

1.06.03 - Química / Físico-química.

DESENVOLVIMENTO DE NANOFIBRAS DE POLICAPROLACTONA E DERIVADO DE FLUORENO PARA UTILIZAÇÃO COMO SENSOR ÓPTICO FLUORESCENTE NA DETECÇÃO DE EXPLOSIVOS NITROAROMÁTICOS.Anna Paula L. A. Santos^{1*}, Gerard de O. Deokaran², Adriana S. Ribeiro³

1. Estudante da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

2. Mestrando da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) e Perito Criminal da Perícia Oficial de Alagoas (POAL).

3. Orientadora – Professora/Pesquisadora da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo a preparação e caracterização de nanofibras poliméricas híbridas de poli(caprolactona) (PCL) incorporadas com um derivado fluorescente de bistiofeno (FBT), através da técnica de eletrofiação, para aplicação como sensor óptico fluorescente na detecção de explosivos nitroaromáticos. Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) das nanofibras de PCL/FBT observou-se ausência de defeitos estruturais (*beads*), cujas fibras apresentaram diâmetro médio ente 690 - 1046 nm. O sensor obtido apresentou emissão de luz ciano, exibindo um mecanismo de extinção/*quenching* de fluorescência (*turn-off*) após alguns minutos do contato com o explosivo TNT, o que resultou em uma redução na intensidade de emissão fluorescência de 33 % após 12 minutos e de 52 % após 32 minutos, que foi visível a olho nu com o auxílio de lâmpada de luz UV portátil ($\lambda = 365$ nm).

Palavras-chave: Eletrofiação; Fluorescência; Explosivos.**Trabalho selecionado para a JNIC:** UFAL.**Introdução**

No final do século XX registrou-se um intenso crescimento e consolidação da nanociência e a nanotecnologia (N&N) proporcionando o desenvolvimento de novos materiais com propriedades diferenciadas. Atualmente, a N&N é um dos ramos da ciência que mais se desenvolve com altos investimentos em pesquisa permitindo avanços para diversos setores (PASCHOALINO; MARCONE; JARDIM, 2010; ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

Dentre os materiais provenientes da N&N, o processamento de materiais poliméricos em escala nanométrica recebe constante atenção. A técnica de eletrofiação é uma das técnicas de processamento de polímeros que se destaca pela capacidade de fabricação de materiais em diâmetros de escala nanométrica, com flexibilidade, alta porosidade e elevada área superficial associados as vantagens de ser uma técnica de abordagem simples, econômica e com escala de produção significativa. Dessa forma, as nanofibras poliméricas produzidas por eletrofiação são consideradas promissoras, vantajosas e versáteis para atuarem como sensores portáteis na detecção de várias espécies químicas (CHOI *et al.*, 2017; COSTA *et al.*, 2012; XUE *et al.*, 2019).

A eficácia da eletrofiação em produzir materiais nanométricos é ampla e engloba vários setores. Em relação aos sensores, constata-se um crescente interesse no desenvolvimento de sensores químicos baseados em nanofibras poliméricas que sejam altamente sensíveis, seletivos e com rápido tempo de resposta para serem utilizados na detecção de vapores provenientes de explosivos, monitoramento ambiental e cuidados de saúde. As nanofibras eletrofiadas utilizadas como sensores ópticos de alto desempenho apresentam uma mudança na cor, fluorescência ou resistência após o contato com o analito de interesse (CHOI *et al.*, 2017).

Portanto, o objetivo deste trabalho foi preparar membranas de policaprolactona (PCL) modificados com o fluoróforo bis-fluoreno-tiofeno (FBT) pela técnica de eletrofiação e realizar caracterizações a partir das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), e assim obter o diâmetro médio das fibras, espectroscopia de fluorescência (FL) e análises qualitativas de extinção da fluorescência (*quenching*) frente a compostos explosivos de interesse forense, dentre eles o explosivo nitroaromático TNT.

Metodologia

A preparação das nanofibras foi realizada através da técnica de eletrofiação e envolveu as etapas descritas a seguir. A primeira etapa do processo de eletrofiação, etapa preliminar ao processamento, é o preparo da solução polimérica contendo o polímero matriz e o fluoróforo. Para obtenção deste material, as metodologias de Schnell *et al.* (2007), Li *et al.* (2007) e Mazzini Júnior *et al.* (2020) foram utilizadas como base para a escolha dos parâmetros empregados.

Preparou-se uma solução de poli(caprolactona) (PCL) contendo bis-fluoreno-tiofeno (FBT) em uma mistura de Clorofórmio/Metanol. A solução foi coberta com papel alumínio e mantida sob agitação. Após esse tempo, seguiu-se para a etapa do processamento por eletrofiação da solução.

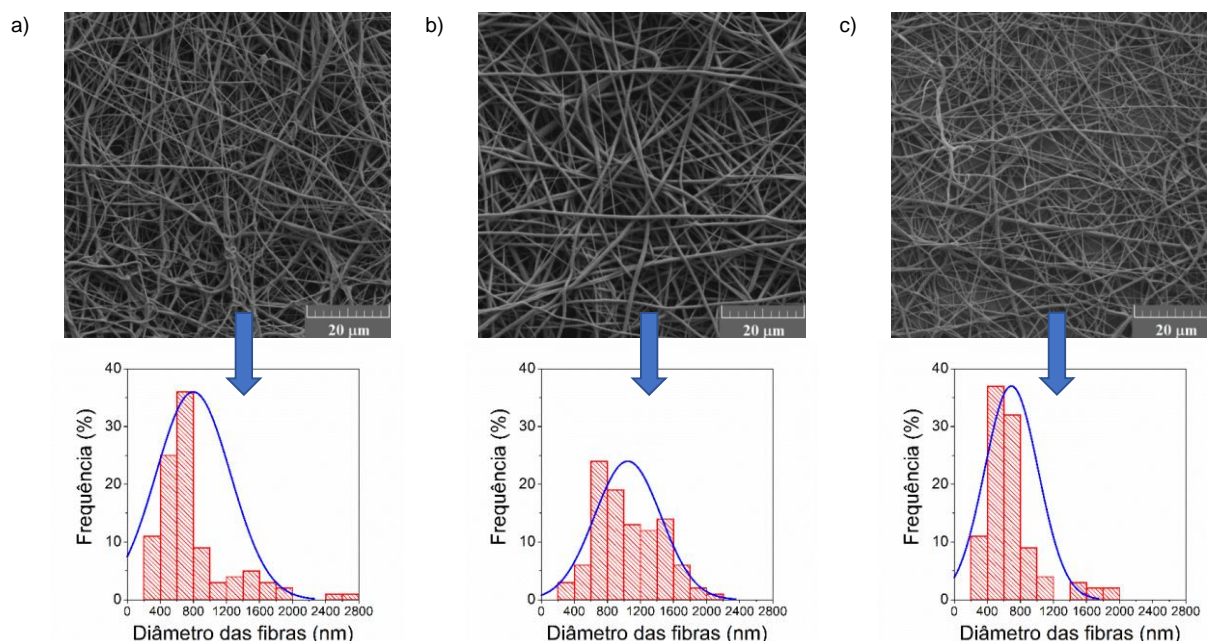
A solução preparada foi inserida no sistema de eletrofiação para obtenção das fibras. O sistema encontrava-se dentro de uma capela de exaustão e constituiu-se de uma fonte de alta tensão com fios conectores, suporte universal, seringa de vidro com agulha (40 mm x 1,2 mm) e coletor vertical recoberto por papel alumínio. As soluções foram submetidas a variação da tensão aplicada (12, 17 e 20 kV) e variação do tempo de aplicação da tensão (60, 180 e 600 segundos). A distância de trabalho foi de 12 cm e monitorou-se os parâmetros ambientais (umidade e temperatura), de forma que eles foram realizados à temperatura ambiente e quando a umidade relativa estava abaixo de 50 %.

Para caracterizar a membrana obtida, utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a espectroscopia de fluorescência (FL) e as análises qualitativas para utilização como dispositivo óptico fluorescente frente a explosivos nitroaromáticos. Mensurou-se os valores de diâmetro médio das fibras no software ImageJ e obteve-se o histograma com o software Origin. As análises de FL foram realizadas no espectrofluorímetro de modelo Fluorolog 3 e marca Horiba-Jobin Yvon. Para a realização dos testes de *quenching*, investigou-se o comportamento da extinção da fluorescência para 5 compostos: 2-metil-1,3,5-trinitrobenzeno (TNT), ciclotetrametilenotetranitramina (HMX), o tetranitrato de pentaeritrina (PETN), a emulsão (com composição variável que pode conter nitrato de amônia, guanidina e ureia) e o estopim (também com composição variável que pode conter nitratos) que foram cuidadosamente cedidos pela POAL, seguindo a metodologia proposta por Wang *et al.* (2012).

Resultados e Discussão

Em relação ao aspecto morfológico, observou-se que as membranas apresentaram superfície homogênea e com ausência de defeitos estruturais visuais para os parâmetros de solução utilizados e para os três potenciais aplicados (12, 17 e 20 kV). Além do aspecto visual, controlar a morfologia na escala de fibra individual é essencial para desenvolver sensores eficazes, uma vez que fibras com menor diâmetro são mais desejadas por apresentarem superfície aprimorada disponível para interação com os analitos (CHOI *et al.*, 2017). A **Figura 1** exibe as micrografias obtidas por MEV, em escala de 141 μm , e os respectivos histogramas com a curva normal.

Figura 1 - Micrografias de MEV e histograma de distribuição do diâmetro médio das fibras presentes nas membrana de PCL / FBT com a tensão aplicada de a) 12 kV, b) 17 kV e d) 20 kV.



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

O diâmetro médio das fibras foi obtido a partir do histograma. As fibras obtidas com uma tensão aplicada de 12 kV apresentaram diâmetro médio de 797 ± 450 nm, as com a tensão aplicada de 17 kV o diâmetro médio foi de 1046 ± 400 nm e com a tensão aplicada de 20 kV o diâmetro médio obtido foi de 690 ± 324 nm. Para os histogramas de 12 kV e 20 kV, a maioria dos valores encontra-se no intervalo entre 400 a 1000 nm, enquanto

para o histograma de 17 kV, existe uma maior variabilidade dos valores de diâmetro localizando-se na faixa de 400 a 1600 nm.

Mazzini Junior *et al.* (2020) ao incorporar fluoróforos na matriz de PCL obteve diâmetros médios menores do que os reportados neste trabalho. Isso pode ser explicado devido ao tamanho dos fluoróforos, visto que o FBT é uma molécula grande quando comparado aos fluoróforos utilizados pelo autor, que foram a dansil cadaverina e dansil glicina. Embora os valores reportados por Mazzini Junior *et al.* (2020) terem apresentado diâmetros menores, as fibras obtidas por ele apresentaram maior quantidade de *beads*, que não foram observadas neste trabalho.

A luminescência a olho nu foi avaliada com auxílio da excitação por lâmpada de luz UV portátil (para $\lambda = 365$ nm). Verificou-se que as membranas contendo apenas PCL não apresentam fluorescência (polímero opticamente inerte), enquanto as membranas de PCL / FBT exibiram a fluorescência azul ciano, característica do fluoróforo FBT (FU *et al.*, 2013). Pontuou-se, para as 3 tensões aplicadas, a presença de fluorescência uniforme de FBT por toda a manta, o que sugere a homogênea distribuição do fluoróforo no polímero matriz, assim como Wang *et al.* (2012) observou nas mantas de pireno dopadas com Poliestireno (PS).

O comportamento da extinção da fluorescência foi investigado para 5 compostos: o TNT, HMX, PETN, a emulsão e o estopim, exibido na **Figura 2**. O mecanismo de *quenching* só aconteceu, de forma evidente, para a membrana que teve contato com o TNT, pois, nesse caso, o mecanismo foi atribuído à transferência de elétrons fotoinduzida (PET) da molécula doadora em elétrons (FBT) para a molécula aceptora em elétrons (TNT). O elétron presente na banda de condução (orbital molecular LUMO) do fluoróforo FBT migra para a banda de condução (orbital molecular LUMO) da molécula nitroaromática, em virtude dos nitroexplosivos apresentarem baixas energias de LUMO que podem aceitar o elétron. Esse mesmo *quenching* não ocorreu após o contato da nanofibra com o HMX e o PETN, e isso pode ser justificado pois os explosivos nitroaromáticos possuem elétrons π para facilitar suas ligações intercalativas, diferentemente dos explosivos nitramina e nitroéster. Para a emulsão e o estopim, que podem conter nitratos inorgânicos, o mecanismo de *quenching* também não ocorreu, ou ocorreu de forma pequena, uma vez que as energias LUMO dos sais de nitrito e nitrato inorgânicos são muito altas para transferência de elétrons energeticamente favoráveis, o que pode explicar essa ausência de *quenching* (WANG *et al.*, 2012).

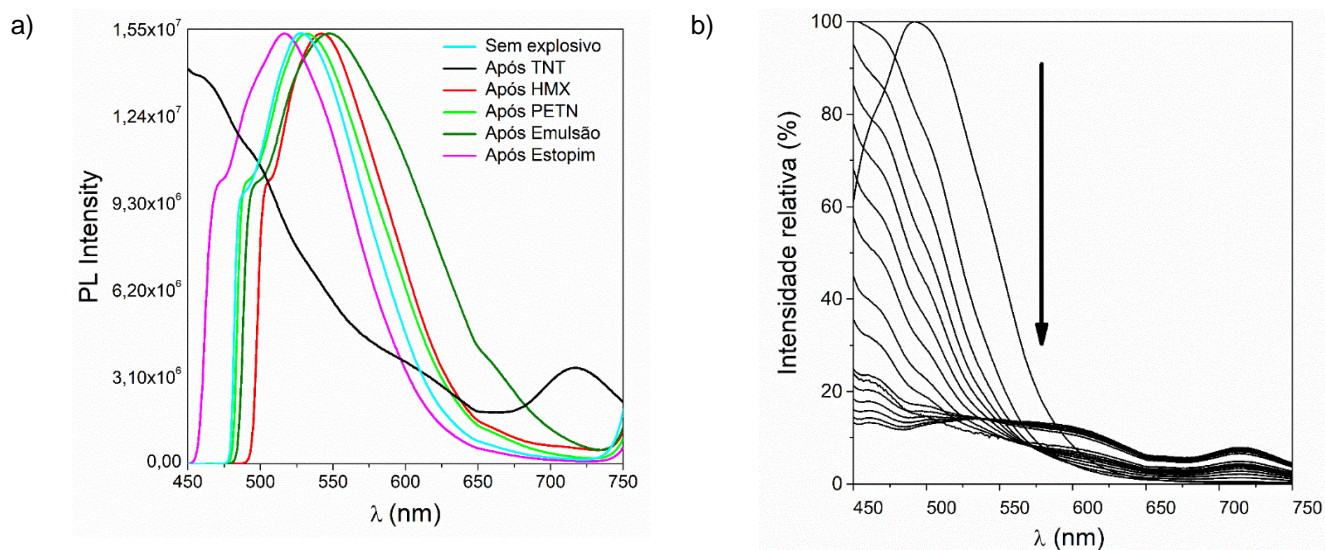
Figura 2 - Resultado dos testes de *quenching* para as membranas de PCL / FBT.

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

Para verificar a redução na fluorescência, a espectroscopia de fluorescência foi realizada antes e depois da exposição aos explosivos. A **Figura 3A** exibe os espectros de emissão para as membranas sem contato com explosivo e para as membranas após o contato com esses 5 compostos. Os espectros de fluorescência confirmam as análises visuais de que o mecanismo de *quenching* apenas ocorreu de forma significativa após o contato da nanofibra com o explosivo nitroaromático TNT.

Após a investigação para os 5 compostos, foi realizado o estudo cinético da espectroscopia de fluorescência referente a exposição do explosivo TNT sólido frente a membrana de PCL / FBT, com o objetivo de quantificar o *quenching* ao longo do tempo. A **Figura 3B** exibe os espectros de emissão para a membrana após o contato com o TNT durante um tempo total de análise de 5 h e 55 minutos, de forma que cada espectro é referente a um determinado tempo após a exposição. Destaca-se que ocorreu a redução na intensidade de emissão (para $\lambda = 492$ nm) de 18,92 % após 2 minutos, 32,74 % após 12 minutos, 51,74 % após 32 minutos, 67,54 % após 1 h e 2 minutos, 79,69 % após 2 h e 2 minutos e 87,76 % após o tempo total de 5 h e 55 minutos.

Figura 3 – Espectros de emissão para a) membrana de PCL / FBT antes e após a exposição aos 5 compostos e b) a membrana de PCL / FBT após a exposição ao TNT, com tempo total igual a 5 h e 55 minutos.



Conclusões

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

Através da microscopia eletrônica de varredura, foi possível apontar a formação de nanofibras com pouquíssimos defeitos estruturais, para as três tensões utilizadas. Constatou-se a satisfatória incorporação do FBT junto ao PCL e a formação de fibras com diâmetro médio entre 690 a 1046 nm (797 ± 450 nm para a tensão de 12 kV, 1046 ± 400 nm para 17 kV e de 690 ± 324 nm para 20 kV). A incorporação do fluoróforo na matriz polimérica também foi evidenciada através da espectroscopia de fluorescência, de forma que as propriedades luminescentes da membrana foram alcançadas, destacando a presença uniforme de fluorescência azul ciano em todo material, sob luz UV.

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

Referências bibliográficas

CHOI, S. J. *et al.* Electrospun Nanostructures for High Performance Chemiresistive and Optical Sensors. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 302, n. 8, p. 1–37, 2017.

COSTA, R. G. F. *et al.* Eletrospiação de Polímeros em Solução: parte I: fundamentação Teórica. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 170–177, 8 maio 2012.

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

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

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

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

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

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

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

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