

## INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE DIFERENTES COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS NA CONFORMAÇÃO E SUPRESSÃO DA LUMINESCÊNCIA DE NANOFIBRAS DE PMMA\_PFO

Idelma A. A. Terra<sup>1</sup>, Rafaela C. Sanfelice<sup>2</sup>, Gustavo T. Valente<sup>3</sup>, Daniel S. Correa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Nanotechnology National Laboratory for Agriculture (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG

<sup>3</sup>São Carlos Institute of Physics, University of São Paulo, São Carlos, SP, Brazil.

iaterra@yahoo.com.br

**Classificação:** Desenvolvimento de sensores e biossensores nanoestruturados

### Resumo

Materiais poliméricos com propriedades elétricas e/ou ópticas superiores são fundamentais para o desenvolvimento de sensores ópticos de gás, onde os polímeros conjugados desempenham um papel importante devido à sua conjugação eletrônica. Neste trabalho, relatamos uma via simples para desenvolver nanofibras eletrofiadas altamente fluorescentes de Polimetilmetacrilato (PMMA) contendo baixas concentrações de Polifluoreno (PFO). As nanofibras PMMA\_PFO foram caracterizadas por análise de microscopia eletrônica, termogravimétrica (TGA) e espectroscopia óptica. As alterações das propriedades de luminescência foram avaliadas expondo as nanofibras de PMMA\_PFO à compostos orgânicos voláteis distintos (COVs). As alterações nas propriedades da luminescência foram analisadas em termos de mudanças conformacionais de fase amorfa para fase  $\beta$  do PFO quando as nanofibras foram expostas aos COVs. Os resultados sugerem que as nanofibras produzidas são altamente potenciais para aplicações de sensores de gás óptico baseadas em e supressão da luminescência.

**Palavras-chave:** Polímero conjugado; Eletrofiação; Compostos Orgânicos Voláteis; Sensor de gás óptico; Supressão da luminescência.

### INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF DIFFERENT VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN THE CONFORMATION AND LUMINESCENCE QUENCHING OF PMMA\_PFO NANOFIBERS

#### Abstract

Polymeric materials with superior electrical and/or optical properties are highly demanded for designing optical gas sensors, where conjugated polymers play an important role due to their  $\pi$ -electron conjugation. In this work, we report on a simple route to develop highly fluorescent electrospun nanofibers of poly (methyl methacrylate) (PMMA) containing low contents of Polyfluorene (PFO). The PMMA\_PFO nanofibers were characterized by SEM, Thermogravimetric analysis (TGA), and optical spectroscopic optical. The variation in luminescence properties were evaluated by exposing the PMMA\_PFO nanofibers to distinct volatile organic compounds (VOCs). The changes in luminescence properties, of PMMA\_PFO nanofibers were analyzed in terms of conformational changes from glassy-phase to  $\beta$ -phase of PFO when the nanofibers were exposed to the VOCs. The results suggest the PMMA\_PFO electrospun nanofibers are potential materials for optical gas sensor applications based on luminescence quenching.

**Keywords:** Conjugated polymer; Electrospinning; Volatile organic compounds; Optical gas sensor; Luminescence quenching.

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, estudos extensivos baseados em polímeros conjugados possibilitaram o desenvolvimento de diversas áreas, incluindo sensores (Correa et. al. 2014). Entre os diferentes polímeros conjugados, o polifluoreno (PFO) vem se destacando devido à sua morfologia e propriedades foto-físicas, tais como fotoluminescência, mobilidade portadora de carga, e alto ganho óptico (Palacios et. al. 2010) (Perevedentsev et. al. 2016). Outra característica importante do PFO está relacionada à sua conformação, uma vez que apresentam duas fases distintas: uma fase  $\alpha$  amorfa (vítrea) e uma fase  $\beta$  (Ariu et. al. 2003). A estrutura conformacional depende das condições de síntese e também do ambiente que envolve, incluindo a temperatura e o tipo de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) que o polímero está exposto, tornando-se um potencial candidato como plataforma ativa para aplicações de sensores.

Neste contexto, desenvolvemos nanofibras de Polimetilmetacrilato (PMMA) e Polifluoreno (PFO) eletrofiadas, e investigamos como uma plataforma sensorial para COVs. A eletrofiação (Mercante et. al. 2017) é uma técnica de formação de nanofibras de baixo custo que permite obter estruturas morfologia flexível, leve e com grande relação superfície/volume. O PMMA foi utilizado como matriz devido à sua elevada janela de transmissão espectral e resistência mecânica. A influência de distintos COVs sobre a conformação e as propriedades fotoluminescentes das nanofibras PMMA\_PFO foi investigada. As características morfológicas e espectroscópicas das nanofibras foram investigadas por várias técnicas físico-químicas: SEM, TGA e espectroscopia de fluorescência. A plataforma nanoestruturada demonstrou potencial para aplicação como sensor óptico para a detecção de COVs com base na supressão da fluorescência.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

Polimetilmetacrilato (PMMA),  $MM=350.000 \text{ g.mol}^{-1}$  comprado da Sigma-Aldrich. Agente dispersante, Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) comprado pela Miracema-Nuodex. Poli (9,9 diocilfluoreno) (ADS 129BE) (PFO) comprada da American Dye Source. Compostos químicos etanol, tolueno, tetrahidrofurano, acetona, diclorometano e clorofórmio foram comprados da Synth.

### 2.2 Métodos

#### 2.2.1 Síntese das nanofibras de PMMA\_PFO

Inicialmente, 5% de PMMA (m/v em relação ao solvente), 10% de CTAB (m/v em relação ao PMMA) e  $x\%$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0$  e  $2.0\%$ ) de PFO (m/v em relação ao PMMA), foram dissolvidos em clorofórmio (solvente) e agitados por 12hs à temperatura ambiente. Em seguida, as nanofibras de PMMA\_x%PFO (concentração de PMMA foi mantida fixa) foram obtidas usando um aparato para eletrofiação (não comercial).

#### 2.2.2 Caracterização morfológica e físico química

A morfologia das nanofibras de PMMA e PMMA\_0.5%PFO foram analisadas usando o microscópio eletrônico de varredura (SEM, JEOL 6510) operando em 10 kV, e os diâmetros das mesmas foram estimados usando o programa de análise de imagem (Image J, National Institutes of Health, USA).

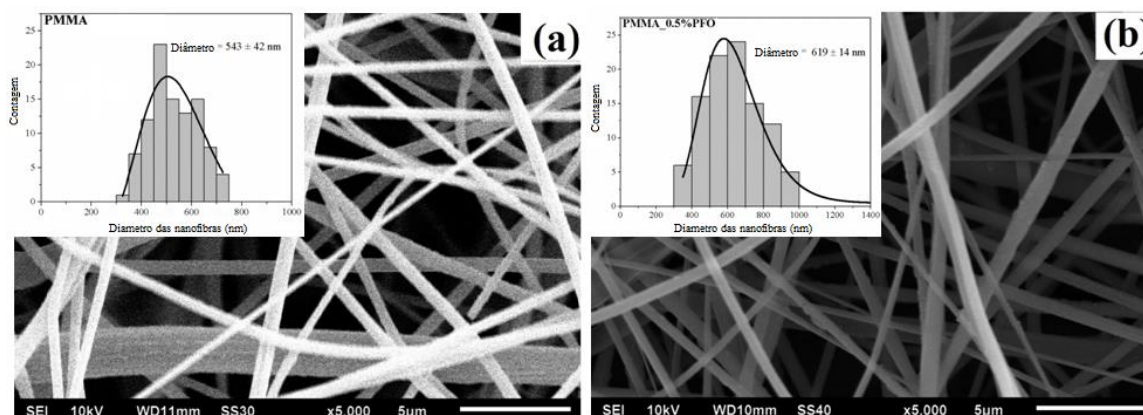
#### 2.2.3 Caracterização espectroscópica

Os espectros de fotoluminescência (FL) foram obtidos usando um fluorímetro Shimadzu RF-5301 PC no intervalo espectral de 400-550 nm com excitação em 390 nm. Todas as medidas espectroscópicas foram realizadas à temperatura ambiente. A detecção dos COVs foi analisada pelas respostas de FL das nanofibras de PMMA/PFO após exposição aos COVs.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Caracterização físico-química e morfológica

As Figuras 1 (a) e 1 (b) mostram as imagens de MEV das nanofibras de PMMA e PMMA\_0,5%PFO, respectivamente, e a distribuição de tamanho dos diâmetros das nanofibras. O diâmetro médio da nanofibra de PMMA e PMMA\_0,5% PFO foram  $540 \pm 85$  e  $650 \pm 152$  nm, respectivamente, indicando que não há diferenças significativas entre os diâmetros das nanofibras. As superfícies de ambas nanofibras têm uma forma uniforme, que indica uma síntese bem controlada das mesmas.

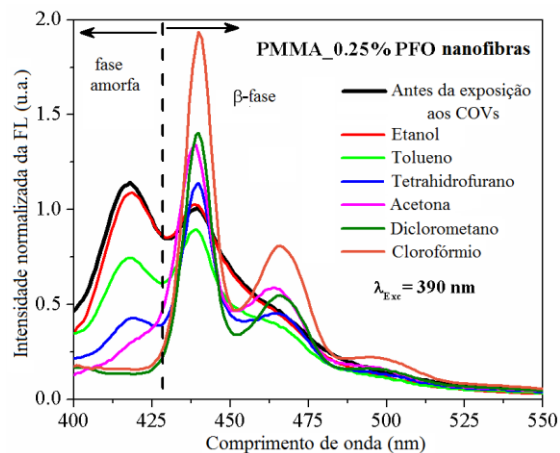


**Figura 1.** Imagens de MEV e histogramas das nanofibras (a) PMMA e (b) PMMA\_0.5%PFO.

### 3.2 Caracterização espectroscópica e detecção dos COVs

Na figura 2 apresentamos o espectro normalizado da luminescência das nanofibras de PMMA\_0.25%PFO obtido sob excitação em 390 nm (linha na cor preta). A forma da linha e a posição dos comprimentos de onda são similares a resultados reportados na literatura (Kuo, Lin, and Chen 2007). É possível observar as bandas de emissão centradas em 420, 440 e 465 nm. A banda de emissão em torno de 420 nm é atribuída à transição  $S_1 \rightarrow S_0$  (0-0 transição) do PFO em estado amorfo, enquanto a emissão da banda em 440 nm é referente à transição 0-0 na morfologia da fase  $\beta$  do PFO (Ariu et al. 2003). Estes resultados revelam as características de fotoluminescência de ambas as fases na nanofibra PFO PMMA\_0.25%, acima 440 nm a emissão é resultado da sobreposição espectral da transição eletrônica com o acoplamento de fônons.

Uma das formas de induzir a formação de fase  $\beta$  no PFO é modificar as condições do ambiente. Com este intuito, as nanofibras PMMA\_PFO foram expostas a diferentes compostos orgânicos voláteis (COVs) considerados solventes bons ou pobres. A Figura 2 mostra o espectro de FL normalizado das nanofibras PMMA\_0,25% PFO, na faixa de 400-550 nm usando sob excitação em 390 nm, após a exposição das nanofibras, durante 5 minutos em: etanol, tolueno, tetrahydrofurano, acetona, diclorometano ou clorofórmio. É possível observar a diminuição da luminescência da banda centrada em 420 nm (conformação amorfa) após a exposição aos COVs, enquanto se observa um aumento da intensidade das bandas em 440, 465 e 495 nm, o que surege a formação da fase  $\beta$  nas nanofibras. Especificamente, a intensidade da faixa de emissão a 420 nm é reduzida em um fator de 7% e 41% quando exposto à etanol e tolueno, respectivamente, os quais são considerados solventes pobres. No entanto, quando as nanofibras foram expostas a bons solventes, incluindo tetrahydrofurano, acetona, diclorometano ou clorofórmio, as intensidades de FL em 420 nm foram drasticamente reduzidas em 72%, 87%, 100% e 100%, respectivamente, indicando que uma grande parte das macromoléculas PFO das nanofibras mudou a morfologia para conformação de fase  $\beta$ .



**Figura 2.** Espectro de intensidade de luminescência normalizado das nanofibras PMMA\_0.25%PFO sob excitação em  $\lambda_{exc}=390\text{nm}$  após exposição (5 minutos) a diferentes vapores de COVs.

#### 4 CONCLUSÃO

Neste trabalho estudamos a propriedades físico-química das nanofibras de PMMA\_PFO obtidas pelo método de eletrofiação, as quais mostraram morfologia uniforme e intensa luminescência. Os resultados indicaram que as propriedades fluorescentes das nanofibras de PMMA\_PFO são fortemente influenciadas pela presença de diferentes COVs, devido à mudança de fase amorfa para fase  $\beta$  do PFO. As fases amorfas e  $\beta$  coexistente nas nanofibras eletrofiadas, entretanto, a exposição das mesmas a um gás específico tende a aumentar a presença de fase  $\beta$  nas nanofibras. Os resultados sugerem que as nanofibras de PMMA\_PFO tem um forte potencial para serem usadas como material de detecção em sensores ópticos de gás baseado em supressão da luminescência.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro da FAPESP, CNPq, CAPES, MCTI-SisNano and Embrapa - Rede Agronano from Brazil.

#### REFERÊNCIAS

- ARIU, M et. al. Exciton Migration in  $\beta$ -Phase Poly 9,9-Dioctylfluorene. *Physical Review B* v.67, n.19, p. 195333-1-195333-11, 2003.
- CORREA, D S et. al. Nanostructured conjugated polymers in chemical sensors: Synthesis, Properties and Applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v.14, n.9, p. 6509–6527, 2014.
- GOLDEN, R J et. al. Chloroform mode of action: Implications for cancer risk assessment. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, v.26, p.142–155, 1997.
- Kuo, C.; Chia-Hung, L.; Wen-Chang, C. Morphology and photophysical properties of light-emitting electrospun nanofibers prepared from Poly(fluorene) derivative/PMMA Blends. *Macromolecules*, v. 40, n.19, p. 6959–6966, 2007.
- Mercante, L. A. et al. 2017. Electrospinning-based (Bio)sensors for food and agricultural applications: A review. *Trends in Analytical Chemistry*, v.91, p. 91–103, 2017.
- Palacios, R. et. al. Phase morphology in ordered Poly(9,9-Dioctylfluorene) nanopillars by template wetting method. *Nanoscale Research Letters*, v. 6 n. 1, p. 1–5, 2010.
- Perevedentsev, A. et. al. Spectroscopic properties of Poly (9,9-Dioctylfluorene) thin films possessing varied fractions of  $\beta$ -Phase chain segments: Enhanced Photoluminescence Efficiency via Conformation Structuring. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, v.54 n. 16, p. 1995–2006, 2016.