâmetros otimizados de distância injetor-coletor e velocidade de fluxo foram de 13 cm e 0,25 mL/h. Estes valores foram utilizados para a eletrofiação do **PEO** e **AS** com porcentagens de 4 e 1,5% (m/m), respectivamente.

Ambos os polímeros utilizados nessa etapa são solúveis em meio aquoso. Portanto para que as membranas produzidas não sejam perdidas ao entrarem em contato com o meio aquoso ao serem aplicadas nas análises de  $\text{CN}^-$  e que a sua estocagem seja mais eficaz, já que o sistema **PEO/AS** absorve facilmente a umidade do ar, o que acaba desmanchando as fibras, buscou-se realizar a reticulação dos polímeros. A **Figura 34** apresenta as micrografias obtidas para uma mistura de **PEO/AS** e **PEO/AS** reticulado, ambos a 8 kV.

A reticulação das fibras de **PEO/AS** é feita com cátions divalentes, como  $\text{Ca}^{2+}$ . As fibras são mergulhadas em etanol e soluções aquosas de  $\text{CaCl}_2$  são gotejadas sobre a solução. As membranas reticuladas se tornam mais rígidas, isso apenas acontece devido à estrutura do tipo “caixa de ovo” do **AS**, nesse processo o íon  $\text{Ca}^{2+}$  passa a fazer ligações inter cruzadas com o polímero. <sup>8</sup>

**Figura 34:** Micrografias de varredura para as fibras obtidas a partir da eletrofição em 8 kV das amostras de **PEO/AS** nas seguintes condições: (a) 13 cm e 0,25 mL/h e (b) 13 cm e 0.25 mL/h (reticulado).

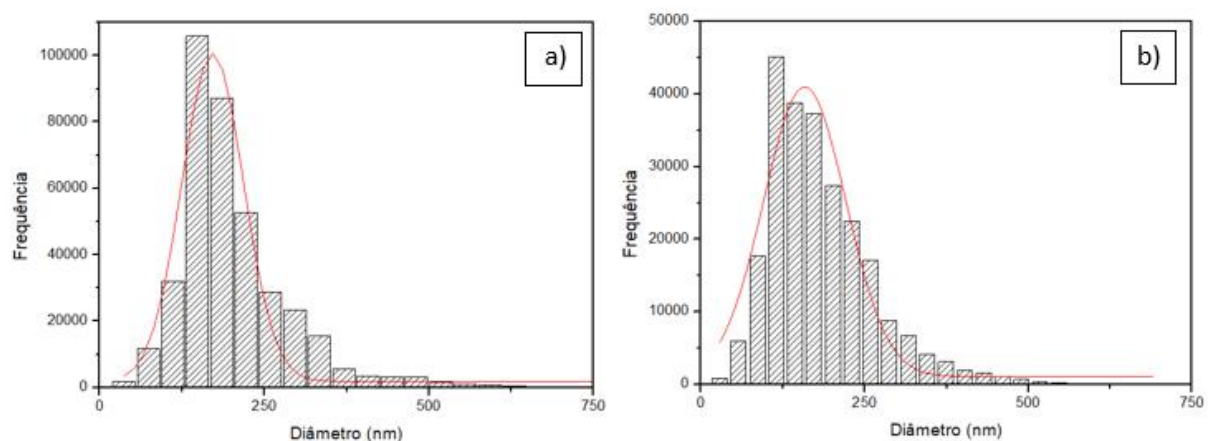


Fonte: Própria autora. Adaptado de Dreyer, 2019.

Os histogramas apresentados na **Figura 35** mostram a variação na morfologia causada pelo processo de reticulação das nanofibras.

A partir de ambos os histogramas mostrados pode-se afirmar que a amostra em que os polímeros foram reticulados acabaram sendo danificadas no processo de reticulação, pois há um aumento evidente no valor de polidispersidade das nanofibras, já que os valores de frequência diminuem.

**Figura 35:** Histogramas obtidos da análise das micrografias para as fibras obtidas a partir da eletrofição de **PEO/AS** nas condições fixadas em 13 cm, 0,25 mL/h e 8 kV a) antes e b) após a reticulação.



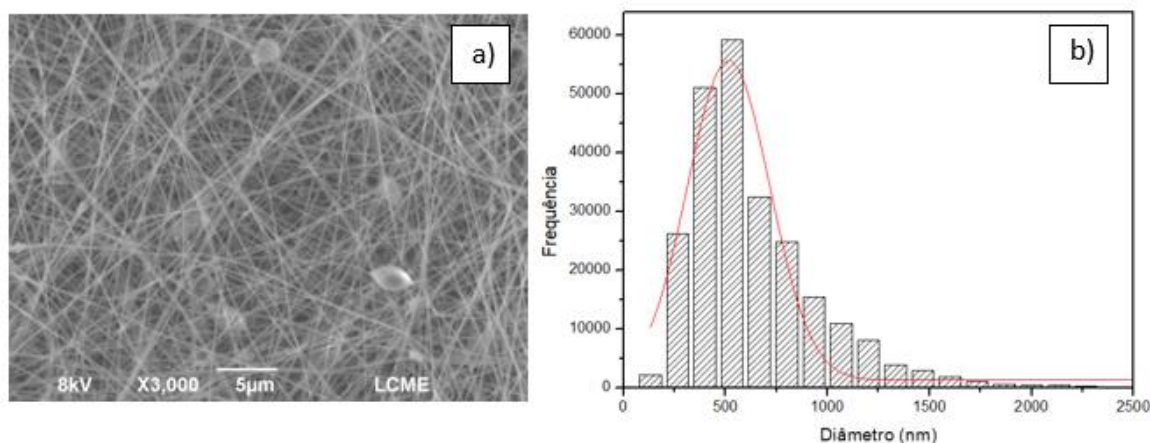
Fonte: Própria autora.



### 5.6.3. Eletrofições do sistema XSB–MBH + PEO/AS

Para completar os estudos, a blenda formada por **PEO/AS** foi eletrofiada junto com o xerogel 0,8% (m/m) previamente ancorado à **MBH**. A micrografia da fibra obtida e o seu histograma estão apresentados na **Figura 36**.

**Figura 36:** (a) Micrografia de varredura para a fibra obtida a partir da amostra de **XSB-MBH + PEO/AS**. (b) Histograma obtido da análise da micrografia para a fibra obtida a partir de **XSB-MBH + PEO/AS**.



Fonte: Própria autora.

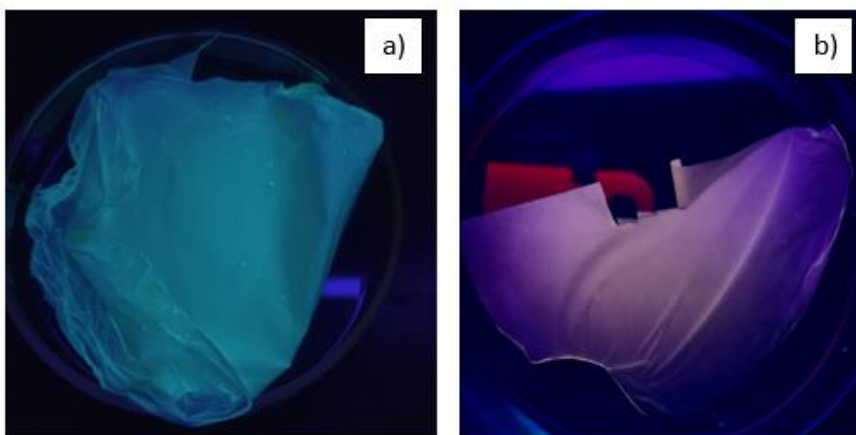
Com a presença de **XSB**, um polímero hidrofóbico, no arranjo construído para a eletrofição, as fibras tornam-se mais maleáveis, e ficam menos propícias a se dissolverem em meio aquoso. Não é necessário neste momento a reticulação do material obtido, a qual pode acabar danificando as fibras formadas, como visto anteriormente.

Comparando o histograma da **Figura 36b** com os da **Figura 35**, pode-se afirmar que a fibra eletrofiada com **XSB-MBH** obteve resultado intermediário entre as duas outras amostras com **PEO/AS**. Esta possui valores de diâmetro das fibras maiores do que as duas outras amostras, porém a amostra com xerogel proporcionou melhor polidispersidade em relação à fibra reticulada. Com relação à sua morfologia, é possível notar a presença da formação de diversas contas no material, o que diminui a qualidade da fibra.

A **Figura 37** compara os resultados encontrados para as fibras eletrofiadas com **PU + XSB-MBH** e **PEO/AS + XSB-MBH**. Sob a luz UV é possível perceber a diferença de coloração entre os dois materiais. Conforme os testes anteriores realizados na

presença de  $\text{CN}^-$  e a análise sob luz UV, sabe-se que as fibras que não entraram em contato com o ânion possuem coloração azulada, e que ao serem desprotonadas essas apresentam cor mais avermelhada.

**Figura 37:** (a) Fibra de **PU + XSB-MBH** sob luz UV, 365 nm; (b) Fibra de **PEO/AS + XSB-MBH** sob luz UV, 365 nm.



Fonte: Própria autora.

Assim, analisando-se as nanofibras de **PU** e de **PEO** com **AS**, percebe-se que as amostras da **Figura 38b** estão desprotonadas antes mesmo de entrar em contato com espécies básicas, o que acontece devido à presença de grupos  $\text{COO}^-$  e  $\text{OH}$  no **AS**. Por esse motivo, as fibras de **PEO/AS + XSB-MB** não puderam ser utilizadas para a detecção de  $\text{CN}^-$  em solução aquosa.

## 6. CONCLUSÕES

Os estudos realizados da **MB** foram eficientes para determinar a concentração ideal do corante necessário para uma boa funcionalização das fibras e conhecer a área ótima de trabalho, sem que houvesse agregação das moléculas. Foi possível conhecer seu comportamento solvatocrômico com estudos realizados com base em trabalhos previamente executados. Além disso, a titulação da **MBH** feita com  $\text{CN}^-$  forneceu bons resultados, caracterizando a interação ácido-base entre esses dois compostos, fator essencial para o desenvolvimento deste trabalho.

Com relação às fibras produzidas, todas as etapas de investigação dos melhores parâmetros foram essenciais para obter bons resultados finais. As fibras compostas por **PU/EHEC + MBH** não alcançaram os resultados esperados, já que formaram fibras não homogêneas e com baixa eficiência na detecção. As eletrofições feitas com **PU + MBH** forneceram bons resultados para a detecção do  $\text{CN}^-$ , porém ocorreram problemas ligados à lixiviação do corante, o que foi solucionado com a funcionalização das fibras de **PU + XSB-MBH**, as quais formaram fibras homogêneas e com boa resposta ao  $\text{CN}^-$ . Por fim, as membranas produzidas com **XSB-MBH/PEO-AS** também não mostraram bons resultados devido à desprotonação prévia da fibra causada pela presença do **AS**.

Como perspectivas, pretende-se aumentar a qualidade do melhor resultado encontrado nesse trabalho, que seriam as fibras de **PU + XSB-MBH**, utilizando diferentes tipos de xerogel, a fim de aumentar a sensibilidade do sistema. Tem-se em vista também o estudo mais aprofundado do sistema **PEO/AS + XSB-MBH** e seu teste com amostras de  $\text{CN}^-$ , além de buscar melhor eficiência nas fibras formadas por **PU + EHEC**, para que a **EHEC** possa ser funcionalizada.

Por fim, pode-se concluir que os resultados encontrados neste trabalho satisfazem os objetivos impostos previamente, já que as nanofibras produzidas obtiveram resposta óptica ao  $\text{CN}^-$ , tornando possível a sua detecção em meio aquoso.

## 7. REFERÊNCIAS

1. MA, Jian; DASGUPTA, Purnendu K. Recent developments in cyanide detection: a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 673, n. 2, p. 117-125, 2010.
2. ZIMMERMANN-DIMER, Lizandra Maria; MACHADO, Vanderlei Gageiro. Quimiossensores cromogênicos e fluorogênicos para a detecção de analitos aniônicos. **Química Nova**, v. 31, p. 2134-2146, 2008.
3. “What are polymers?” International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC. Disponível em: < <https://iupac.org/polymer-edu/what-are-polymers/>>. Acesso em: 02 Ago. 2021.
4. NAMAZI, Hassan. Polymers in our daily life. **BiolImpacts: BI**, v. 7, n. 2, p. 73, 2017.
5. CANGEMI, José Marcelo; SANTOS, AM dos; CLARO, N. S. Poliuretano: de travesseiros a preservativos, um polímero versátil. **Química Nova na Escola**, v. 31, n. 3, p. 159-164, 2009.
6. ZIA, Khalid Mahmood; BHATTI, Haq Nawaz; BHATTI, Ijaz Ahmad. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. **Reactive and Functional polymers**, v. 67, n. 8, p. 675-692, 2007.
7. DREYER, Juliana P. et al. Electrospun blends comprised of poly (methyl methacrylate) and ethyl (hydroxyethyl) cellulose functionalized with perchromic dyes. **Carbohydrate Polymers**, v. 236, p. 115991, 2020.
8. DREYER, Juliana P. **Produção e caracterização de membranas fluorescentes por coeletrofiliação de soluções poliméricas de iodeto de (4-[4-(dimetilamino)estiril]-1-metilpiridínio)**. Tese de doutorado, UFSC, 2019.
9. WALI, Ashwini et al. Electrospinning of non-ionic cellulose ethers/polyvinyl alcohol nanofibers: Characterization and applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 181, p. 175-182, 2018.
10. MENDES, Larissa. **Membranas de poli (óxido de etileno) e trombina eletrofiadas para reparo de lesões teciduais**. Tese de doutorado (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, SP.
11. MEDEIROS, Gabriela. **Preparação e caracterização de manofibras de zeína/poli(óxido de etileno) por eletrofiliação em solução**. 2018. Dissertação de mestrado (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais). Universidade Federal Tecnológica do Paraná, PR.
12. LEE, Kuen Yong; MOONEY, David J. Alginate: properties and biomedical applications. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 1, p. 106-126, 2012.
13. LEMOUGNA, Patrick N. et al. Recent developments on inorganic polymers synthesis and applications. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 15142-15159, 2016.

14. FIDALGO, Alexandra; ILHARCO, Laura M. Correlation between physical properties and structure of silica xerogels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 347, n. 1-3, p. 128-137, 2004.
15. JANG, Tae-Sik et al. Fibrous membrane of nano-hybrid poly-L-lactic acid/silica xerogel for guided bone regeneration. **Journal of Biomedical Materials**. Research Part B: Applied Biomaterials, v. 100, n. 2, p. 321-330, 2012.
16. KWANKHAO, Bintasan. **Microfiltration membranes via electrospinning of polyethersulfone solutions**. 2013. Tese de Doutorado. Duisburg, Essen, 2013.
17. WANG, Hai-Sheng; FU, Guo-Dong; LI, Xin-Song. Functional polymeric nanofibers from electrospinning. **Recent Patents on Nanotechnology**, v. 3, n. 1, p. 21-31, 2009.
18. COSTA, Rodrigo GF et al. Eletrofiação de Polímeros em Solução: parte I: fundamentação Teórica. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 170-177, 2012.
19. PINNAU, I. F. B. D., and B. D. FREEMAN. "Formation and modification of polymeric membranes: overview." **American Chemical Society**. chapter 1, p. 1-22, 2000.
20. DREYER, Juliana P. et al. **Nanofibras para aplicação como dispositivos óticos: Eletrofiação de materiais híbridos**. Disponível em: <<https://bu.furb.br/soac/index.php/iisappgq/iiispqgxxiisacq/paper/view/3875>>. Acesso em: Novembro, 2021.
21. HAYES, Kathleen L. et al. Brooker's merocyanine: Comparison of single crystal structures. **Journal of Molecular Structure**, v. 1161, p. 194-198, 2018.
22. NANDI, Leandro 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, 2014.
23. GRACIA, Rebeca; SHEPHERD, Greene. Cyanide poisoning and its treatment. Pharmacotherapy: The **Journal of Human Pharmacology and Drug Therapy**, v. 24, n. 10, p. 1358-1365, 2004.
24. MARINI, Vanderléia Gava; ZIMMERMANN, Lizandra Maria; MACHADO, Vanderlei Gageiro. Ensaio analítico baseado em quimiossensores cromogênicos e fluorogênicos para a detecção de cianeto. **Orbital-The Electronic Journal of Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 53-91, 2010.
25. KOOPMANS, Carsten; RITTER, Helmut. Color change of N-isopropylacrylamide copolymer bearing reichardt's dye as optical sensor for lower critical solution temperature and for host-guest interaction with  $\beta$ -cyclodextrin. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 12, p. 3502-3503, 2007.

26. NANDI, Leandro G. **Utilização de corantes solvatocrômicos no planejamento de dispositivos solvatocrômicos e de sistemas ópticos de detecção de analito aniônicos baseados em polímeros funcionais.** Tese de doutorado, UFSC, 2015.
27. ARMOUR, M. A. **Hazardous Laboratory Chemicals Disposal Guide**, Third Edition. Taylor & Francis, 2003. ISBN 9781566705677..
28. Guia de Biossegurança UFSC. Disponível em: <[https://boletimoficial.paginas.ufsc.br/files/2021/06/BO-UFSC\\_18.06.2021.pdf](https://boletimoficial.paginas.ufsc.br/files/2021/06/BO-UFSC_18.06.2021.pdf)>. Acesso em: Setembro, 2021.
29. DAMASCENO, Marcus Vinícius Araújo. **Estudos dos efeitos de solventes no espectro de absorção eletrônica da merocianina de Brooker e derivados.** 2014. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
30. CAVALLI, Viviane 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.
31. NANDI, Leandro Guarezi 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.
32. LIU, Lei-Gen; HE, Ji-Huan. Solvent evaporation in a binary solvent system for controllable fabrication of porous fibers by electrospinning. **Thermal Science**, v. 21, n. 4, p. 1821-1825, 2017.
33. DALLAGO, Marcos Rogério; VENQUIARUTO, Luciana Dornelles; SCHNORRENBARGER, Lucas Oliveira. Pressão de vapor e evaporação. **Revista Insignare Scientia-RIS**, v. 1, p. 1-11, n. 2, 2018.
34. Louvis, A. R. , & Silva, N. A. A. Métodos de Preparação Industrial de Solventes e Reagentes Químicos - *N,N*-DIMETILFORMAMIDA. **Revista Virtual de Química**, 8(5), 1764–1785, 2016.