

## ELETROFIAÇÃO APLICADA AO DESENVOLVIMENTO DE NANOFIBRAS ADSORVENTES VISANDO O APRIMORAMENTO DE TÉCNICAS DE (MICRO)EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

Camilla Fonseca Silva<sup>a</sup>, Daiane D. Moraes de Paula<sup>a</sup> e Keyller Bastos Borges<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del-Rei, Campus Dom Bosco, 36301-160 São João del Rei – MG, Brasil

Recebido em 18/11/2020; aceito em 26/03/2021; publicado na web em 26/04/2021

ELECTROSPINNING APPLIED TO THE DEVELOPMENT OF ADSORBENT NANOFIBERS AIMING AT IMPROVING SOLID PHASE (MICRO)EXTRACTION TECHNIQUES. The limitations and challenges associated with the complex analyte-matrix-interfering interactions make the development of new sorbent materials an attractive line in several research areas, ranging from the synthesis and characterization to the application of these materials. Among the different strategies for manufacturing sorbent nanomaterials, the electrospinning of nanofibers based on polymeric solutions incorporated into Metal-Organic Frameworks (MOFs), Molecularly Imprinted Polymers (MIPs) and Nanoparticles (NPs) have represented in recent years, one of the methods more versatile and promising with regard to obtaining materials with large surface area and potential for functionalization and chemical modification. In this sense, the objective of this contribution is to highlight recent work aimed at the synthesis of electrospun nanofibers applied in adsorption and sample preparation processes, highlighting the synthetic nanofiber strategies based on MOFs, MIPs and NPs and the main challenges and perspectives of the applications, although little explored, of these materials in solid phase extraction and microextraction techniques.

Keywords: electrospinning; nanofibers; sample preparation; adsorption.

### INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a Ciência dos Materiais se tornou um dos campos científicos mais atraentes e inovadores, principalmente no que diz respeito ao desenvolvimento de novos materiais de dimensões nanométricas, conhecidos como nanomateriais. Contudo, percebe-se que consideráveis esforços da comunidade científica atual têm sido empreendidos no sentido de modificar a estrutura química de materiais já conhecidos e/ou de novos materiais por meio do desenvolvimento de novas estratégias sintéticas, a fim de adequá-los, ou ainda, potencializá-los para diversas aplicações, incluindo separações analíticas e bioanalíticas.<sup>1-3</sup>

A Eletrofiação (ou mais comumente conhecida, do inglês, como *electrospinning*) tem sido reportada na literatura como uma das tecnologias mais utilizadas para a fabricação de nanomateriais, devido às suas potencialidades como simplicidade, baixo custo e versatilidade, aliadas à capacidade de produção de nanofibras altamente porosas e de grande área superficial específica, fatores esses que tornam os materiais eletrofiados, potencialmente úteis para sorção de diversos analitos em diversos tipos de amostras.<sup>3</sup> Em particular, tal tecnologia tem se mostrado extremamente atraente e aplicável nos últimos anos na Ciência das Separações, dado o número crescente de artigos nos últimos anos, dedicados à utilização de nanofibras eletrofiadas para aplicações em preparo de amostras, de acordo com dados da *Web of Science* (Figura 1).

Frente ao interesse da comunidade científica no desenvolvimento, aprimoramento e utilização da técnica de eletrofiação para produção de nanomateriais, essa revisão fornece em sua parte inicial uma visão geral da técnica, incluindo seu histórico, princípios e métodos, seguida de amplas discussões relacionadas às aplicações de nanofibras eletrofiadas em técnicas de preparo de amostras e processos de adsorção, utilizando novos materiais a base de soluções poliméricas incorporadas a outros materiais adsorventes e seletivos

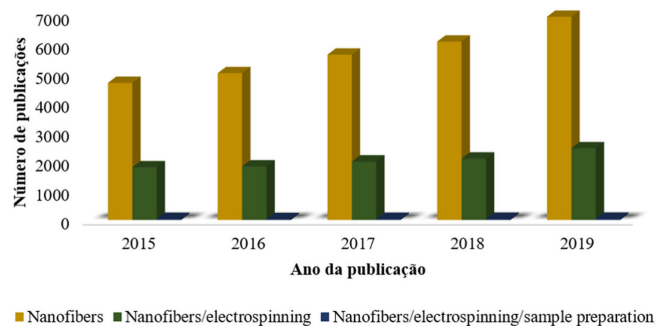


Figura 1. Representação esquemática do número de publicações por ano sobre nanofibras, nanofibras eletrofiadas e nanofibras eletrofiadas para preparo de amostras, nos anos de 2015 a 2019. Dados da *Web of Science*

convencionalmente já utilizados, como as estruturas metal-orgânicas (MOF, do inglês *Metal Organic Framework*), polímeros de impressão molecular (MIP, do inglês *Molecularly Imprinted Polymer*) e nanopartículas (NP, do inglês *Nanoparticles*).

### TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO

#### Surgimento e histórico da técnica

Embora o termo eletrofiação tenha sido utilizado a partir dos anos 90, a origem da técnica de produção de nano ou microfibras por meio da aplicação de força eletrostática, remonta ao século XIX.<sup>4-13</sup> O fenômeno observado pela primeira vez por Rayleigh, foi de fato consolidado experimentalmente por Cooley e Morton, ao descrever o método de aplicação de altas voltagens para produção de fios finos e relatar a influência da viscosidade e volatilidade da solução polimérica precursora, bem como da intensidade do campo elétrico aplicado na qualidade dos fios produzidos.<sup>14</sup> Anos mais tarde, Zeleny evidenciou em seu trabalho um modelo matemático para tratar o comportamento das soluções quando expostas à ação de um campo elétrico externo.<sup>15</sup>

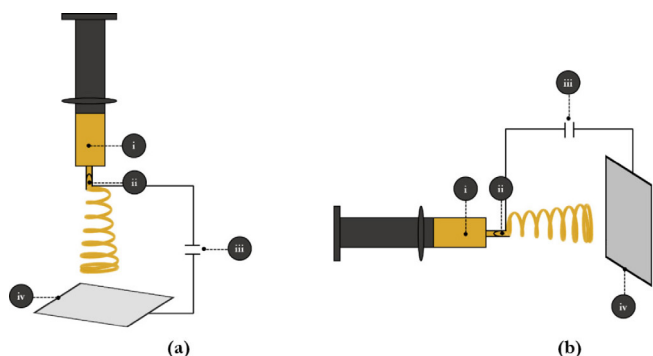
\*e-mail: keyller@ufsj.edu.br

Contudo, somente em meados do século XX, a eletrofiação teve de fato suas bases experimentais lançadas a partir da primeira patente depositada Formhals, que relatava a produção de fios têxteis de acetato de celulose dispersos em solução de acetona e éter monometílico de etilenoglicol,<sup>4</sup> seguido das contribuições de modelagem matemática propostas por Taylor acerca do processo de distorção e alongamento da gota de solução precursora formada na extremidade da agulha ou capilar, no formato característico de um cone (conhecido como Cone de Taylor) devido a aplicação de forças eletrostáticas.<sup>16</sup>

Desde então, diversas patentes incluindo diferentes soluções poliméricas foram arquivadas, fazendo com que a popularidade da técnica fosse alcançada no meio científico, tanto pelo interesse em estudar o processo de eletrofiação, quanto a natureza e utilidade das nanofibras produzidas. No campo específico da Ciência das Separações, a eletrofiação ganhou destaque com o interesse em produzir estruturas fibrosas de alto desempenho analítico como metais, semicondutores, polímeros, cerâmica e compósitos (modificados pré ou pós-eletrofiação), com diâmetros micrométricos ou nanométricos.<sup>1-3</sup>

### O processo de eletrofiação

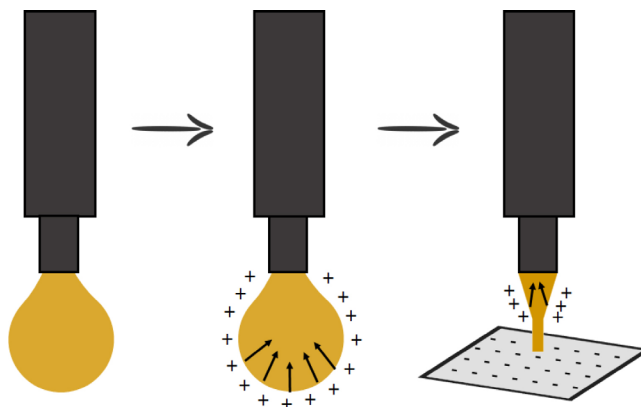
O conceito de eletrofiação se refere à produção de fibras (em geral, nanométricas) formadas a partir de soluções precursoras expostas a um campo elétrico em condições de pressão e temperatura ambiente, sendo em geral, o sistema composto basicamente de quatro componentes: (i) Bomba de seringa para transporte da solução precursora; (ii) Agulha ou fiação; (iii) Fonte de energia de alta tensão (da ordem de KV) e (iv) Coletor aterrado. O sistema tipicamente é montado adotando a configuração vertical (Figura 2a) ou ainda, pode assumir a configuração horizontal, sendo esta menos comum (Figura 2b).<sup>17-19</sup>



**Figura 2.** Diagrama esquemático de um sistema de eletrofiação com: (i) bomba de seringa; (ii) fiação/agulha; (iii) fonte de alta tensão e (iv) coletor aterrado. A alta tensão é aplicada entre a fiação e o coletor aterrado. Em (a) configuração vertical e (b) configuração horizontal

O processo consiste basicamente de três etapas sequenciais, a primeira de formação do fluxo da solução precursora, a segunda do alongamento dos fios e a terceira da solidificação da fibra. Desta forma, inicialmente ocorre a formação da gota de solução precursora na ponta da fiação (ou da agulha) seguida do seu carregamento eletrostático, sendo a etapa inicial deste carregamento marcada pelo balanço entre as forças de natureza eletrostática (através de relação ao coletor) e a tensão superficial da solução (repulsiva em relação ao coletor).<sup>4</sup> Subsequentemente, devido ao aumento da intensidade crítica do campo elétrico, até o seu valor crítico, as forças eletrostáticas superficiais da gota superam a tensão superficial que a sustenta, resultando na ejeção forçada do jato de solução do polímero precursor, no formato alongado e distorcido, denominado

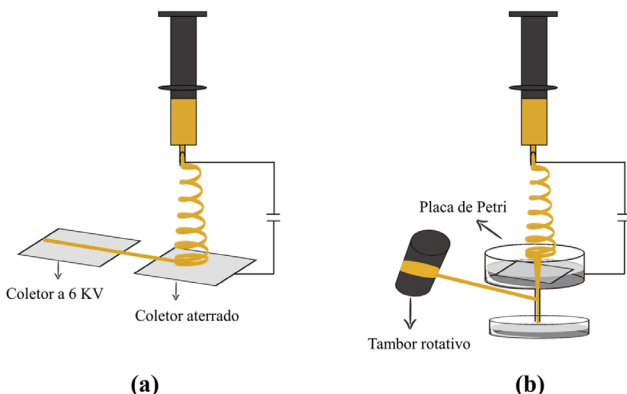
Cone de Taylor, conforme apresentado na Figura 3. Por fim, ocorre a volatilização do solvente em contato com a atmosfera ambiente, de forma que o material sólido é depositado sob o coletor.<sup>17-19</sup>



**Figura 3.** Esquema representativo do alongamento e distorção das gotas no formato de Cone de Taylor. As setas na gota representam a tensão superficial, os sinais positivos representam as cargas elétricas acumuladas na superfície da gota e os sinais negativos representam as cargas elétricas acumuladas no coletor

### Modificações na configuração do sistema de injeção e de coleta

De acordo com a seção anterior, as nanofibras comumente são coletadas aleatoriamente em uma placa coletora metálica ou coberta por folha de papel alumínio. Porém, para serem usadas em determinadas aplicações, o alinhamento unilateral destas pode ser crucial. A Figura 4a representa um aparato experimental com dois coletores que visam melhorar a orientação e posicionamento das fibras.<sup>20</sup> Análogo ao sistema anterior, o primeiro coletor é aterrado, enquanto o segundo é mantido a 6 kV, o que força o polímero eletrostaticamente carregado (ver: Cones de Taylor) a saltar para o segundo coletor, produzindo fibras com alto nível de alinhamento.<sup>20,21</sup> Além dessa, outras estratégias podem ser utilizadas para produção de nanofibras alinhadas, a exemplo do uso de um coletor aterrado em uma placa de Petri envolta por um fio fino de cobre metálico conectado a um tambor rotativo (motorizado) com velocidade de rotação controlada (Figura 4b). Neste sistema, as fibras são coletadas de forma desordenada na placa de Petri, porém adquirem ordenamento no tambor rotativo.<sup>22,23</sup>



**Figura 4.** Esquema representativo de configurações de coleta de nanofibras. Em: (a) sistema de coletores paralelos e (b) sistema de coleta com tambor rotativo

Outras diferentes propriedades, além do alinhamento e ordenamento, podem ser obtidas por meio de simples ajustes do

sistema operacional. No caso específico da eletrofiação coaxial, emprega-se um sistema semelhante ao da eletrofiação comum, porém, com modificações no sistema de injeção da solução precursora. Basicamente, insere-se de forma concêntrica, uma agulha de menor diâmetro no interior de uma agulha de diâmetro interno maior, sendo que as duas recebem de forma independente, mas simultânea, duas soluções precursoras distintas, conforme mostrado na Figura 5.<sup>24,25</sup>

A produção da nanofibra coaxial ocorre pelo mesmo mecanismo da eletrofiação comum, em que a solução precursora P1 passada pela agulha de menor diâmetro se deforma (formando o cone de Taylor) e a solução precursora P2 passada pela agulha de maior diâmetro, desenvolve-se na ponta dos cones.<sup>24</sup> O uso deste sistema permite a produção de materiais com estrutura casca-núcleo (*core-shell*), que apresentam propriedades diferenciadas pela combinação das propriedades de duas soluções precursoras distintas. Em relação a viscosidade, é necessário que ambas as soluções poliméricas apresentem viscosidade suficiente para ultrapassar a tensão interfacial entre as duas soluções e formar a estrutura desejada.<sup>24-26</sup>

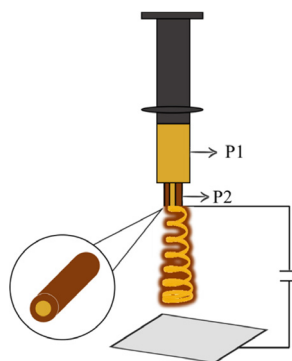


Figura 5. Esquema representativo do sistema de eletrofiação coaxial para produção de nanofibras *core-shell*

### Parâmetros de influência na eletrofiação

Embora a técnica seja considerada versátil e eficiente para produção de diversas nanofibras, consensualmente, diversos autores relatam a necessidade de otimizar os parâmetros relacionados: (i) a natureza da solução precursora (como concentração, viscosidade, tensão superficial e condutividade); (ii) ao processamento das fibras (como intensidade do campo elétrico aplicado, vazão, diâmetro da agulha/fieira e distância do coletor) e (iii) as condições ambientais (como pressão, temperatura e umidade); a fim de se obter materiais com boa reprodutibilidade e funcionalidade.<sup>3,4</sup>

#### Parâmetros da solução polimérica

Em relação aos parâmetros da solução, fatores como concentração, viscosidade, tensão superficial (correlacionados entre si) e condutividade da solução precursora interferem diretamente na estrutura dos materiais obtidos.<sup>27-30</sup> A variação na concentração da solução afeta a formação das fibras devido as influências em suas propriedades, como viscosidade e tensão superficial. Assim, em concentrações baixas, a consequente baixa viscosidade da solução precursora, pode ocasionar o processo de eletropulverização, no qual o jato da solução precursora divide-se em gotículas durante o transporte até o coletor, levando a formação de NPs em vez de nanofibras. Já em concentrações intermediárias, podem ser formadas misturas de NPs e nanofibras, porém com nanofibras pouco estáveis. Finalmente, em altas concentrações, em geral conduz-se a obtenção de nanofibras lisas, uniformes e sem grânulos, demonstrando a importância de se trabalhar em faixas de concentração adequadas.<sup>27,28</sup>

Além da concentração, a influência do peso molecular da solução precursora também tem um efeito direto na viscosidade da solução. Dessa forma, ao diminuir o peso molecular da solução pode haver a formação de grânulos na fibra, ao passo que, ao aumentar o peso molecular, há uma maior tendência de obtenção de fibras lisas e uniformes.<sup>29</sup> Já em relação a condutividade, em geral o seu aumento favorece a formação de fibras mais finas e uniformes, sendo que esse fator é determinado principalmente pelo tipo de precursor, tipo de solvente e adição de sal.<sup>30</sup>

#### Parâmetros do processo

Em relação aos parâmetros do processo, fatores como tensão aplicada, vazão da solução precursora, distância do alvo coletor e diâmetro da agulha/fieira são cruciais na produção das nanofibras.<sup>31-35</sup> A variação da tensão aplicada é o fator crucial, pois o material só será ejetado no sentido do coletor se a tensão aplicada for maior do que a tensão limite. Ao se aplicar valores mais altos de tensão, verifica-se um aumento das forças repulsivas eletrostáticas, levando a consequente diminuição do diâmetro da nanofibra ou em alguns casos, a formação de NPs.<sup>31,32</sup>

Além do controle da tensão aplicada, recomenda-se que vazão da solução precursora dentro da seringa, tenha taxa de fluxo mais baixa, a fim de se oferecer tempo suficiente para a polarização da gota e para seu consequente alongamento, não observado em casos de operações com alta taxa de fluxo que acarretam a formação de fibras com diâmetro espesso, devido ao curto tempo de secagem (que ocorre à medida que o jato se afina) antes de atingir o coletor.<sup>33</sup> Já em relação à distância entre o coletor e a ponta da seringa, verifica-se que em casos de curtas distâncias, o tempo oferecido para a solidificação da fibra também é curto e a volatilização do solvente é apenas parcial, podendo levar a formação de NPs, enquanto no caso de longas distâncias, fibras com diâmetros muito espessos podem ser obtidas.<sup>34,35</sup>

#### Parâmetros ambientais

Em relação aos parâmetros ambientais, fatores como umidade e temperatura podem afetar os diâmetros e morfologias das fibras obtidas.<sup>30-33</sup> O aumento da temperatura, acarreta no aumento da taxa de evaporação do solvente, enquanto reduz a viscosidade da solução precursora e, portanto, acarreta a produção de nanofibras com diâmetros menores. Já a umidade, ao ser diminuída, acarreta o aumento da velocidade da evaporação do solvente, enquanto a alta umidade acarreta o aumento do diâmetro, fazendo com que sejam obtidas fibras mais grossas.<sup>36</sup>

### APLICAÇÕES DE NANOFIBRAS ELETROFIADAS EM PROCESSOS ANALÍTICOS

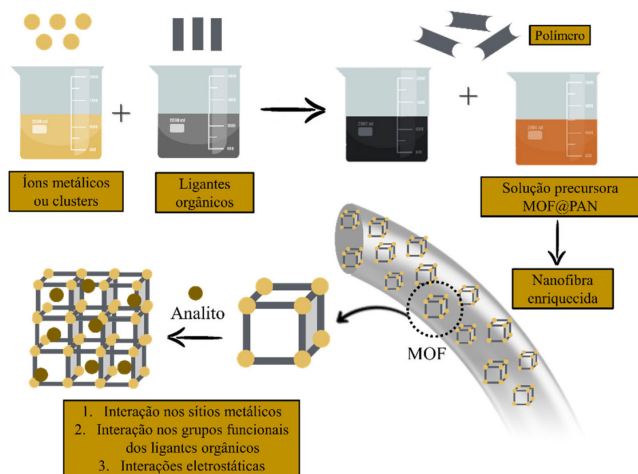
Devido a versatilidade da técnica de eletrofiação, diferentes materiais, como partículas esféricas, fibras de mono ou multicamadas, podem ser obtidos e posteriormente aplicados em processos analíticos como preparo de amostras e adsorção. A redução das dimensões dos materiais eletrofiados às escalas micro ou nanométrica (com diâmetros que variam 10 nm a 10  $\mu$ m), permitem aprimorar significativamente as propriedades químicas e mecânicas destes, além de acarretar o aumento da área superficial, e por consequência, da capacidade extratora e da cinética de interação com moléculas alvo. Aliada ao poder de sorção, a possibilidade de funcionalidade, permite a obtenção de sorventes altamente seletivos para diferentes analitos.<sup>37</sup>

Frente ao grande número de artigos e revisões que descrevem a aplicabilidade de nanofibras eletrofiadas em preparo de amostras e processos de adsorção,<sup>37-45</sup> concentraremos nossa atenção às principais contribuições dos últimos anos relacionadas aos materiais de tendência de uso em preparo de amostras/adsorção e que têm sido

atualmente utilizados combinados com as nanofibras poliméricas, como MOF, MIP e NP. A combinação de MOFs, MIPs e NPs com nanofibras poliméricas atribuem diferentes propriedades físico-químicas aos materiais, gerando uma extensa classe de materiais convencionalmente chamados de nanofibras enriquecidas, aplicados extensivamente nas técnicas de extração em fase sólida (SPE, do inglês *solid phase extraction*) e microextração em fase sólida (SPME, do inglês *solid phase microextraction*).

### Nanofibras enriquecidas com MOFs

As MOFs são uma classe de materiais híbridos, de alta porosidade, alta área superficial, boa estabilidade térmica e química e que têm sido frequentemente aplicados, nas últimas décadas, em técnicas de preparo de amostras. Formados por meio da coordenação covalente de íons ou *clusters* metálicos à ligantes orgânicos, em um tipo de interação ácido-base de Lewis, as MOFs encontram-se na classe de compostos de coordenação, cuja estrutura tridimensional apresenta ambientes favoráveis à adsorção de analitos, aliados à alta transferência de massa para técnicas de SPE (Figura 6).<sup>46,47</sup>



**Figura 6.** Ilustração esquemática da obtenção de nanofibras enriquecidas com MOF via Eletrofiação e das interações envolvidas na sorção de analitos

Consensualmente, a presença dos ligantes orgânicos, em geral ácidos aromáticos, atribuem a existência de uma cavidade hidrofóbica, de alta afinidade para compostos orgânicos apolares ou de baixa polaridade, além da possibilidade do estabelecimento de interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio, empilhamento  $\pi$ - $\pi$ , dipolo-dipolo e interação eletrostática, permitindo maior eficiência como sorvente em comparação com outros materiais já conhecidos. Contudo, as maiores limitações desses materiais no que tange ao uso como extrator, se referem à baixa estabilidade química em meio aquoso e básico, além da dessorção incompleta ou irreversível dos analitos, devido à forte interação MOF-analito.<sup>46,47</sup> A Tabela 1 apresenta os principais trabalhos relatados nos últimos anos visando o desenvolvimento e utilização de nanofibras poliméricas incorporadas com MOFs para aplicações em preparo de amostras/adsorção.

Efome e colaboradores, em uma linha de três trabalhos sequenciais, produziram MOFs baseados em Fe(III) e Zr(IV) juntamente com os polímeros poliácridonitrila e fluoreto de polivinilideno para adsorção de íons Pb(II), Hg(II), Cd(II) e Zn(II) em solução aquosa.<sup>48,49</sup> Em todos os trabalhos, os autores relataram a alta capacidade de adsorção, o excelente desempenho de filtração e regeneração das membranas, além da alta estabilidade em meio aquoso com potencial uso para tratamento de água, sendo possível uma produção superior a 500 L

de água pura por  $m^2$  de membrana. Nesse mesmo sentido, Asiabi e col. relataram a utilização de nanofibras a base de Al(III) e quitosana, utilizadas como material adsorvente na técnica de SPE visando a extração de íons Pb(II) e Cd(II) em amostras de moluscos, tendo sido otimizados parâmetros como pH das amostras, quantidade de sorvente e concentração, tipo e volume de eluente. O material sintetizado apresentou excelentes propriedades, como grande área superficial e capacidade de adsorção superior às MOFs e quitosana isoladas, dada a combinação das vantagens do material não poroso inorgânico e do polímero orgânico.<sup>51</sup>

Visando a extração de aldeídos e estrogênios em urina, Liu e col. e Asiabi e col., respectivamente, relataram a utilização de nanofibras enriquecidas com MOF a base de Cu(II) e Zn(II). Liu e col. aplicaram o material sintetizado na técnica de microextração acoplada a cromatografia líquida de alta eficiência e otimizou parâmetros como a taxa de amostragem, taxa de eluição e natureza e volume do solvente de dessorção para seis diferentes aldeídos. A nanofibra eletrofiada desenvolvida por Liu e col. apresentou alta porosidade, grande área superficial, alta estabilidade e hidrofobicidade, além de excelente eficiência de extração.<sup>52</sup> Já as nanofibras sintetizadas por Asiabi e col. foram empacotadas em cartuchos de SPE, tendo sido também otimizados os parâmetros de eficiência na extração, como pH, força iônica, volume de amostra e reutilização do adsorvente, tendo sido obtidas recuperações de diferentes fármacos em amostras de urina na faixa de 82,8 a 94,8%.<sup>53</sup>

Nanofibras à base de Fe(II) e Cu(II) foram aplicadas com sucesso em SPE por Amini e col., Asiabi e col., e Arabsorkhi e col. visando a determinação de fármacos benzodiazepínicos como o nitrazepam e oxazepam, do canabinóide THC e do antibiótico tetraciclina em amostras de plasma, sendo que Amini e colaboradores utilizaram a técnica de SPE adaptada em ponteira (do inglês, *Pipette Tip Solid Phase Extraction*, PT-SPE) e os demais autores usaram a SPE tradicional.<sup>59,61,62</sup> Os autores reportaram recuperações de benzodiazepínicos em cerca de 92 a 100%, de THC de 88,2% a 92,4% e de tetraciclina de 97,3 a 104,5%. De forma análoga, a produção das nanofibras enriquecidas com MOFs se mostrou adequada para extração de sulfonamidas em amostras de carne animal, conforme relatado por Yan e col. A nanofibra eletrofiada foi aplicada como um adsorvente promissor na técnica de PT-SPE, com recuperações variando de 86 a 111%.<sup>64</sup>

### Nanofibras enriquecidas com MIPs

Os MIPs são uma classe de materiais poliméricos, de alta afinidade e seletividade para moléculas alvo, devido à presença de cavidades seletivas em sua estrutura, cujo tamanho, forma e funcionalidade química apresentam-se complementares à molécula molde (MM) utilizada no processo de polimerização, junto aos monômeros funcionais (MFs), especialmente organizados ao redor da MM, por meio do estabelecimento de ligações covalentes ou mais comumente, interações intermoleculares. A cavidade gerada após a eluição da MM por extração com solvente orgânico apropriado ou clivagem química, atribui ao material os sítios específicos de reconhecimento, favoráveis à retenção do analito em posteriores identificações e quantificações (Figura 7).<sup>67-69</sup>

Dessa forma, a abordagem de impressão molecular durante a eletrofiação, embora complexa devido às discrepâncias entre as técnicas, é alcançada por meio da introdução do polímero impresso pré-formado nas matrizes poliméricas a serem eletrofiadas. Contudo, a baixa reticulação tem sido relatada como a maior limitação desses materiais no que tange ao uso como extrator, devido às mudanças estruturais das cavidades seletivas. Alternativamente à reticulação clássica promovida na síntese MIPs, exploram-se as interações entre as principais cadeias poliméricas não reticuladas, além das

**Tabela 1.** Nanofibras de MOFs reportadas na literatura para aplicações em adsorção e/ou preparo de amostras em diferentes matrizes

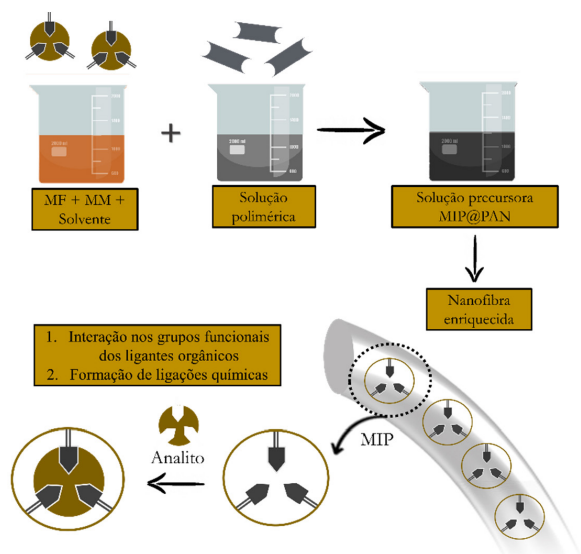
Analito	Material	Amostra	Condições da eletrofiliação	Ref.
Íons Pb(II) e Hg(II)	MOF-808/ MOF-F300@PAN/ PVDF	Solução aquosa	Vazão: 0,10-0,15 mm min <sup>-1</sup> Tensão: 15-20 KV Distância do coletor: 15 cm Tipo de coletor: folha de papel alumínio T = 25 °C umidade = 40%	48
Íons Cd(II) e Zn (II)	MOF-808@PAN	Solução aquosa	Vazão: 0,15 mm min <sup>-1</sup> Tensão: 15 KV Distância do coletor: 15 cm Tipo de coletor: tambor rotativo coberto por papel alumínio (140 rpm) T = 25 °C umidade = 40%	49
Íons Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Hg(II)	MOF-808@PAN	Solução aquosa	Vazão: 0,11-0,15 mm min <sup>-1</sup> Tensão: 15-20 KV Distância do coletor: 15 cm Tipo de coletor: folha de papel alumínio T = 25 °C umidade = 40%	50
Íons Pb(II) e Cd(II)	MIL-68(Al)@ quitosana	Moluscos	Vazão: 2,0 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 17 KV Distância do coletor: 12 cm Tipo de coletor: folha de papel alumínio Temperatura ambiente	51
Aldeídos	MOF-199@PS	Urina humana	Vazão: 0,8 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 20 KV Distância do coletor: 20 cm Tipo de coletor: folha de papel alumínio Temperatura ambiente	52
Estrogênios	CH <sub>3</sub> -MOF-5@PAN	Urina	Vazão: 2,0 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 18 KV Distância do coletor: 12 cm Tipo de coletor: folha de papel alumínio Temperatura ambiente	53
Pesticida organofosforado	ZIF-67@ PAN/Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	Águas residuais agrícolas	Vazão: 0,5 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 11 KV Distância do coletor: 16 cm Tipo de coletor: folha de papel alumínio Temperatura ambiente	54
Glicose	Ni-CoO@PAN/SDS	Solução padrão de glicose	Vazão: 0,5 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 15 KV Distância do coletor: 15 cm Tipo de coletor: folha de papel alumínio Temperatura ambiente	55
Aldeído e aditivo alimentar	MIL-100(Fe)@PAN	Águas residuais	Vazão: 0,8 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 16 KV Distância do coletor: 20 cm Tipo de coletor: tambor rotativo Temperatura ambiente	56
Gases Cl <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> e agentes de guerra	UiO-66-NH <sub>2</sub> @PS	Mistura de gases	Vazão: 3,0 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 12 KV Tipo de coletor: tambor rotativo (300 rpm)	57
Clorpirifós	Amino-Zr-MOF@PAN	Águas de rios e águas residuais	Vazão: 2,0 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 18 KV Distância do coletor: 15 cm Tipo de coletor: folha de papel alumínio Temperatura ambiente	58
Nitrazepam e Oxazepam	MIL-53(Fe)@PAN	Solução aquosa, urina e plasma	Vazão: 2,0 µL min <sup>-1</sup> Tensão: 17 KV Distância do coletor: 15 cm Tipo de coletor: folha de papel alumínio Temperatura ambiente	59
Azul de metileno e vermelho do congo	ZIF-8(Au)@PAN e ZIF-8(Ni)@PAN	Solução padrão	Vazão: 15 µL min <sup>-1</sup> Tensão: 12 KV Distância do coletor: 15 cm Tipo de coletor: folha de papel alumínio Temperatura ambiente	60



**Tabela 1.** Nanofibras de MOFs reportadas na literatura para aplicações em adsorção e/ou preparo de amostras em diferentes matrizes (cont.)

Analito	Material	Amostra	Condições da eletrofição	Ref.
THC	MIL-101(Fe)@quitosana	Sangue total	Vazão: 2,0 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 18 KV Distância do coletor: 15 cm Tipo de coletor: folha de papel alumínio Temperatura ambiente	61
			Vazão: 0,3 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 18 KV Distância do coletor: 15 cm Tipo de coletor: folha de papel alumínio Temperatura ambiente	
Tetraciclina	Cu-BTC@PAN	Plasma	Vazão: 0,8 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 19 KV Distância do coletor: 15 cm Tipo de coletor: folha de papel alumínio Temperatura ambiente	62
Bisfenol-A	ZIF-8@PAN	Águas residuais e águas de rios	Vazão: 1,0 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 19 KV Distância do coletor: 20 cm Tipo de coletor: tambor rotativo (300 rpm) Temperatura ambiente, umidade = 30%	63
			Vazão: 1,2-1,4 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 25-26 KV Tipo de coletor: botijão rotativo cilíndrico poroso (120-140 rpm) Temperatura ambiente Umidade = 30-40%	
Sulfonamidas	SNW-1@PAN	Carne	Vazão: 0,2 mm min <sup>-1</sup> Tensão: 28 KV Distância do coletor: 12 cm	64
Dióxido de carbono	MOF-199@PAN	Gás		65
Íon Cu(II)	ZIF-8@PAN	Solução padrão		66

MOF-808 = [Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(COOH)<sub>6</sub>(BTC)<sub>2</sub>]; MOF-F300 = [Fe<sub>3</sub>OF-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(BTC)<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O]; PAN = poliácridonitrila; PVDF= fluoreto de polivinilideno; MOF-199 = [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>]; PS = poliestireno; UiO-66 = [Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>]; MOF-5 = Zn<sub>4</sub>O(BDC)<sub>3</sub>; ZIF-67 = [(Co(MeIm)<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]; SDS = dodecilsulfato de sódio; MIL-100(Fe) = [Fe<sub>3</sub>X(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>O[(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)-(CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O]; MIL-53(Fe) = [Fe(OH)(O<sub>2</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>)]; ZIF-8 = [Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O]; SNW-1 = redes de base Schiff; MIL-101 = Cr<sub>3</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>O[(O<sub>2</sub>C)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>].nH<sub>2</sub>O; BTC= 1,3,5-benzeno tricarboxilato; MIL-68 = Al(OH)(O<sub>2</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>); (MeIm = metilimidazol); THC = tetra-hidrocanabinol.

**Figura 7.** Ilustração esquemática da obtenção de nanofibras enriquecidas com MIP via Eletrofição e das interações envolvidas na sorção de analitos

interações fortes entre o polímero e a molécula molde, garantindo uma distribuição homogênea dos locais de ligação nas nanofibras eletrofiadas.<sup>67-69</sup> A Tabela 2 apresenta os principais trabalhos relatados nos últimos anos, visando o desenvolvimento e utilização de nanofibras poliméricas incorporadas com MIPs para aplicações em preparo de amostras/adsorção.

Diversos MIPs eletrofiados foram relatados na literatura nos últimos anos, utilizando de diversos polímeros precursores incorporados à diferentes monômeros funcionais para síntese de MIP. Em um trabalho de Liu e col. foram produzidas membranas de nanofibras eletromagnéticas contendo MIP para determinação de Rodamina B (RhB) em amostras de água. Foi demonstrada a eficiência do material frente a algumas variáveis do preparo de amostra, como efeito do pH, tempo de adsorção e quantidade de material, apresentando recuperação na faixa de 97,8%-117,1%.<sup>70</sup>

Já Pirdadeh-Beiranvand e col. relataram a produção de um nanocompósito de nanofibra magnética molecularmente impressa (MMIN), usada na técnica de SPE visando a extração de nilotinibe em soro humano. Vários parâmetros de influência na extração foram otimizados como pH, quantidade de material, tempo de extração, volume da amostra, reutilização e estabilidade do adsorvente, sendo, por fim, proposto um método simples e rápido, com recuperação do analito superior a 90%.<sup>72</sup>

Xue e col. relataram a eletrofição de nanofibras de MIP para determinação de 2,4-dinitrotolueno em água. Após síntese e caracterização, o material foi aplicado em um estudo de adsorção e seletividade, apresentando notável estabilidade e reutilização após diversos ciclos de utilização, perdendo apenas 3% de seu desempenho após oito ciclos. Os autores sugeriram o uso do material desenvolvido para futuro rastreamento do explosivo.<sup>73</sup>

Visando a determinação de íons Cu(II), Cd(II), Pb(II) e Ni(II), Li e col., Rammika e col. e Liu e col. desenvolveram materiais adsorventes aplicados em solução aquosa e águas residuais.<sup>82,83,85</sup> Li e col. propuseram a síntese de nanofibras de quitosana eletrofiadas

**Tabela 2.** Nanofibras de MIPs reportadas na literatura para aplicações em adsorção e/ou preparo de amostras em diferentes matrizes

Analito	Material	Amostra	Condições da eletrofição	Ref.
Rodamina-B	PET@MIP	Solução aquosa	Tensão: 18 KV Distância do coletor: 15 cm Tipo de coletor: cilíndrico coberto por papel alumínio T = 25 °C umidade = 45%	70
Bisfenol-A	PES@MIP	Solução aquosa	Vazão: 6 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 15 KV Distância do coletor: 6 cm Tipo de coletor: água destilada Temperatura e umidade ambiente	71
Nilobitine	PAN@MIP	Soro humano	Vazão: 1 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 17,5 KV Distância do coletor: 19 cm Temperatura e umidade ambiente	72
Herbicida (2,4-D)	PET@MIP	Solução aquosa	Tensão: 30 KV Distância do coletor: 20 cm Tipo de coletor: folha de papel alumínio Temperatura e umidade ambiente	73
Estrona	PMA@MIP	Solução padrão	Vazão: 0,2 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 20 KV Distância do coletor: 15 cm Tipo de coletor folha de papel alumínio Temperatura e umidade ambiente	74
DNT	PAM@MIP	Solução aquosa	Vazão: 0,1 mm min <sup>-1</sup> Tensão: 10-12 KV Distância do coletor: 10 cm Tipo de coletor: folha de papel alumínio Temperatura e umidade ambiente	75
Atrazina desisopropil, atraton, carboxina, linuron e clorpirifós	PS@MIP	Solução aquosa e águas de rios	Vazão: 10 µL min <sup>-1</sup> Tensão: 10 KV Distância do coletor: 15 cm Tipo de coletor: folha de papel alumínio Temperatura ambiente e umidade = 40%	76
Fenilalanina	Quitosana@MIP	Solução padrão	Vazão: 30 mm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> Tensão: 30 KV Distância do coletor: 10 cm Tipo de coletor: folha de papel alumínio T = 26 °C	77
Compostos organossulfura-dos	Quitosana@MIP	Combustível	Vazão: 1,2 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 30 KV Distância do coletor: 17 cm Tipo de coletor: folha de papel alumínio	78
Azul de metileno	PVA@MIP	Águas residuais	Tensão: 15 KV Distância do coletor: 18 cm Tipo de coletor: folha de papel alumínio	79
Acessulfame	TMSPA@MIP	Bebidas	Tensão: 15 KV Distância do coletor: 15 cm Tipo de coletor: folha de papel alumínio Temperatura ambiente	80
Acessulfame	TMSPA@MIP	Bebidas na presença de doces selecionados	Tensão: 15 KV Distância do coletor: 15 cm Tipo de coletor: barra de aço inoxidável Temperatura ambiente	81
Íons Cd (II) e Pb (II)	Quitosana@MIP	Solução aquosa	Vazão: 0,6 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 19 KV Distância do coletor: 9,5 cm Tipo de coletor: folha de papel alumínio	82
Íon Ni(II)	PSF@MIP	Água do mar e rio, esgoto não tratado e água tratada	Vazão: 0,45 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 15 KV Distância do coletor: 12 cm Tipo de coletor: folha de papel alumínio	83
Íon Th(IV)	Quitosana@MIP	Efluentes	Vazão: 0,4 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 15 KV Distância do coletor: 15 cm Tipo de coletor: placa metálica Temperatura: 40 °C	84

**Tabela 2.** Nanofibras de MIPs reportadas na literatura para aplicações em adsorção e/ou preparo de amostras em diferentes matrizes (cont.)

Analito	Material	Amostra	Condições da eletrofiação	Ref.
Íon Cu(II)	PVA@MIP	Solução aquosa	Vazão: 0,4 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 26 KV Distância do coletor: 7 cm Tipo de coletor: folha de alumínio	85
Derivados de parabenos	PS@MIP	Água engarrafada, água de torneira e água do mar	Vazão: 1,0 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 30 KV Distância do coletor: 15 cm Tipo de coletor: folha de alumínio	86
Clorpirifós	PVA@MIP	Água de poço e esgoto agrícola	Vazão: 0,5 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 20 KV Distância do coletor: 10 cm	87
Cinchonidina	PAN@MIP	Água de poço e esgoto agrícola	Vazão: 8 µl min <sup>-1</sup> Tensão: 15 KV Distância do coletor: 10 cm Tipo de coletor: folha de alumínio Temperatura e umidade ambiente	88
Bilirrubina	PES@MIP	Sangue	Vazão: 2 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 18 KV Distância do coletor: 15 cm Tipo de coletor: folha de alumínio Temperatura: 25°C e umidade: 43-47%	89
Bisfenol-A e tebuconazol	PVA@MIP	Vegetais e sucos	Tensão: 15,7 KV Distância do coletor: 138 mm Tipo de coletor: folha de alumínio Temperatura ambiente	90
L-tirosina	PVA@MIP	Solução padrão	Tensão: 17 KV Distância do coletor: 15 cm Tipo de coletor: tambor rotativo 700 rpm Temperatura ambiente	91
NTPP	PET/PEI@MIP	Meio orgânico	Tensão: 12-15 KV Distância do coletor: 13 cm Tipo de coletor: placa metálica Temperatura ambiente	92
5-fluorouracil	PET@MIP	Urina	Vazão: 0,55 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 25 KV Distância do coletor: 13,9 cm Tipo de coletor: cilindro coberto por papel alumínio Temperatura ambiente	93
Compostos Nitrogênados	PIMH@MIP	Combustível	Vazão: 0,3 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 20 KV Distância do coletor: 15 cm Tipo de coletor: placa metálica de alumínio	94
Bisfenol-A	Nylon-6@MIP	Águas residuais	Vazão: 0,07 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 16 KV Distância do coletor: 15 cm Tipo de coletor: folha de alumínio Temperatura ambiente Umidade: 40%	95
Propanolol	PET@MIP	Água	Tensão: 20 KV Distância do coletor: 20 cm Tipo de coletor: folha de papel alumínio	96

PET = poli(etileno tereftalato); PES = polietersulfona; PAN = poliacrilonitrila; PMA = metacrilato de propila; PAM = poli(alilamina); PS = poliestireno; PVA = poli(álcool vinílico); TMSPA = 3-(Trimetoxisilil)-propilamina; PSF = polissulfona carboxilada; PEI = polietilenimina; PIMH = poli-2-(1H-imidazol-2-il)-4-fenol; Nylon-6 = policaprolactona; NTPP = níquel 5,10,15,20-tetrafenilporfirina e DNT = 2,4-dinitrotolueno.

com impressão de íons Cd(II), cujas adsorções variaram de 86,7-68,5% em até 3 ciclos de reutilização, demonstrando boa eficiência do material para extração de metais pesados em água. Rammik e col. desenvolveram nanofibras de polissulfona com impressão de Ni(II) visando análise em amostras de água, tendo as nanofibras impressas apresentado recuperações de 83-89%, enquanto as não impressas de 59-65%.<sup>89</sup> Já Liu e col. propuseram um novo método de nanofibras impressas com Cu(II) e L-histidina, com eficiência de adsorção de 88,3% após cinco ciclos de extração do íon em solução aquosa.

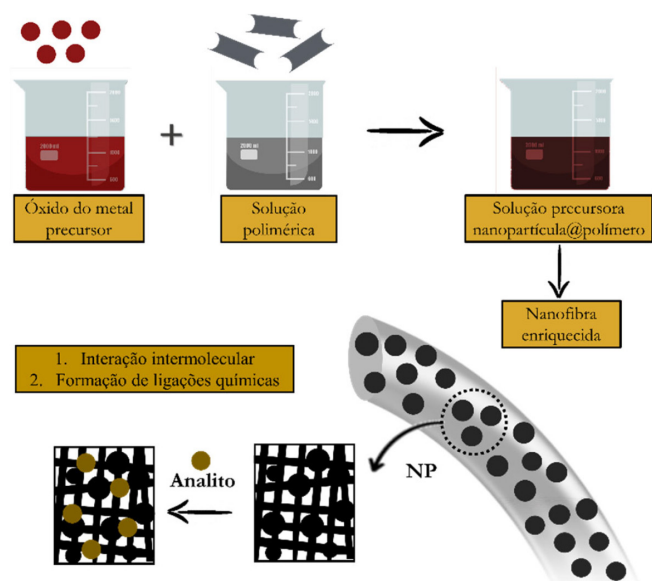
### Nanofibras enriquecidas com NPs

As NPs são nanomateriais formados por núcleos metálicos (magnéticos ou não-magnéticos) geralmente à base de compostos de ferro, cobalto e níquel, podendo haver combinações de cobre, zinco, estrôncio, bário, silício e titânio, que exibem propriedades interessantes e desejáveis em preparo de amostras no que se refere a alta relação entre área de superfície e volume, além da boa capacidade de funcionalização superficial. Contudo, a aplicação de NPs em



técnicas de SPE ainda se mostra pouco realizada devido à possível redução da permeabilidade da fase sólida, ocasionada por eventuais formações de aglomerados na solução da amostra.<sup>97-99</sup>

Nesse sentido, o enriquecimento nanofibras com NPs tem sido uma estratégia eficiente e frequentemente relatada na literatura, afim de melhorar as propriedades mecânicas e estruturais, além da capacidade de interações químicas e físicas das NPs (Figura 8). No que se refere as principais limitações do uso de NPs incorporadas às nanofibras, sabe-se que altas porcentagens de NPs podem impedir o processo de eletrofiação, enquanto baixas porcentagens podem não atribuir o efeito requerido. A Tabela 3 apresenta os principais trabalhos relatados nos últimos anos, visando o desenvolvimento e utilização de nanofibras poliméricas incorporadas com NPs para aplicações em preparo de amostras/adsorção.



**Figura 8.** Ilustração esquemática da obtenção de nanofibras enriquecidas com NP via eletrofiação e das interações envolvidas na sorção de analitos

Dentre inúmeras nanofibras enriquecidas com NPs que foram descritas na literatura para diversas aplicações, pode-se destacar nanofibras aplicadas para a determinação de íons Pb(II), Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Ln(III), As(IV) e Zn(II). Trabalhos como o de Hota e col., Wang e col. e Shariful e col. descreveram o desenvolvimento de materiais poliméricos enriquecidos com NPs para extração dos íons em solução padrão.<sup>101-103</sup> Em 2018, Haddad e Alharbi relataram um aumento nas capacidades de adsorção dos íons Pb(II) e Cd(II) de soluções aquosas utilizando nanofibras de poliacrilonitrila enriquecidas com ZnO.<sup>104</sup> No mesmo ano, Li e col. relataram o desenvolvimento de fibras compostas por óxido de polietileno/quitosana, enriquecidas com nanotubos de haloisita e óxido de ferro (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), cujos materiais apresentaram grande área de superfície específica e propriedades superparamagnéticas com alta eficiência para extração de metais pesados em água.<sup>105</sup>

Recentemente, Alharbi e col. desenvolveram membranas de nanofibras funcionalizadas com óxidos metálicos para adsorção de Pb(II) e Cd(II). Em estudos de adsorção, os autores demonstraram após a otimização parâmetros como pH da solução, concentrações iniciais de íons e tempo de interação, recuperações próximas de 100% para ambos os íons.<sup>106</sup> Trabalhando com amostras gasosas, Bajaj e col. desenvolveram nanofibras de carbono ativado enriquecido com NPs de óxido de cobre para adsorção de sulfeto de hidrogênio. O material foi sintetizado, caracterizado e aplicado em testes de adsorção. Os autores relataram que o material funcionalizado exibiu um aumento

significativo na capacidade de adsorção quando comparado com o suporte polimérico puro.<sup>107</sup>

Para purificação de águas residuais, Chen e col. estudaram nanofibras de polivinilpirrolidona enriquecidas com ZnO/SnO<sub>2</sub>, aplicadas para fotodegradação do corante vermelho do congo. Os autores relataram que capacidade de fotodegradação do corante pelo material pode ser atribuída à alta capacidade de adsorção, proveniente da forte interação eletrostática entre as NPs incorporadas e o corante vermelho do Congo.<sup>108</sup> Nesse mesmo sentido, Gao e col., Pant e col., Shen e col. e Zhou e col. sintetizaram nanofibras visando a adsorção de corantes em água. Gao e col. produziram nanofibras de PVA incorporadas com NPs de α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com eficiente adsorção de laranja de metila, Pant e col. relataram o estudo de nanofibras de PVP incorporadas com NPs de CdS/TiO<sub>2</sub> suportadas em nanofibras de carbono para alta eficiência de adsorção e decomposição simultânea de azul de metileno, preto reativo 5 e laranja reativo 16.<sup>109,110</sup>

Já Shen e col. trabalharam com nanofibras de PVP enriquecidas com alumina mesoporosa para aplicação na adsorção do corante laranja de metila. O material apresentou um bom desempenho na adsorção do corante, além de estrutura altamente estável e boa reutilização.<sup>111</sup> Zhou e col. desenvolveram membrana nanofibras de PVA revestida com TiO<sub>2</sub> para separação de óleo/água e adsorção de azul de metileno. Os autores obtiveram alto fluxo de permeação e boa eficiência de filtração ideal.<sup>112</sup>

Demirci e col. tiveram por objetivo a adsorção de DNA através da modificação de nanofibras de acetato de celulose. Após sintetizado e caracterizado, foram feitos estudos de adsorção e reutilização do material, cujos resultados sugeriram o potencial das nanofibras para aplicações biotecnológicas.<sup>118</sup> Bagheri e col. também sintetizaram nanocompósito eletrofiados incorporados com Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para extração sob campo magnético de furosemida, naproxeno, diclofenaco e propionato de clobetasol. O método foi validado visando a determinação dos fármacos selecionados em amostras de urina e os resultados indicaram que este método tem potencial suficiente para enriquecimento e determinação dos analitos na amostra de urina obtendo recuperação na faixa de 78-91%.<sup>122</sup>

### NANOFIBRAS ENRIQUECIDAS VS MIP/MOF/NP ISOLADOS: COMPARAÇÃO DE DESEMPENHO E CONFIGURAÇÕES DE USO

Conforme já descrito, a eletrofiação permite produzir fibras unidimensionais (ex.: fios únicos), bidimensionais (ex.: folhas e filmes finos) e tridimensionais (ex.: nanoestruturas), atribuindo inúmeras possibilidades de configurações de fibras únicas ou arranjos de múltiplas fibras, em diversos formatos e configurações existentes de SPE e SPME, embora diferentes disposições das fibras levem a efeitos significativos no desempenho dos dispositivos analíticos.<sup>1,38</sup> Notadamente, a maior parte dos trabalhos que tratam da utilização de nanofibras em dispositivos SPE/SPME, reportam aplicações de múltiplas fibras nos formatos de discos,<sup>123,124</sup> membranas<sup>125</sup> e microcolunas<sup>126,127</sup> no modo *off-line*. Contudo, limitações relacionadas a reprodutibilidade do preparo desses dispositivos têm sido relatadas na literatura.

Em contrapartida, alguns autores sugerem que utilização de peças únicas na extração direta por SPME, seja por imersão direta da fibra na matriz ou por *headspace*, facilitam a difusão do analito para a fibra e propicia melhores recuperações e reprodutibilidade,<sup>128,129</sup> embora essa estratégia seja menos recorrente. Alternativamente, o desenvolvimento dos materiais enriquecidos também é apontado como uma estratégia eficiente, afim de reduzir os problemas relativos ao empacotamento e melhorar o desempenho analítico.<sup>1,38</sup> A Tabela 4 apresenta parâmetros relacionados às técnicas de SPE/SPME e testes

**Tabela 3.** Nanofibras de NPs reportadas na literatura para aplicações em adsorção e/ou preparo de amostras em diferentes matrizes

Analito	Material	Amostra	Condições da eletrofiacção	Ref.
BSA	HAp@CTA	Solução padrão	Tensão: 20-25 KV Distância do coletor: 12-16 cm Tipo de coletor: eletrodo de alumínio T = 25 °C umidade = 55%	100
Íon Cd(II)	AlOOH@PCL	Solução padrão	Vazão: 1 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 10-20 KV Tipo de coletor: tambor rotativo	101
Íon Ln(III)	SiO <sub>2</sub> @PAA	Solução padrão	Vazão: 20 µL min <sup>-1</sup> Tensão: 24 KV Distância do coletor: 15 cm Tipo de coletor: rolo metálico giratório Temperatura = 25 ± 2 °C e umidade = 42 ± 5%	102
Íons Cu(II), Zn(II) e Pb(II)	PEO@quitosana	Solução padrão	Vazão: 0,1-0,5 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 7-15 KV Tensão: 25 KV Tipo de coletor: aço inoxidável	103
Íons Pb(II) e Cd(II)	ZnO@PAN	Solução aquosa	Vazão: 1,5 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 20 KV Distância do coletor: 18 cm Tipo de coletor: disco giratório circular	104
Íons de metais pesados Cr(VI), Cd(II), Cu(II) e Pb (II)	HAL/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @quitosana/PEO	Água	Tensão: 22 KV Distância do coletor: 10 cm Temperatura ambiente Umidade < 10%	105
Íons Pb(II) e Cd(II)	ZnO/TiO <sub>2</sub> @PAN/quitosana	Solução aquosa	Vazão: 0,2 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 25 KV Distância do coletor: 10 cm Temperatura ambiente	106
Sulfeto de hidrogênio	Cu(OAc) <sub>2</sub> @PAN	Gás	Vazão: 0,8 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 15 KV Distância do coletor: 16 cm Tipo de coletor: coletor metálico coberto por folha de papel alumínio	107
Vermelho do congo	ZnO/SnO <sub>2</sub> @PVP	Águas residuais	Tensão: 15 KV Tipo de coletor: folha de papel alumínio	108
Corante laranja de metila	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @PVA	Água	Vazão: 1 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 12 KV Distância do coletor: 14 cm Tipo de coletor: rotativo de aço inoxidável (150 rpm) Temperatura ambiente	109
Azul de metileno, preto reativo-5 e laranja reativo-16	CdS/TiO <sub>2</sub> @PVP	Solução padrão	Tensão: 20 KV Distância do coletor: 15 cm Tipo de coletor: folha de alumínio Temperatura ambiente	110
Alaranjado de metila	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @PVP	Solução aquosa	Vazão: 0,8 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 18 KV Tipo de coletor: folha de papel alumínio	111
Azul de metileno	TiO <sub>2</sub> @PLA	Solução aquosa	Vazão: 1,0 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 18 KV Distância do coletor: 17 cm Tipo de coletor: placa metálica coberta com folha de papel alumínio Temperatura = 23 ± 5 °C e umidade = 41 ± 5%	112
Contaminantes orgânicos (corantes e fenol)	FeCl <sub>3</sub> @PAN	Águas residuais	-	113
Tetraciclina	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PAN	Solução aquosa	Vazão: 0,9 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 12 KV Distância do coletor: 15 cm Tipo de coletor: tambor metálico giratório coberto por folha de papel alumínio	114
Íon Arsênio(IV)	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O@PAN/PEI	Água subterrânea contaminada	Vazão: 0,5 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 10 KV Distância do coletor: 15 cm Coletor: alumínio Temperatura ambiente	115

**Tabela 3.** Nanofibras de NPs reportadas na literatura para aplicações em adsorção e/ou preparo de amostras em diferentes matrizes (cont.)

Analito	Material	Amostra	Condições da eletrofição	Ref.
Íon Pb(II)	FumF@PAN	Solução aquosa	Vazão: 1 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 22 KV Distância do coletor: 9 cm Temperatura: 23 °C e umidade = 20%	116
Vermelho do congo	ZnO/SnO <sub>2</sub> @PVP	Águas residuais	Tensão: 15 KV Tipo de coletor: folha de papel alumínio	117
DNA	CPAD@CA	Solução aquosa	Vazão: 1 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 15 KV Distância do coletor: 10 cm Tipo de coletor: folha de papel alumínio Temperatura: 25°C Umidade = 25%	118
Malaquita e leucomalaquita	GO/TiO <sub>2</sub> @PAN-CMA	Solução aquosa	Vazão: 0,020 mL min <sup>-1</sup> Tensão: 14 KV Distância do coletor: 10 cm Tipo de coletor: folha de papel alumínio Temperatura: 40 ± 2 °C Umidade = 25 ± 1,2%	119
Íon Cu (II)	Si-MO@PVA/PAA	Solução aquosa	Vazão: 0,5 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 15 KV Distância do coletor: 20 cm	120
Compostos orgânicos voláteis	NiO@PBT	Solução aquosa	Vazão: 0,5 mL h <sup>-1</sup> Tensão: 16 KV Distância do coletor: 10 cm	121
Furosemida, naproxeno, diclofenaco e propionato de clobetasol	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PBT	Urina	Vazão: 0,15 mL min <sup>-1</sup> Tensão: 16 KV Distância do coletor: 10 cm Tipo de coletor: folha de papel alumínio	122

Hap = (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>); CTA = triacetato de celulose; PAN = poli(acrilonitrila); Fe(acac)<sub>3</sub> = acetilacetato de ferro; PVA = poli(álcool vinílico); PVP = polivinilpirrolidona; OAc = acetato; HAL = nanotubos de haloisita; PEO = óxido de polietileno; PCL = policaprolactona; PAA = poli (ácido acrílico); PEI = polietilenimina; FumF = fumarato de ferro (II); PES = polietersulfona; PLA = metiltriclorossilano; CA= acetato de celulose; CPAD = ácido 4-cianopentanóico ditiobenzoato; GO = óxido de grafeno; PAN-CMA = poli (acrilonitrila-co-ácido maleico); PA = poliamida; PBT = tereftalato de polibutileno; PT = politiofeno; Si-MO = sílica modificada; BSA = albumina sérica bovina.

de adsorção com uso de adsorventes MOFs, MIPs e NPs incorporados a matrizes eletrofiadas e isolados, como forma de comparação do desempenho desses materiais.

Em 2018, Yan e col. destacaram que nanofibras são suportes ideais para as MOFs, por propiciarem a formação de redes em 3D, evitando a agregação das partículas, melhorando a dispersão e disponibilizando mais sítios ativos para adsorção. Além disso, os autores destacaram

serem necessários menores volumes de solventes de eluição e menor quantidade de material sorvente na extração.<sup>136</sup> Recentemente, Wang e col. destacaram que a eletrofição de materiais enriquecidos com MOFs, comparada com outros métodos de síntese, requer menor consumo de reagentes, demonstrando a vantagem ecológica da técnica.<sup>137</sup> De acordo com os dados apresentados na Tabela 4, verifica-se que os materiais eletrofiados a base de PAN e PS enriquecidos com

**Tabela 4.** Parâmetros relacionados às técnicas de SPE/SPME e testes de adsorção com uso de adsorventes MOFs, MIPs e NPs isolados ou incorporados a matrizes eletrofiadas

	Material sorvente	Área de superfície (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Capacidade de adsorção (mg g <sup>-1</sup> )	Técnica	Quantidade de sorvente	Reuso	Volume de amostra	Volume de solvente eluição	Modo	Ref.
MOFs	MIL-68(Al)@PAN	1460	306	SPE	6,0 mg	10 ciclos	80 mL	4,0 mL	Off-line	51
	MIL-68(Al)	175	11,55	PT-SPE	8,0 mg	100 vezes	2 mL	200 µL	Off-line	130
	MOF-199@PS	182,60	8,50	TFME	80 mg	-	2,0 mL	240 µL	Off-line	52
	MOF-199	77,47	3,74	MSPE	20 mg	-	4,0 mL	3,0 mL	Off-line	131
MIPs	PVA@MIP bisfenol-A	-	-	SPE	20 mg	-	1,0 mL	1,0 mL	Off-line	90
	MIP bisfenol-A	340,21	-	SPE	100 mg	-	5,0 mL	3,0 mL	Off-line	132
	PVA@MIP Cu (II)	143,00	143,00	-	100 mg	5 ciclos	-	-	Off-line	85
	MIP Cu (II)	120,91	111,81	-	10 mg	10 ciclos	-	-	Off-line	133
NPs	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @PVP	417,70	-	-	5,0 mg	5 ciclos	30 mL	-	Off-line	106
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	µ-SPE	5,0 g	6 ciclos	150 mL	3,0 mL	Off-line	134
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PAN	17,80	-	-	10 mg	5 ciclos	20 mL	-	Off-line	114
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	71	-	SPE	50 mg	6 ou mais ciclos	1000 mL	8,0 mL	Off-line	135

TFME = microextração de filme fino (do inglês, *thin-film microextraction*).

MIL-68(A) e MOF-199, respectivamente, apresentam maiores valores de área superficial e capacidade de adsorção que os materiais isolados. Além disso, comparando o uso das técnicas de microextração de filme fino (TFME) e SPME, confirmam-se consumos menores de volume de amostra e solvente de eluição ao se empregar materiais eletrofiados.

Patel e col. realçaram o desafio de unir as técnicas de eletrofição e impressão molecular, utilizando de nanofibras como suportes para MIPs, produzindo materiais enriquecidos de alta estabilidade e robustez, aumentando, ainda, a limitada capacidade de adsorção e taxa de transferência de MIPs.<sup>138</sup> Novamente, de acordo com os dados apresentados na Tabela 4, pode-se verificar que o material eletrofiado a base de PVA, enriquecido com polímero de impressão de íon Cu(II), apresenta maior área superficial e capacidade de adsorção que os materiais isolados, exigindo menor quantidade de material sorvente, volume de amostra e solvente de eluição em SPE com uso de PVA@MIP bisfenol-A, quando comparado com SPE com MIP bisfenol-A.

Já Bagheri e col. evidenciaram que a incorporação de NPs em matrizes poliméricas conduz à obtenção de melhores propriedades mecânicas e térmicas,<sup>139</sup> além de Feizbakhsh e col. proporem que incorporação de NPs a suportes poliméricos reduz a agregação nas NPs, melhorando sua dispersão na matriz e fornecendo superfícies ativas para interagir com moléculas alvos.<sup>140</sup> Ainda de acordo com os dados apresentados na Tabela 4, podem-se evidenciar áreas superficiais maiores para de materiais eletrofiados a base de PVP e PAN, enriquecidos com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, respectivamente, quando comparados com os óxidos puros.

## CONCLUSÕES

Ao descrever nesta contribuição os fundamentos e aplicações da técnica de eletrofição para a produção de novos materiais sorventes baseados em nanofibras poliméricas enriquecidas com MIP, MIP e NP, espera-se que tenham sido apresentadas evidências sólidas de inúmeras utilizações desses materiais em processos de adsorção e preparo de amostras com sucesso. Frente às dezenas de trabalhos relatados envolvendo a utilização desses materiais para determinação de diferentes analitos em diversos tipos de amostras (biológicas, farmacêuticas, ambientais, forenses, dentre outras), fica evidente o interesse analítico em aplicar a técnica de eletrofição para o desenvolvimento nanofibras adsorventes com performance superior aos materiais isolados (MOF, MIP e NP) já bem relatados na literatura.

Nesse sentido, pode-se vislumbrar que a abordagem de nanofibras eletrofiadas incorporadas com MOF, MIP e NP apresenta-se como uma estratégia inovadora para obtenção de materiais porosos, de alta área superficial e boa estabilidade térmica, mecânica e química, agregada à seletividade dos MIPs, à alta eficiência de extração de moléculas de diferentes classes das MOFs, além da excelente capacidade de funcionalização das NPs. Em oposição, vale destacar também as limitações associadas à baixa reticulação e às mudanças estruturais das cavidades seletivas dos MIPs, à dessorção incompleta de analitos e baixa estabilidade químicas das MOFs, bem como à baixa permeabilidade da fase sólida de NPs.

Em particular, todos os trabalhos relatados nesta contribuição demonstram a aplicabilidade da eletrofição para obtenção de materiais à base de soluções poliméricas (PAN,<sup>48,53,56,58-60,62,66,72,88,104,106,107,113-116,119</sup> quitosana,<sup>55,56,77,78,82,84,103,105,106</sup> PS,<sup>52,57,76,86</sup> PET,<sup>70,73,92,93,96</sup> PES,<sup>71,89</sup> PMA,<sup>74</sup> PAM,<sup>75</sup> PVA,<sup>79,85,87,90,91</sup> TMSPA,<sup>80,81</sup> PSF,<sup>83</sup> PIMH,<sup>94</sup> NYLON-6,<sup>95</sup> CTA,<sup>100</sup> PCL,<sup>101</sup> PAA,<sup>102,120</sup> PVP,<sup>108,110,111,117</sup> PVA,<sup>109</sup> PLA,<sup>112</sup> CA,<sup>118</sup> e PBT<sup>121,122</sup>), sendo essa a classe mais popular de materiais aplicados em eletrofição visando a SPE, contudo, não a única aplicável, demonstrando o ainda limitado

conhecimento acerca da estrutura, obtenção e aplicabilidade das nanofibras eletrofiadas.

Nesse sentido, por fim, aponta-se a necessidade de empreender esforços na fabricação de novos aparatos experimentais de eletrofição, novos materiais enriquecidos e novos dispositivos de (micro)extração em fase sólida, bem como de uma completa caracterização e elucidação estrutural das nanofibras eletrofiadas. Sobretudo, frente às diferentes e mais complexas matrizes analisadas nos trabalhos relatados, pode-se vislumbrar promissoras e eficientes técnicas de preparo de amostras e processos de adsorção baseados em nanofibras eletrofiadas funcionalizadas com MIP, MOF e NP e outras inúmeras combinações não abordadas neste trabalho.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código Financeiro 001 - pelo suporte financeiro. Este trabalho também foi financiado em parte pela Rede Mineira de Química (RQ-MG) apoiado pela FAPEMIG (Projeto: REDE-113/10; Projeto: CEX-RED-0010-14).

## REFERÊNCIAS

- Chigome, S.; Torto, N.; *Anal. Chim. Acta* **2011**, *706*, 1.
- Cui, J.; Li, F.; Wang, Y.; Zhang, Q.; Ma, W.; Huang, C.; *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *117116*, 250.
- Hussain, D.; Raza Naqvi, S. T.; Ashiq, M. N.; Najam-ul-Haq, M.; *Talanta* **2019**, *120413*, 208; Martins, M. A.; Trindade, T.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 7.
- Ibrahim, H. M.; Klingner, A.; *Polym. Test.* **2020**, *106647*, 90.
- Bhardwaj, N.; Kundu, S. C.; *Biotechnol. Adv.* **2010**, *2*, 3.
- Teo, W. E.; Ramakrishna, S.; *Nanotechnology* **2006**, *17*, 14.
- Wang, X.; Ding, B.; Sun, G.; Wang, M.; Yu, J. *Prog. Mater. Sci.* **2013**, *58*, 8.
- Zhang, C.-L.; Yu, S.-H.; *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 13.
- Ahmed, F. E.; Lalia, B. S.; Hashaikh, R.; *Desalination* **2015**, *356*.
- Kenry; Lim, C. T.; *Prog. Polym. Sci.* **2017**, *70*.
- Xue, J.; Xie, J.; Liu, W.; Xia, Y.; *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 8.
- Tucker, N.; Stanger, J. J.; Staiger, M. P.; Razzaq, H.; Hofman, K.; *J. Eng. Fibers Fabr.* **2012**, *7*, 63.
- Xue, J.; Wu, T.; Dai, Y.; Xia, Y.; *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8.
- Cooley, J. F.; *US Pat.* **692631A** **1902**.
- Zeleny, J.; *Phys. Rev* **1914**, *69*, 3.
- Taylor, G.; *Series A: Mathematical and Physical and Sciences* **1964**, *280*, 1382.
- He, J.-H.; Liu, Y.; Mo, L.-F.; Wan, Y.; Xu, L.; *Electrospun Nanofibres and Their Applications*, Smithers Rapra Update: Reino Unido, 2008.
- Salem, D. R. *Nanofibers Nanotechnology in Textiles*, **2017**, 3.
- Baji, A.; Mai, Y.-W.; Wong, S.-C.; Abtahi, M.; Chen, P. *Compositites Science and Technology* **2010**, *70*, 703.
- Rao, P. S.; Sathyanarayana, D. N.; Palaniappan, S.; *Macromolecules* **2002**, *35*, 13.
- Yousefzadeh, M.; Latifi, M.; Teo, W.-E.; Amani-Tehran, M.; Ramakrishna, S.; *Polym. Eng. Sci.* **2011**, *51*, 323.
- Pan, H.; Li, L.; Hu, L.; Cui, X.; *Polymer*. **2006**, *47*, 4901.
- Khamforoush, M.; Mahjob, M.; *Mater. Lett.* **2011**, *65*, 3.
- Wang, X.; Pan, Y.; Qin, Y.; Voigt, M.; Liu, X.; Zheng, G.; Chen, Q.; Schubert, D. W.; Liu, C.; Shen, C.; *Polym. Test.* **2018**, *69*, 478.
- Liu, Q.; Zhu, J.; Zhang, L.; Qiu, Y.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2018**, *81*, 1825.

26. Bonadies, I.; Maglione, L.; Ambrogi, V.; Paccetz, J. D.; Zerbini, L. F.; Rocha e Silva, L. F.; Picanço, N. S.; Tadei, W. P.; Grafova, I.; Grafov, A.; Carfagna, C. *Eur. Polym. J.* **2017**, *89*, 211.
27. Deitzel, J. M.; Kleinmeyer, J.; Harris, D.; Beck Tan, N. C.; *Polymer* **2001**, *42*.
28. Li, Z.; Wang, C.; *Effect of Working Parameters of Electrospinning*. Springer: New York, 2013.
29. Gupta, P.; Elkins, C.; Long, T. E.; Wikes, G. L.; *Polymer* **2005**, *46*, 4799.
30. Kim, S. J.; Lee, C. K.; Kim, S. I.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *96*, 4.
31. Yarin, A.; Pourdeyehimi, B.; Ramakrishna, S.; *Fundamentals and applications of micro and nanofibers*: Cambridge University Press: Cambridge, 2013, cap. 5.
32. Paneva, D.; Ignatova, M.; Manolova, N.; Rashkov, I. In *Nanofibers: Fabrication, Performance, and Applications*; Chang, W. N., ed.; Nova Science Publishers: New York, 2009, pp 73–151.
33. Megelski, S.; Stephens, J. S.; Chase, D. B.; Rabolt, J. F.; *Macromolecules* **2002**, *35*, 8456.
34. Ki, C. S.; Baek, D. H.; Gang, K. D.; Lee, K. H.; Um, I. C.; Park, Y. H.; *Polym.* **2005**, *46*, 5094.
35. Liu, H.; Hsieh, Y. L.; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2002**, *40*, 2119.
36. Costa, R. G. F.; *Polímeros* **2012**, *22*, 2.
37. Háková, M.; Havlíková, L. C.; Švec, F.; Solich, P.; Satínský, D.; *Anal. Chim. Acta* **2020**, *1121*.
38. Chigome, S.; Torto, N.; *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2012**, *38*, 21
39. Háková, M.; Chocholoušová Havlíková, L.; Solich, P.; Švec, F.; Šatínský, D.; *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2019**, *110*, 81.
40. Reyes-Gallardo, E. M.; Lucena, R.; Cárdenas, S.; *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2016**, *84*, 3.
41. Ahmadi, M.; Elmongy, H.; Madrakian, T.; Abdel-Rehim, M.; *Anal. Chim. Acta* **2017**, *958*, 1.
42. Blachowicz, T.; Ehrmann, A.; *J. Eng. Fibers Fabr.* **2020**, *15*, 1.
43. Chigome, S.; Darko, G.; Torto, N.; *The Analyst* **2011**, *136*, 14.
44. Noruzi, M.; *J. Sci. Food Agric.* **2016**, *96*, 14.
45. Hu, B.; He, M.; Chen, B.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2015**, *407*, 10.
46. Li, X.; Ma, W.; Li, H.; Bai, Y.; Liu, H.; *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *3* 97, 1.
47. Frem, R. C. G.; Arroyos, G.; Flor, J. B. S.; Alves, R. C.; Lucena, G. N.; Silva, C. M.; Coura, M. F.; *Quím. Nova* **2018**, *41*, 10; Galaço, A. R. B. S.; Lima, J. F.; Serra, O. A.; *Quím. Nova* **2018**, *41*, 6.
48. Efome, J. E.; Rana, D.; Matsuura, T.; Lan, C. Q.; *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 10.
49. Efome, J. E.; Rana, D.; Matsuura, T.; Lan, C. Q.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 22.
50. Efome, J. E.; Rana, D.; Matsuura, T.; Lan, C. Q.; *Sci. Total Environ.* **2019**, *674*, 355.
51. Asiabi, M.; Mehdinia, A.; Jabbari, A.; *Microchim. Acta* **2017**, *184*, 11.
52. Liu, F.; Xu, H.; *Talanta* **2017**, *162*, 261.
53. Asiabi, M.; Mehdinia, A.; Jabbari, A.; *J. Chromatogr. A* **2015**, *1426*, 24.
54. Mohammadi, V.; Jafari, M. T.; Saraji, M.; *Microchem. J.* **2019**, *146*, 98.
55. Mei, Q.; Fu, R.; Ding, Y.; Li, L.; Wang, A.; Duan, D.; Ye, D.; *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *113075*.
56. Zhao, R.; Tian, Y.; Li, S.; Ma, T.; Lei, H.; Zhu, G.; *J. Mat. Chem. A* **2019**, *7*, 22559.
57. Peterson, G. W.; Lu, A. X.; Epps, T. H.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 37.
58. Bahrami, H.; Rezaei, B.; Jafari, M. T.; *Anal. Methods* **2019**, *11*, 1073.
59. Amini, S.; Ebrahimzadeh, H.; Seidi, S.; Jalilian, N.; *Microchim Acta* **2020**, *187*, 152.
60. Wang, J.; Cai, C.; Zhang, Z.; Li, C.; Liu, R.; *Chemosphere* **2020**, *239*, 1.
61. Asiabi, M.; Mehdinia, A.; Jabbari, A.; *J. Chromatogr. A* **2017**, *1479*, 71.
62. Arabsorkhi, B.; Sereshti, H.; Abbasi, A.; *J. Sep. Sci.* **2019**, *42*, 1500.
63. Mehrafza, N.; Saraji, M.; *Sep. Sci. Plus.* **2018**, *1*, 5.
64. Yan, Z.; Hu, B.; Li, Q.; Zhang, S.; Pang, J.; Wu, C.; *J. Chromatogr. A* **2019**, *1584*, 33.
65. Wahiduzzaman, M. R. K.; Harp, S.; Neumann, J.; Sultana, Q. N.; *J. Mater. Eng. Perform.* **2016**, *25*, 4.
66. Peng, L.; Zhang, X.; Sun, Y.; Xing, Y.; Li, C.; *Environ. Res.* **2020**, *188*, 109742.
67. Pichon, V.; Delaunay, N.; Combes, A.; *Anal. Chem.* **2020**, *92*, 16.
68. Turiel, E.; Martín-Esteban, A.; *Anal. Chim. Acta* **2010**, *668*, 2; Cassiano, N. M.; Barreiro, J. C.; Cass, Q. B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25*, 1.
69. Ashley, J.; Shahbazi, M.-A.; Kant, K.; Chidambara, V. A.; Wolff, A.; Bang, D. D.; Sun, Y.; *Biosens. Bioelectron.* **2017**, *91*, 606; Tarley, C. R. T.; Sotomayor, M. D. P. T.; Kubota, L. T.; *Quím. Nova* **2005**, *28*, 6.
70. Li, L.; Liu, H.; Lei, X.; Zhai, Y.; *Adv. Chem. Eng. Sci.* **2012**, *2*, 2.
71. Zhang, Y.; Wei, Q.; Zhang, Q.; Li, J.; Yang, J.; Zhao, C.; *Sep. Sci. Technol.* **2011**, *46*, 10.
72. Pirdadeh-Beiranvand, M.; Afkhami, A.; Madrakian, T.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2020**, *412*, 1629.
73. Chronakis, I. S.; Milosevic, B.; Frenot, A.; Ye, L.; *Macromolecules* **2006**, *39*, 1.
74. Kim, W. J.; Chang, J. Y.; *Mater. Lett.* **2011**, *65*, 9.
75. Xue, X.; Lu, R.; Li, Y.; Wang, Q.; Li, J.; Wang, L.; *The Analyst* **2018**, *143*, 14.
76. Ruggieri, F.; D'Archivio, A. A.; Di Camillo, D.; Lozzi, L.; Maggi, M. A.; Mercurio, R.; Santucci, S. J.; *Sep. Sci.* **2015**, *38*, 8.
77. Yoshikawa, M.; Isezaki, J.; *Sep. Technol.* **2014**, *3*, 119.
78. Ogunlaja, A. S.; Coombes, M. J.; Torto, N.; Tshentu, Z. R.; *React. Funct. Polym.* **2014**, *81*, 61.
79. Zhao, R.; Li, X.; Sun, B.; Li, Y.; Li, Y.; Wang, C.; *Chem. Res. Chin. Univ.* **2017**, *33*, 6.
80. Moein, M. M.; Javanbakht, M.; Karimi, M.; Akbari-Adergani, B.; *J. Sep. Sci.* **2015**, *38*, 8.
81. Moein, M. M.; Javanbakht, M.; Karimi, M.; Akbari-Adergani, B.; *Talanta* **2015**, *134*, 340.
82. Li, Y.; Xu, C.; Qiu, T.; Xu, X.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, *15*, 6.
83. Rammika, M.; Darko, G.; Torto, N.; *Water SA* **2011**, *37*, 4.
84. Gore, P. M.; Khurana, L.; Siddique, S.; Panicker, A.; Kandasubramanian, B.; *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2017**, *25*, 4.
85. Liu, X.; Yang, J. li; Tong, L. Yan; Zhang, Q.; Li, X. Wei; Chen, J. da.; *Chem. Res. Chin. Univ.* **2015**, *31*, 6.
86. Demirkurt, M.; Olcer, Y. A.; Demir, M. M.; Eroglu, A. E.; *Anal. Chim. Acta* **2018**, *1014*, 1.
87. Mohammadi, V.; Saraji, M.; Jafari, M. T.; *Microchim. Acta* **2019**, *186*, 8.
88. Büttiker, R.; Ebert, J.; Hinderling, C.; Adlhart, C.; *CHIMIA International Journal for Chemistry* **2011**, *65*, 3.
89. Wu, K.; Yang, W.; Jiao, W.; Zhou, C.; *J. Mater. Chem. B.* **2017**, *5*, 29.
90. Wu, Y.; Zhang, Y.; Zhang, M.; Liu, F.; Wan, Y.; Huang, Z.; Ye, L.; Zhou, Q.; Shi, Y.; Lu, B.; *Food Chem.* **2014**, *164*, 527.
91. Ying, X.; Zhu, X.; Kang, A.; Li, X.; *Talanta* **2019**, *204*, 647.
92. Awokoya, K. N.; Moronkola, B. A.; Chigome, S.; Ondigo, D. A.; Tshentu, Z.; Torto, N.; *J. Polym. Res.* **2013**, *20*, 6.
93. Beigzadeh, Z.; Golbabaee, F.; Khadem, M.; Omidi, F.; Someah, M. S.; Shahtaheri, S. J.; *Macromol. Res.* **2020**, *28*, 390.
94. Abdul-quadir, M.; Ferg, Ernst.; Tshentu, Zenixole.; Ogunlaja, Adeniyi.; *RSC Adv.* **2018**, *8*, 8039.
95. Ardekani, R.; Borhani, S.; Rezaei, B.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *136*, 47112.
96. Tonglairoum, P.; Chaijaroenluk, W.; Rojanarata, T.; Ngawhirunpat, T.; Akkaramongkolporn, P.; Opanasopit, P.; *AAPS PharmSciTech.* **2013**, *14*, 2.
97. Vatta, L. L.; Sanderson, R. D.; Koch, K. R.; *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 9.
98. Hu, B.; He, M.; Chen, B.; *Solid-Phase Extraction* **2020**, *235*, doi:10.1016/B978-0-12-816906-3.00009-1.

99. Keçili, R.; Büyüktiryaki, S.; Dolak, İ.; Hussain, C. M. In *Handbook of Nanomaterials in Analytical Chemistry*; Hussain, C. M., ed.; Elsevier: Amsterdam, 2020, pp. 75-95.
100. Lan, T.; Shao, Z.; Wang, J.; Gu, M.; *Chem. Eng. J.* **2015**, *260*, 818.
101. Hota, G.; Kumar, B. R.; Ng, W. J.; Ramakrishna, S.; *J. Mater. Sci.* **2007**, *43*, 1.
102. Wang, M.; Li, X.; Hua, W.; Shen, L.; Yu, X.; Wang, X.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 36.
103. Shariful, M. I.; Sharif, S. B.; Lee, J. J. L.; Habiba, U.; Ang, B. C.; Amalina, M. A.; *Carbohydr. Polym.* **2017**, *157*.
104. Haddad, M. Y.; Alharbi, H. F.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *136*, 47209.
105. Li, L.; Wang, F.; Lv, Y.; Liu, J.; Zhang, D.; Shao, Z.; *Appl. Clay Sci.* **2018**, *161*, 225.
106. Alharbi, H. F.; Haddad, M. Y.; Aijaz, M. O.; Assaifan, A. K.; Karim, M. R.; *Coatings* **2020**, *10*, 285.
107. Bajaj, B.; Joh, H.-I.; Jo, S. M.; Park, J. H.; Yi, K. B.; Lee, S.; *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *429*, 253.
108. Chen, X.; Zhang, F.; Wang, Q.; Han, X.; Li, X.; Liu, J.; Qu, F.; *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7.
109. Gao, Q.; Luo, J.; Wang, X.; Gao, C.; Ge, M.; *Nanoscale Res. Lett.* **2015**, *10*, 1.
110. Pant, B.; Barakat, N. A. M.; Pant, H. R.; Park, M.; Saud, P. S.; Kim, J.-W.; Kim, H.-Y.; *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *434*, 159.
111. Shen, J.; Li, Z.; Wu, Y.; Zhang, B.; Li, F.; *Chem. Eng. J.* **2015**, *264*, 48.
112. Zhou, Z.; Liu, L.; Yuan, W.; *New J. Chem.* **2019**, *43*, 15823.
113. Zhu, Z.; Xu, Y.; Qi, B.; Zeng, G.; Wu, P.; Liu, G.; Sun, Y.; *Environ. Sci: Nano* **2017**, *4*, 2.
114. Liu, Q.; Zhong, L.-B.; Zhao, Q.-B.; Frear, C.; Zheng, Y.-M.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 27.
115. Yohai, L.; Giraldo Mejía, H.; Procaccini, R.; Pellice, S.; Laxman Kunjali, K.; Dutta, J.; Uheida, A.; *RSC Adv.* **2019**, *9*, 15.
116. Moradi, G.; Dabirian, F.; Mohammadi, P.; Rajabi, L.; Babaei, M.; Shiri, N.; *Chem. Eng. Res. Des.* **2018**, *129*, 182.
117. Yin, X.; Zhang, Z.; Ma, H.; Venkateswaran, S.; Hsiao, B. S.; *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *242*, 116794.
118. Demirci, S.; Celebioglu, A.; Uyar, T.; *Carbohydr. Polym.* **2014**, *113*, 200.
119. Du, F.; Sun, L.; Huang, Z.; Chen, Z.; Xu, Z.; Ruan, G.; Zhao, C.; *Chemosphere* **2019**, *239*, 124764.
120. Kim, J.; Kang, T.; Kim, H.; Ju Shin, H.; Oh, S.-G.; *J. Ind. Eng. Chem.* **2019**, *77*, 273.
121. Bagheri, H.; Roostaie, A.; *Anal. Chim. Acta* **2015**, *863*, 20.
122. Bagheri, H.; Khanipour, P.; Asgari, S.; *Anal. Chim. Acta* **2016**, *934*, 88.
123. Chigome, S.; Darko, G.; Buttner, U.; Torto, N.; *Anal. Methods* **2010**, *2*, 6.
124. Xu, Q.; Yin, X.; Wu, S.; Wang, M.; Wen, Z.; Gu, Z.; *Microchim. Acta* **2010**, *168*, 3.
125. Xu, Q.; Zhang, B.; Yin, X.; Wang, M.; Shen, Y.; Xu, S.; Gu, Z.; *J. Chromatogr. B* **2010**, *878*, 26.
126. Zhang, Y.; Kang, X.; Chen, L.; Pan, C.; Yao, Y.; Gu, Z.-Z.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, *391*, 6.
127. Kang, X.-J.; Chen, L.-Q.; Wang, Y.; Zhang, Y.-Y.; Gu, Z.-Z.; *Biomed. Microdevices* **2009**, *11*, 4.
128. Hajebi, N.; Seidi, S.; Ramezani, M.; Manouchehri, M.; *New J. Chem.* **2020**, *44*, 14429.
129. Mollahosseini, A.; Alamshahi, M.; Rastegari, M.; *J. Food Sci Technol.* **2020**, *57*, 3792.
130. Chen, Z.; Yu, C.; Xi, J.; Tang, S.; Bao, T.; Zhang, J.; *Microchim. Acta* **2019**, *186*, 6.
131. Liu, G.; Li, L.; Huang, X.; Zheng, S.; Xu, D.; Xu, X.; Zhang, Y.; Lin, H.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *270*, 258.
132. Alexiadou, D. K.; Maragou, N. C.; Thomaidis, N. S.; Theodoridis, G. A.; Koupparis, M. A.; *J. Sep. Sci.* **2008**, *31*, 12.
133. Wang, L.; Li, J.; Wang, J.; Guo, X.; Wang, X.; Choo, J.; Chen, L.; *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *541*, 376.
134. Zhang, Z.; Wang, L.; Liu, X.; Zhang, D.; Zhang, L.; Li, Q.; *RSC Adv.* **2015**, *5*, 105.
135. Zhang, S.; Niu, H.; Hu, Z.; Cai, Y.; Shi, Y.; *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 4757.
136. Yan, Z.; Wu, M.; Hu, B.; Yao, M.; Zhang, L.; Lu, Q.; Pang, J.; *J. Chromatogr. A* **2018**, *1542*, 19.
137. Wang, J.; Cai, C.; Zhang, Z.; Li, C.; Liu, R.; *Chemosphere* **2020**, *239*, 124833.
138. Patel, S.; Hota, G.; *RSC Adv.* **2016**, *6*, 19.
139. Bagheri, H.; Roostaie, A.; *J. Chromatogr. A* **2014**, *1324*, 11.
140. Feizbakhsh, A.; Ehteshami, S.; *J. AOAC Int.* **2017**, *100*, 1.