



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

JOSÉ FELIPE DOS SANTOS

**DISPOSITIVOS ANALÍTICOS COLORIMÉTRICOS
BASEADOS EM NANOFIBRAS POLIMÉRICAS PARA
SENSORIAMENTO DE CONTAMINANTES AMBIENTAIS**

Salvador

2025

JOSÉ FELIPE DOS SANTOS

**DISPOSITIVOS ANALÍTICOS COLORIMÉTRICOS
BASEADOS EM NANOFIBRAS POLIMÉRICAS PARA
SENSORIAMENTO DE CONTAMINANTES AMBIENTAIS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do grau de mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Luiza Amim Mercante

Salvador

2025



TERMO DE APROVAÇÃO

JOSE FELIPE DOS SANTOS

“Dispositivos Analíticos Colorimétricos Baseados Em Nanofibras Poliméricas Para Sensoriamento De Contaminantes Ambientais”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof^ª Dr^ª Luiza Amim Mercante _____
Doutorado em Química, Universidade Federal Fluminense, UFF
Universidade Federal da Bahia

Documento assinado digitalmente
gov.br LUIZA AMIM MERCANTE
Data: 15/08/2025 11:37:03-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Guilherme Augusto Ferreira _____
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP
Universidade Federal da Bahia

Documento assinado digitalmente
gov.br GUILHERME AUGUSTO FERREIRA
Data: 15/08/2025 09:36:14-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^ª Dr^ª Lais Canniatti Brazaca _____
Doutorado em Física Aplicada, Universidade de São Paulo, USP
Universidade De São Paulo

Documento assinado digitalmente
gov.br LAIS CANNIATTI BRAZACA
Data: 15/08/2025 08:48:18-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Salvador, 14 de agosto de 2025.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de
Ciências e Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI – UFBA.

S237 Santos, José Felipe dos

Dispositivos analíticos colorimétricos baseados em
nanofibras poliméricas para sensoriamento de contaminantes
ambientais/ José Felipe dos Santos. – Salvador, 2025

99 f.

Orientadora: Prof^a. Dr^a Luiza Amim Mercante

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia.
Programa de Pós-Graduação em Química, 2025.

1. Nanofibras. 2. Substratos porosos. 3. Imagem digital -
Colorimetria. 4. Sensores colorimétricos. 5. Íons metálicos. I.
Mercante, Luiza Amim. II. Universidade Federal da Bahia. III.
Título.

CDU: 543.4

EPÍGRAFE

A ciência é o esforço para tornar
visível o invisível.

Karl Popper (1934)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, expresso minha mais profunda gratidão à minha família, base de tudo que sou. Ao meu pai, José Carlos, por seu exemplo de força e integridade; à minha mãe, Maria Selma (*in memoriam*), à minha avó, Maria Gama (*in memoriam*), cuja memória permanece viva em cada conquista; e aos meus irmãos Claudicelmo, José Maciel (meu pai/irmão, em muitos sentidos) e Matias, pelo apoio e carinho constantes ao longo da caminhada. Agradeço também à minha tia Josefa França (Silene), à minha cunhada Angélica, e aos queridos Jonatas e Wandson, pela presença afetuosa e incentivo incondicional. A minha cunha Valdena e minhas sobrinhas Elisa e Helena.

Não poderia deixar de mencionar meus amigos Érica, Larissa, Jéssica Lima, José Carlos (Zeca), José Fernando, Honnara, Mércia e Sanny, pelo companheirismo, apoio emocional e preciosos conselhos acadêmicos.

À minha orientadora, Profa. Dra. Luiza Amim Mercante, expresso minha sincera admiração e profunda gratidão pelos ensinamentos, pela orientação generosa e por ser um exemplo de humanidade e sensibilidade no universo da pesquisa. Obrigado por mostrar que a ciência também pode ser construída com empatia, respeito e colaboração.

Agradeço também à Profa. Dra. Luciana Almeida, pelas conversas inspiradoras e pelas parcerias construídas com confiança e profissionalismo.

Aos colegas e amigos do LNF e FOTOMS, Admilton, Adnaildo, Daniel Salustiano, Felipe, Jéssica França, Luana, Pietro, Raiane, Rafael e Sheila, meu muito obrigado pelos momentos de leveza, apoio mútuo e amizade que tornaram essa jornada mais rica e possível.

À Universidade Federal da Bahia, ao Programa de Pós-Graduação em Química, e aos órgãos de fomento, em especial à CAPES, pelo apoio financeiro por meio da bolsa concedida, registro meu reconhecimento e gratidão. Por fim, agradeço à Embrapa Instrumentação pela valiosa colaboração e parceria, fundamentais para a realização deste trabalho.

SANTOS, JOSÉ FELIPE DOS. DISPOSITIVOS ANALÍTICOS COLORIMÉTRICOS BASEADOS EM NANOFIBRAS POLIMÉRICAS PARA SENSORIAMENTO DE CONTAMINANTES AMBIENTAIS. 2025. Orientadora: Luiza Amim Mercante. 99 f. il. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2025.

RESUMO

Sensores colorimétricos portáteis e de baixo custo têm se destacado como ferramentas eficazes para o monitoramento ambiental em campo. Neste estudo, foram desenvolvidos dois dispositivos analíticos colorimétricos baseados em membranas de nanocelulose bacteriana (BNC) e de nanofibras poliméricas eletrofiadas. Os sensores foram empregados para a detecção de íons metálicos em amostras ambientais empregando-se a técnica de colorimetria digital. A BNC foi funcionalizada com o corante 4-(2-tiazolilazo)resorcinol (TAR), amplamente utilizado para a detecção colorimétrica de Ni^{2+} . A matriz de BNC proporcionou incorporação uniforme do corante devido à sua elevada porosidade, área superficial específica e abundância de grupos hidroxila. O sensor demonstrou resposta linear até 10 mg L^{-1} , limite de detecção de $0,18 \text{ mg L}^{-1}$, boa seletividade frente a íons interferentes e estabilidade analítica por pelo menos 40 dias. Aplicações em amostras reais de água resultaram em recuperações entre 93,1% e 102,9%. Adicionalmente, foi desenvolvido um dispositivo analítico totalmente baseado em membranas de nanofibras eletrofiadas (NAD, do inglês *nanofiber-based analytical device*) para detecção colorimétrica de Cr(VI) . O sistema consiste em uma arquitetura trilaminar obtida por eletrofiação sequencial, composta por: (i) uma camada hidrofóbica de poli(ácido láctico) (PLA), (ii) uma camada de reação de PLA/ poli(óxido de etileno) (PEO) contendo 1,5-difenilcarbazida (DPC), reagente vastamente empregado para determinação de Cr(VI) , e (iii) uma camada selante de PLA/PEO. A boa adesão entre as camadas, aliada à alta porosidade das membranas e distribuição homogênea do DPC, possibilitou a obtenção de sensores com elevada repetibilidade e reprodutibilidade. O NAD apresentou resposta linear na faixa de $12,5$ a $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ($0,65$ a $5,20 \text{ mg L}^{-1}$), limite de detecção de $0,02 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ($1,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) e excelente seletividade. Ensaio com amostras reais indicaram recuperações entre 92,0% e 106%. Os resultados evidenciam o potencial uso de membranas de nanofibras, tanto de origem biológica quanto sintética, na fabricação de sensores colorimétricos descartáveis, sensíveis e portáteis.

Palavras-chave: nanofibras; substratos porosos; dispositivos analíticos baseados em papel; colorimetria de imagem digital; sensores colorimétricos; íons metálicos.

SANTOS, JOSÉ FELIPE DOS. COLORIMETRIC ANALYTICAL DEVICES BASED ON POLYMERIC NANOFIBERS FOR ENVIRONMENTAL CONTAMINANTS SENSING. 2025. Advisor: Luiza Amim Mercante. 99 f. I. Dissertation (Master in Chemistry) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2025.

ABSTRACT

Portable, low-cost colorimetric sensors are emerging as practical tools for field environmental monitoring. In this study, two colorimetric analytical devices based on bacterial nanocellulose (BNC) and electrospun polymeric nanofiber membranes were developed. The environmental sensors were used to detect metal ions in samples using digital colorimetry. The BNC was functionalized with the dye 4-(2-thiazolylazo)resorcinol (TAR), widely used for colorimetric Ni²⁺ detection. The BNC matrix provided uniform dye incorporation due to its high porosity, specific surface area, and abundance of hydroxyl groups. The sensor demonstrated a linear response up to 10 mg L⁻¹, a detection limit of 0.18 mg L⁻¹, good selectivity against interfering ions, and analytical stability for at least 40 days. Applications in real water samples resulted in recoveries between 93.1% and 102.9%. Additionally, an analytical device entirely based on electrospun nanofiber (NAD) membranes was developed for the colorimetric detection of Cr(VI). The system consists of a trilaminar architecture obtained by sequential electrospinning, composed of: (i) a hydrophobic poly(lactic acid) (PLA) layer, (ii) a PLA/poly(ethylene oxide) (PEO) evidence layer containing 1,5-diphenylcarbazine (DPC), a reagent widely used for Cr(VI) determination, and (iii) a PLA/PEO sealing layer. The good adhesion between the layers, combined with the high porosity of the membranes and the distributed distribution of DPC, allowed the production of sensors with high repeatability and reproducibility. NAD showed a linear response in the range of 12.5 to 100 μmol·L⁻¹ (0.65 to 5.20 mg·L⁻¹), a detection limit of 0.02 μmol·L⁻¹ (1.0 μg·L⁻¹), and excellent selectivity. Tests with real samples indicated recoveries between 92.0% and 106%. The results highlight the potential use of nanofiber membranes, both of biological and synthetic origin, in the fabrication of complementary, sensitive, and portable colorimetric sensors.

Keywords: nanofibers; porous substrates; paper-based analytical devices; digital image colorimetry; colorimetric sensors; metal ions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de um sensor químico.....	21
Figura 2 - Número de publicações científicas em função do ano relacionadas ao desenvolvimento de sensores colorimétricos e dispositivos analíticos colorimétricos baseados em papel. Pesquisa realizada na base de dados Web of science no dia 30/05/2025 usando as para as palavras chaves: Colorimetric sensor, Colorimetric sensor + paper-based.....	24
Figura 3 - Faixa de concentração de 0,06 a 5,0 mM obtida após 3 h de incubação à temperatura ambiente de sensores de papel. Adaptada de [55] sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY). Copyright 2023 M. M. Calabretta <i>et al.</i>	26
Figura 4 - Representação esquemática do método de produção de dispositivos em papel com aplicação manual utilizando tinta hidrofóbica a base de cera. Adaptada com permissão da referência [56]. Copyright 2015 American Chemical Society.	27
Figura 5 – Imagens do efeito coffee-ring em um sensor colorimétrico aplicado à detecção de íons Fe^{3+} em diferentes concentrações. Adaptada com permissão da referência [62] sob os termos da licença Creative Commons CC BY-NC-ND 4.0. Copyright 2019 R. Ghosh et al.....	28
Figura 6 - Esquema de um aparato típico de eletrofação.	31
Figura 7 - Fotografias digitais de (a) a configuração experimental completa empregada na obtenção das imagens (b) sistema com iluminação controlada, composto por uma caixa de papelão escura com abertura superior e um microscópio digital. Adaptada com autorização da referência [40]. <i>Copyright</i> 2025 Elsevier.....	36
Figura 8 - Fotografia do coletor metálico durante o processo de montagem do NAD usando técnica de eletrofação sequencial.	40
Figura 9 - Ilustração esquemática da (a) montagem de membrana assimétrica tricamada por eletrofação sequencial camada por camada, (b) arquitetura final do dispositivo e (c) ensaio colorimétrico para detecção de $Cr(VI)$ usando colorimetria de imagem digital.	41

Figura 10 – Fotografias do sistema utilizado para a aquisição de imagens digitais: (a) sistema com o dispositivo móvel posicionado para captura da imagem e (b) sistema em vista aberta, evidenciando sua estrutura interna.	43
Figura 11 – (a) Difratoograma de raios X e (b) imagem de MEV-FEG da membrana BNC.....	45
Figura 12 – (a) Espectros no FTIR das membranas BNC e BNC@TAR, representações estruturais (b) da celulose e (c) do agente cromogênico TAR.	46
Figura 13 - Espectros de reflectância difusa das membranas BNC e BNC@TAR.	47
Figura 14 - Imagens digitais das tiras de BNC@TAR antes e após a reação com íons Ni^{2+} ($[Ni^{2+}] = 6 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 15 \text{ min}$).	47
Figura 15 – (a) Absorbância calculada para os parâmetros RGB, Vermelho, Verde e Azul na presença de 200 μL de solução de Ni^{2+} ($6,0 \text{ mg L}^{-1}$) sob diferentes condições de pH (2,0, 4,0, 6,0 e 8,0). (b) Fotografias digitais dos Eppendorfs contendo as tiras de BNC@TAR imersas em solução de Ni^{2+} ($6,0 \text{ mg L}^{-1}$) e das tiras secas após a reação.....	49
Figura 16 – Absorbância do canal Vermelho na presença de 200 μL de solução de Ni^{2+} ($6,0 \text{ mg L}^{-1}$) em pH = 4,0 para diferentes tempos de reação (5, 10, 15 e 30 minutos).	49
Figura 17 – Imagens de FEG-MEV das membranas de (a) BNC@TAR e (b) BNC@TAR-Ni.....	50
Figura 18 – (a) Curva de calibração para Ni^{2+} empregando tiras de BNC@TAR e (b) imagens digitais das tiras após contato com soluções de Ni^{2+} em diferentes concentrações. Condições de análise: 15 min, pH 4,0.....	51
Figura 19 - Variação da absorbância do canal Vermelho das tiras de BNC@TAR ao longo de 40 dias.	54
Figura 20 - Variação da intensidade do sinal para BNC@TAR na presença de diferentes espécies concomitantes para a proporção 1:100 (Ni^{2+} :Concomitante) sob condições de análise otimizadas ($t = 15 \text{ min}$, $\text{pH} = 4,0$). *:Indica a resposta do sensor empregando do tiosulfato de sódio como agente mascarante.	55
Figura 21 – Espectros de (a) FTIR e (b) DRS das membranas BNC@TAR e BNC@TAR-Ni, diferentes símbolos indicam concentrações distintas.	57
Figura 22 - Imagem MEV de (a) PLA, (b) PLA/PEO, (c) PLA/PEO@DPC e (d) imagem MEV transversal da membrana assimétrica.	58

Figura 23 - (a) Espectros de FTIR das NFM's de PLA, PLA/PEO e PLA/PEO@DPC e representações estruturais (b) do PLA, (c) do PEO e (d) da difenilcarbazida.	60
Figura 24 - Valores de ângulo de contato da água para as membranas de PLA, PLA/PEO e PLA/PEO@DPC.	61
Figura 25 – Fotografias digitais do NAD antes e após a reação com íons Cr(VI).	62
Figura 26 - Variação na intensidade dos canais RGB, Vermelho, Verde e Azul dos NADs após 2 minutos de reação com Cr(VI) (6 μ L, (50 μ mol L ⁻¹) sob diferentes condições de pH.	64
Figura 27 - Variação da intensidade do canal Verde na presença de 6 μ L de solução de Cr(VI) (50 μ mol L ⁻¹) em pH = 1,0 para diferentes tempos de reação (2, 5 e 10 minutos). Símbolos iguais não apresentam diferença significativa, enquanto diferentes apresentam.	65
Figura 28 - Fotografias digitais dos NADs após reação com diferentes concentrações de Cr(VI) (10 – 100 μ mol L ⁻¹).	66
Figura 29 - Curvas analíticas para quantificação de Cr(VI) (n = 3) usando microscópio digital USB, scanner de impressora, e câmera de smartphone sob condições de análise otimizadas (pH = 1,0, t = 2min).	66
Figura 30 - Variação da intensidade de cor para o NAD na presença de diferentes espécies concomitantes para a proporção 1:100 (Cr(VI):Concomitante) sob condições de análise otimizadas (pH = 1,0, t = 2 min).	72
Figura 31 - Espectros de (a) reflectância difusa e (b) FTIR do NAD antes e após a reação com íons de Cr(VI).	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes utilizados para o desenvolvimento do sensor colorimétrico baseado em membranas de celulose bacteriana e suas respectivas procedências.	34
Tabela 2 - Reagentes utilizados para o desenvolvimento do sensor colorimétrico baseado em membranas de nanofibras eletrofiadas e suas respectivas procedências.	38
Tabela 3 - Abreviações, composições e parâmetros empregado no processo de eletrofição das membranas de nanofibras.	39
Tabela 4 - Comparação entre sensores colorimétricos baseado em substrato de celulose para detecção de Ni ²⁺	52
Tabela 5 – Informações sobre os custos dos itens envolvidos na produção das tiras de BNC@TAR.....	53
Tabela 6 - Determinação de Ni ²⁺ em amostras de água de torneiras, de córrego e mineral aplicando o BNC@TAR (n = 3).	56
Tabela 7 - Figuras de mérito para análise de íons Cr(VI) usando diferentes dispositivos de captura de imagem.....	67
Tabela 8 - Comparação entre sensores colorimétricos baseados em papel para detecção de Cr(VI).....	69
Tabela 9 - Informações sobre os custos dos itens envolvidos na produção de 100 unidades do NAD.....	71
Tabela 10 - Determinação de Cr(VI) em amostras de águas residuais de torneiras e curtumes aplicando o NAD (n = 3).....	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ATR - Reflectância Total Atenuada (do inglês: *Attenuated Total Reflectance*)
- BNC - Nanocelulose bacteriana, (do inglês: *Bacterial nanocellulose*)
- CNFs - celulose nanofibrilada (do inglês: *cellulose nanofibrils*)
- d.i. – Diâmetro interno
- DMF - N,N-Dimetilformamida
- DMG - Dimetilglioxima
- DPC - 1,5-Difenilcarbazida
- DPI - Pontos por polegada (do inglês: *Dots Per Inch*)
- DRS - Espectroscopia de Reflectância Difusa
- DRX - Difractometria de raios X
- FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês: *fourier transform infrared spectroscopy*)
- HSL - Matiz, Saturação, Luminosidade (do inglês, Hue, Saturation, Lightness)
- HSV - Matiz, saturação, valor (do inglês, *Hue, Saturation, Value*)
- JPG - Grupo Conjunto de Peritos Fotográficos (do inglês: *Joint Photographic Experts Group*)
- LEDs - Diodo Emissor de Luz (do inglês: *Light Emitting Diode*)"
- LOD - Limite de Detecção
- LOQ - Limite de Quantificação
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- MP - MegaPixels
- NAD - Dispositivo analítico baseado em nanofibras (do inglês: *Nanofiber-Based Analytical Device*)
- NFM - Membranas de nanofibras (do inglês: *nanofibrous membranes*)
- PDMS – Polidimetilsiloxano
- PEO - Poli(óxido de etileno)
- PLA - Poli(ácido láctico)
- PU - Poliuretano
- PVC - Policloreto de vinil
- PADs – *Paper-based Analytical Devices* Dispositivo analítico baseado em papel (do inglês Dispositivo analítico baseado em papel)
- RGB - Vermelho, Verde e Azul (do inglês: *Red, Green, and Blue*)

ROI - Região de interesse (do inglês: Region Of Interest)

RSD – Desvio padrão relativo (do inglês: Relative Standard Deviation).

TAR - 4-(2-Thiazolilazo)resorcinol

TIF - Formato de arquivo de imagem marcada (do inglês: *Tagged Image File Format*)

UFBA - Universidade Federal da Bahia

USB - Barramento serial universal (do inglês: *Universal Serial Bus*)

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	17
2.	OBJETIVO	19
2.1	OBJETIVO GERAL	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3.	REFERENCIAL TEÓRICO	20
3.1	SENSORES QUÍMICOS	20
3.1.1	SENSORES COLORIMÉTRICOS PORTÁTEIS	21
3.1.2	SENSORES COLORIMÉTRICOS BASEADOS EM PAPEL.....	23
3.2	NANOFIBRAS.....	29
3.2.1	Nanocelulose bacteriana	29
3.2.2	Nanofibras poliméricas eletrofiadas	30
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1	SENSOR COLORIMÉTRICO BASEADO EM MEMBRANAS DE NANOCELULOSE BACTERIANA PARA DETECÇÃO DE Ni ²⁺	33
4.1.1	Reagentes e soluções padrão	33
4.1.3	Caracterização físico-química	35
4.1.4	Determinação colorimétrica de Ni ²⁺ e aquisição de imagens digitais 35	
4.1.5	Análise de Ni ²⁺ em amostras reais	37
4.2	SENSOR COLORIMÉTRICO BASEADO EM MEMBRANAS DE NANOFIBRAS ELETROFIADAS PARA DETECÇÃO DE Cr(VI)	38
4.2.1	Reagentes e soluções padrão	38
4.2.2	Produção do dispositivo analítico baseado em nanofibras (NAD) ..	39
4.2.3	Caracterização físico-química	42
4.2.4	Determinação colorimétrica de Cr(VI) e aquisição de imagens digitais 42	
4.2.5	Análise de Cr(VI) em amostras reais	44
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	SENSOR COLORIMÉTRICO PARA DETECÇÃO DE Ni ²⁺	44
5.1.1	Caracterizações físico-químicas da BNC e BNC@TAR.....	44
5.1.2	Detecção colorimétrica de Ni ²⁺	47
5.1.3	Mecanismo envolvido na reação das tiras de NBC@TAR e Ni ²⁺	56

5.2	SENSOR COLORIMÉTRICO PARA DETECÇÃO DE Cr(VI)	57
5.2.1	Caracterizações físico-químicas do NADs e NFMs	57
5.2.2	Detecção colorimétrica de Cr(VI)	62
5.2.3	Mecanismo envolvido na detecção de Cr(VI)	73
6.	CONCLUSÕES	74
7.	PERSPECTIVAS FUTURAS	76
8.	PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	77
8.1	ARTIGOS.....	77
8.2	RESUMOS ACEITOS PARA APRESENTAÇÃO EM CONGRESSOS ...	77
	REFERÊNCIAS.....	78
	ANEXOS	99

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de sensores químicos portáteis e de baixo custo tem ganhado destaque diante de demandas da sociedade, como o enfrentamento de crises de saúde pública, desastres ambientais e triagem clínica [1–3]. Esses dispositivos têm desempenhado um papel cada vez mais relevante no contexto da ciência e tecnologia por permitirem análises *in situ* em áreas com infraestrutura limitada. Essa evolução tecnológica reflete uma transformação nos paradigmas tradicionais da análise laboratorial, impulsionada pela necessidade de soluções analíticas mais acessíveis, eficazes e sensíveis. Como resultado, observa-se um movimento em direção à miniaturização, descentralização e maior autonomia dos processos analíticos [4,5].

A integração de diferentes métodos de captura digitais tem se destacado por potencializar a rapidez e a precisão das medições [4,6–8]. Essa abordagem permite manter a simplicidade operacional, facilitando o manuseio e possibilitando o uso por usuários não especializados, ao mesmo tempo em que reduz custos e complexidade do método analítico. Notavelmente, tais sistemas conseguem preservar baixos limites de quantificação, garantindo desempenho sensível e confiável mesmo em contextos de aplicação simplificada [8–10].

Nesse cenário, os dispositivos analíticos baseados em papel (PADs, do inglês *Paper-based Analytical Devices*) vêm se consolidando como uma solução promissora, especialmente os que empregam métodos de detecção colorimétrica. Esses sistemas se destacam por sua simplicidade de uso, baixo custo de produção e capacidade de fornecer resultados rápidos com fácil interpretação visual, dispensando o uso de equipamentos sofisticados [11]. Assim, os PADs representam uma resposta eficaz às limitações de infraestrutura laboratorial, ampliando o acesso a tecnologias analíticas em contextos diversos e desafiadores [12,13]. Nesse sentido, diversos tipos de papel têm sido empregados no desenvolvimento de PADs para uma ampla gama de aplicações, incluindo papel de filtro, papel cromatográfico e papel de microfibras de vidro [14–17].

Apesar das vantagens, os PADs ainda enfrentam algumas limitações que podem restringir sua aplicação. Dentre os principais desafios estão a dificuldade de retenção dos reagentes, a baixa uniformidade no escoamento de fluidos e a variabilidade na distribuição do agente cromogênico no substrato, o que pode

comprometer a repetibilidade e a reprodutibilidade dos resultados [18]. Para superar essas barreiras, diversas estratégias têm sido exploradas, especialmente aquelas voltadas ao controle das propriedades físico-químicas dos substratos [19].

Uma abordagem promissora envolve a modulação da interação fluido-substrato por meio do ajuste da hidrofobicidade da superfície. O uso de regiões hidrofílicas para promover o fluxo capilar e de áreas hidrofóbicas, como barreiras ou direcionadores, tem contribuído para melhorar o desempenho analítico e o controle do transporte de fluidos nos dispositivos [20,21]. Outra alternativa é a substituição do papel por substratos alternativos, como membranas de nanofibras e filmes poliméricos. Nesse contexto, as membranas de nanofibras poliméricas se destacam por sua elevada área superficial, resistência mecânica elevada, entre outras características. Dentre as nanofibras, as membranas de nanocelulose bacteriana (BNC) destacam-se como altamente promissoras, pois apresentam características desejáveis, como elevada pureza e superfície funcionalizada. Diferentemente dos papéis convencionais, que frequentemente passam por processos de branqueamento que comprometem sua funcionalidade superficial, a BNC preserva essas propriedades, ampliando de forma significativa o leque de aplicações dos dispositivos [22–24]. Outro material de destaque são as membranas de nanofibras poliméricas obtidas por eletrofição. Além de possibilitar a obtenção de membranas porosas a técnica também possibilita o desenvolvimento de arquiteturas multicamadas, permitindo o ajuste das propriedades físico-químicas de cada camada por meio da combinação de diferentes polímeros [20]. Tal abordagem permite a definição precisa de zonas funcionais no dispositivo, incluindo regiões específicas para reações químicas ou camadas dedicadas à absorção de reagentes e analitos. [25,26].

Embora existam estudos que relatem o uso de membranas de nanofibras como substratos alternativos, ainda persistem limitações relacionadas à dificuldade de desenvolver dispositivos inteiramente baseados nesses materiais [27,28]. Em especial, destaca-se a necessidade de empregar técnicas adicionais para a delimitação das regiões ativas, o que compromete a simplicidade e a eficiência no desenvolvimento de sensores colorimétricos baseados em nanofibras.

No contexto do sensoriamento químico, a quantificação de íons metálicos

reveste-se de fundamental importância, uma vez que tais espécies podem provocar impactos significativos tanto na poluição ambiental quanto na saúde humana. Íons como Cr(VI) têm sido amplamente associados à indução de estresse oxidativo e danos celulares, enquanto a exposição a Ni²⁺ apresenta correlação com disfunções no sistema cardiovascular e alterações hepatocelulares [29–32]. Dessa forma, o desenvolvimento de métodos analíticos sensíveis e seletivos para a detecção desses íons torna-se crucial para a avaliação de riscos ambientais e toxicológicos.

Dentro deste contexto, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver sensores colorimétricos portáteis baseadas em nanofibras poliméricas para a detecção colorimétrica de íons metálicos em amostras ambientais. Mesmo que literatura já registre o uso de membranas de BNC em sensores analíticos, este estudo representa, até onde se tem conhecimento, o primeiro relato da incorporação do corante 4-(2-tiazolilazo)resorcinol (TAR) como agente cromogênico nessas membranas para a detecção colorimétrica de íons Ni²⁺. Além disso, esta pesquisa apresenta, de forma inédita, a construção de um dispositivo analítico inteiramente baseado em nanofibras poliméricas eletrofiadas, um NAD (do inglês *Nanofiber-Based Analytical Device*), para a detecção colorimétrica de Cr(VI).

2. OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver sensores químicos portáteis baseados em membranas de nanofibras poliméricas para a detecção colorimétrica de íons metálicos em amostras ambientais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver um sensor colorimétrico baseado em membrana de nanocelulose bacteriana modificada com o corante 4-(2-tiazolilazo)resorcinol;
- Obter membranas de nanofibras poliméricas pela técnica de eletrofiliação;
- Desenvolver um dispositivo analítico baseado em membranas de nanofibras poliméricas eletrofiadas;

- Caracterizar as plataformas sensoriais desenvolvidas empregando técnicas físico-químicas;
- Investigar a influência de métodos de captura de imagem na resposta analítica do dispositivo baseado em membranas de nanofibras eletrofiadas;
- Avaliar a eficiência analítica das plataformas na detecção e quantificação de íons metálicos em amostras aquosas padrão e reais;
- Investigar o mecanismo da reação colorimétrica.

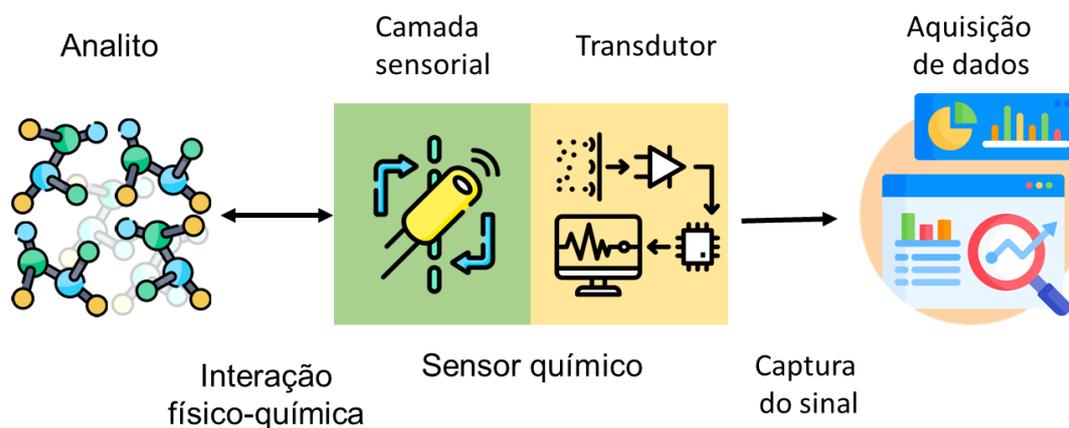
3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 SENSORES QUÍMICOS

Sensores químicos podem ser definidos como dispositivos capazes de detectar e converter informações químicas em sinais elétricos ou outras manifestações mensuráveis [1,33]. Esses sinais são posteriormente processados por circuitos eletrônicos ou sistemas computacionais, resultando em informações quantificáveis expressas em unidades compatíveis com a aplicação e a finalidade desejadas [33]. Dessa forma, os sensores químicos atuam como interfaces fundamentais, possibilitando o monitoramento de diferentes analitos nos mais diversos contextos: industriais, clínicos, ambientais e domésticos [34,35].

No que diz respeito ao funcionamento e à constituição de sensores químicos, dois componentes básicos são essenciais: o material sensor, também chamado de elemento de reconhecimento/receptor, e o transdutor (Figura 1). A camada sensorial é responsável pela interação com o analito de interesse, por meio de mecanismos físicos e químicos. O transdutor é o elemento que converte essa interação em um sinal analítico mensurável.

Figura 1 - Representação esquemática de um sensor químico.



Os sensores químicos são geralmente categorizados quanto ao método de transdução empregado, podendo ser classificados como quimiorresistivos, eletroquímicos, ópticos (colorimétricos ou fluorescentes), etc. Nesse contexto, os sensores colorimétricos merecem destaque especial, dada sua ampla aplicação em dispositivos associado à sua simplicidade operacional, sem a necessidade de pessoas treinadas e de equipamentos sofisticados.

3.1.1 SENSORES COLORIMÉTRICOS PORTÁTEIS

Os dispositivos colorimétricos têm se destacado pela capacidade de detectar e quantificar substâncias específicas de forma prática, rápida e eficiente. Nesses sistemas, a análise ocorre por meio da medição de luz, intensidade de cor, ou mesmo, a transmissão de luz em comprimentos de onda característicos, resultante de interações químicas específicas entre o analito e componentes ativos na camada sensorial [36–39]. De forma geral, os dispositivos colorimétricos funcionam da seguinte maneira: a amostra contendo o analito é aplicada sobre uma plataforma de teste que contém reagentes cromogênicos. Esses reagentes interagem com o alvo químico, promovendo alterações visíveis na coloração da plataforma de sensoriamento [40,41]. A variação na intensidade ou a mudança de cor é então detectada e quantificada, podendo ser correlacionada de forma direta ou inversa com a concentração do analito, conforme a natureza e os parâmetros do sistema analítico utilizado. Devido a essa capacidade rápida de resposta visual ou instrumental, tais dispositivos têm sido amplamente empregados em áreas como monitoramento

ambiental, controle de qualidade da água, diagnóstico clínico e segurança de alimentos [38,40,42–44].

Atualmente, os sistemas colorimétricos portáteis destacam-se por reunir características que conferem grande relevância e versatilidade aos dispositivos analíticos contemporâneos. Sua principal vantagem reside na capacidade de miniaturização e compactação, permitindo o desenvolvimento de equipamentos leves, de fácil manuseio e apropriados para análises diretas no ponto de coleta, sem a necessidade de infraestrutura laboratorial complexa [1,20]. Essa característica é particularmente valiosa em contextos em que o acesso a laboratórios é limitado, como em regiões remotas e em campo. A portabilidade não apenas favorece a mobilidade dos sistemas, mas também possibilita análises em tempo real, reduzindo o intervalo entre a coleta da amostra e a obtenção dos resultados. Isso contribui significativamente para a tomada de decisões imediatas, seja em diagnósticos clínicos, controle ambiental, segurança alimentar, monitoramento industrial ou situações de emergência [20,35]. Além disso, dispositivos portáteis geralmente requerem volumes reduzidos de amostra, consomem menos reagentes e apresentam interfaces mais intuitivas, muitas vezes adaptadas para uso por operadores não especializados. Assim, a portabilidade dos dispositivos colorimétricos resulta em diversas vantagens, como a redução do tempo de análise e a simplificação do processo operacional. [12,20,35,45].

Ademais, os dispositivos colorimétricos portáteis permitem versatilidade nos métodos de aquisição e processamento de imagens. Entre os principais métodos de captura estão o uso de scanner de mesa, câmeras de smartphones, microscópios digitais USB e câmeras acopladas a microscópios laboratoriais, sendo a escolha do método dependente diretamente da aplicação desejada [46]. Para estudos mais rigorosos e desenvolvimento de métodos de referência, o uso de microscópios laboratoriais com câmera tende a ser mais adequado, devido à sua alta capacidade de ampliação, foco preciso e nitidez superior. Por outro lado, em análises de campo, nas quais praticidade, portabilidade e agilidade são prioridades, o uso de microscópios digitais USB ou mesmo de câmeras de smartphones se destaca pela praticidade. Esses dispositivos representam alternativas acessíveis quando comparados a microscópios laboratoriais, que podem ultrapassar R\$ 50 mil e em sua maioria não são portáteis. Dessa forma,

a escolha do método de captura deve considerar o equilíbrio entre custo, portabilidade e precisão, conforme as exigências analíticas de cada aplicação.

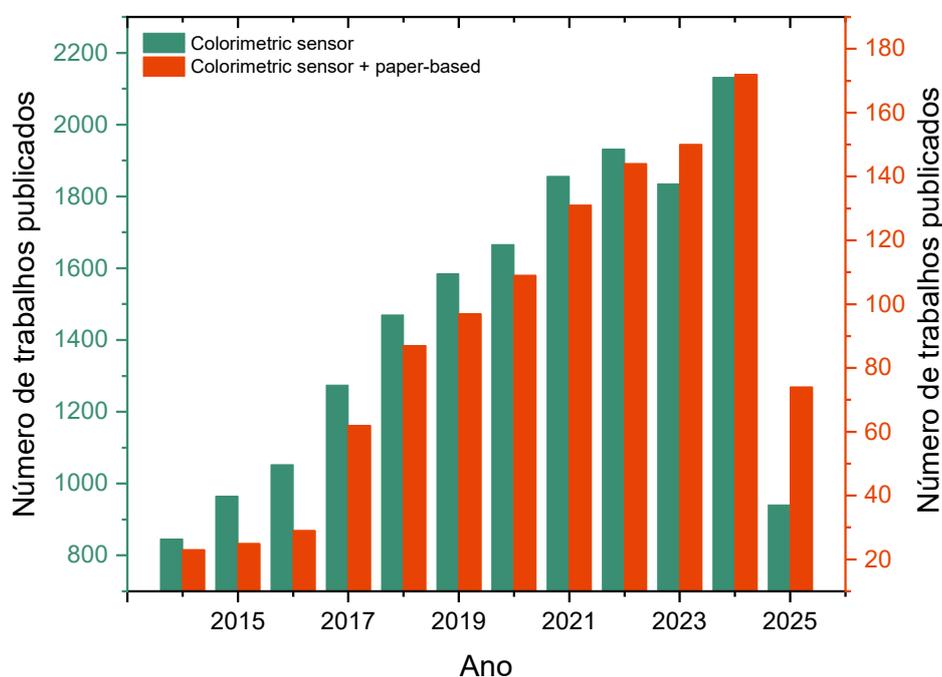
Já no que diz respeito aos métodos empregados no tratamento dos dados das imagens obtidas, é comum a extração dos valores dos canais RGB (vermelho, verde e azul), seja de forma conjunta ou separada, por meio de *softwares* específicos [6,47]. Esses dados podem ser utilizados diretamente para correlação com a concentração do analito de interesse. Além disso, é possível realizar a conversão das imagens para outros espaços de cor, como Matiz, Saturação, Valor (HSV) (do inglês, *Hue, Saturation, Value*), Matiz, Saturação, Luminosidade (HSL) (do inglês, *Hue, Saturation, Lightness*) ou mesmo aplicar médias dos valores obtidos em Regiões de Interesse (ROI). Métodos mais avançados, como algoritmos de *machine learning*, também têm sido empregados para aprimorar a análise [48]. Outras abordagens incluem o cálculo da absorbância e da variação de intensidade, entre outras métricas que expandem significativamente as possibilidades de correlação entre a mudança de cor ou intensidade e a concentração do analito, permitindo análises mais precisas e robustas [6,7,46].

3.1.2 SENSORES COLORIMÉTRICOS BASEADOS EM PAPEL

Um dos tipos de dispositivos colorimétricos portáteis que mais vem ganhando destaque nos últimos anos são os PADs devido às suas características atraentes, que incluem baixo custo, portabilidade e biodegradabilidade [49–51]. Um dos primeiros relatos do uso de papel como dispositivo analítico remonta a Plínio, que descreveu, por volta do ano 79 d.C., um método para avaliar a qualidade do corante púrpura tírio utilizando uma técnica semelhante à cromatografia em papel, além de um teste pontual em papiro para detecção de sulfato ferroso [12]. Desde então, diversas abordagens têm sido desenvolvidas com o uso de papel como plataforma analítica. Em 1952, Archer Martin e Richard Synge foram laureados com o Prêmio Nobel de Química pela invenção da cromatografia em papel, consolidando o papel como substrato na construção de dispositivos como uma ferramenta em análises químicas [11,52].

Uma análise na base de dados bibliográficas *Web of Science* (Figura 2) confirma a tendência no desenvolvimento e aplicação de PADs, evidenciando um aumento progressivo no número de publicações relacionadas ao tema, o que reforça sua relevância no contexto atual da química analítica e das tecnologias de sensoriamento.

Figura 2 - Número de publicações científicas em função do ano relacionadas ao desenvolvimento de sensores colorimétricos e dispositivos analíticos colorimétricos baseados em papel. Pesquisa realizada na base de dados *Web of science* no dia 30/05/2025 usando as para as palavras chaves: *Colorimetric sensor*, *Colorimetric sensor + paper-based*.

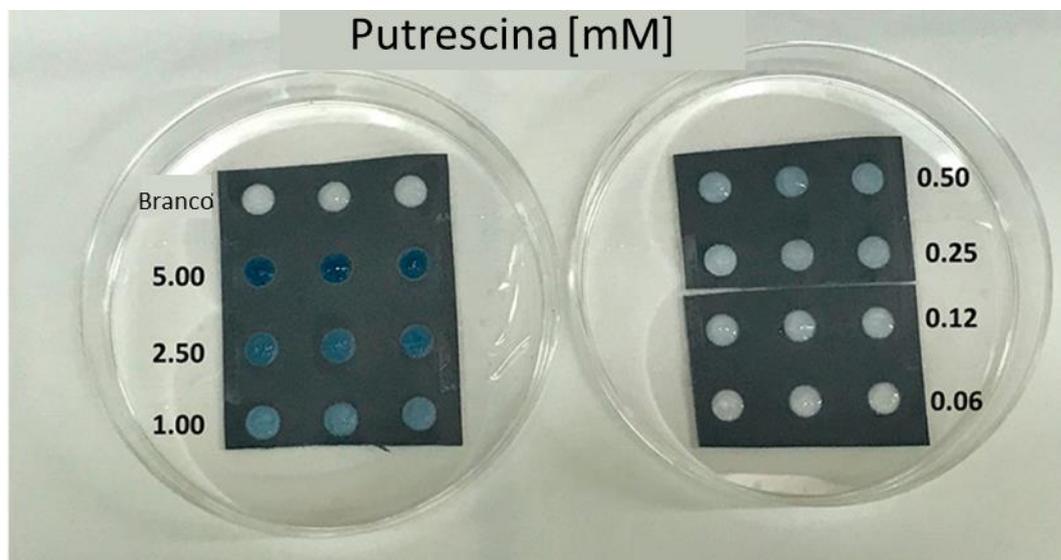


A aplicação dos PADs como sensores colorimétricos tem se destacado como uma abordagem inovadora e promissora no desenvolvimento de sistemas analíticos para aplicação em diferentes sistemas desde aplicações simples como a determinação do pH de soluções aquosas com fitas convencionais, até a quantificação de elementos traços e biomoléculas [11]. Neste sentido, para sua aplicação, os PADs, geralmente, exigem o emprego de estratégias específicas para a delimitação precisa das áreas de reação, devido à elevada molhabilidade natural do papel. Essa característica resulta de sua porosidade e forte afinidade com a água, o que pode ocasionar vazamentos e dificultar o controle espacial da reação. Para contornar essa limitação, diversas modificações têm sido

empregadas com o objetivo de tornar determinadas regiões do papel hidrofóbicas, favorecendo a contenção dos reagentes em zonas específicas. Nesse contexto, métodos simples e acessíveis de fabricação têm ganhado destaque, como a serigrafia [19], a imersão em cera [53] e o desenho manual com lápis de cera [54].

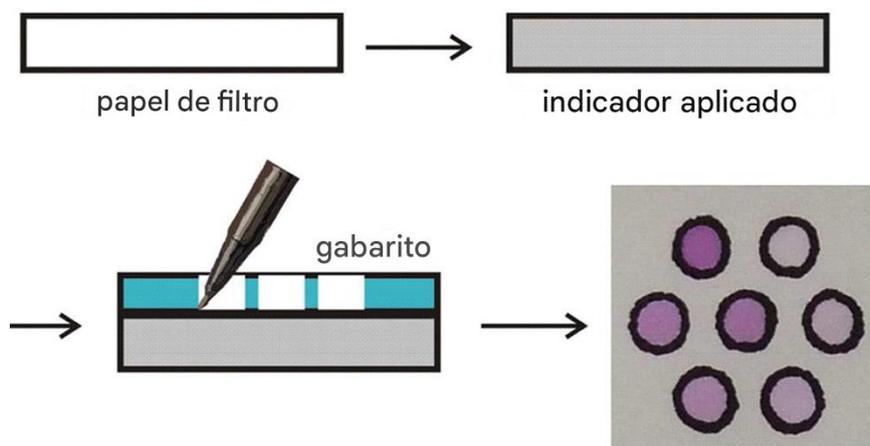
Um exemplo de PAD foi desenvolvido por Calabretta *et al.* [55], para detecção da putrescina. Os autores fabricaram o sensor empregando papel cromatográfico Whatman grau 1 e uma impressora de cera para definir as zonas de análise. As regiões hidrofóbicas foram obtidas por meio do aquecimento do substrato após impressão, permitindo a penetração da cera na matriz do papel e a delimitação das zonas reacionais. A genipina foi empregada como agente colorimétrico, reagindo seletivamente com a putrescina. A Figura 3 apresenta imagens do dispositivo após exposição a diferentes concentrações de putrescina.

Figura 3 - Faixa de concentração de 0,06 a 5,0 mM obtida após 3 h de incubação à temperatura ambiente de sensores de papel. Adaptada de [55] sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY). Copyright 2023 M. M. Calabretta *et al.*



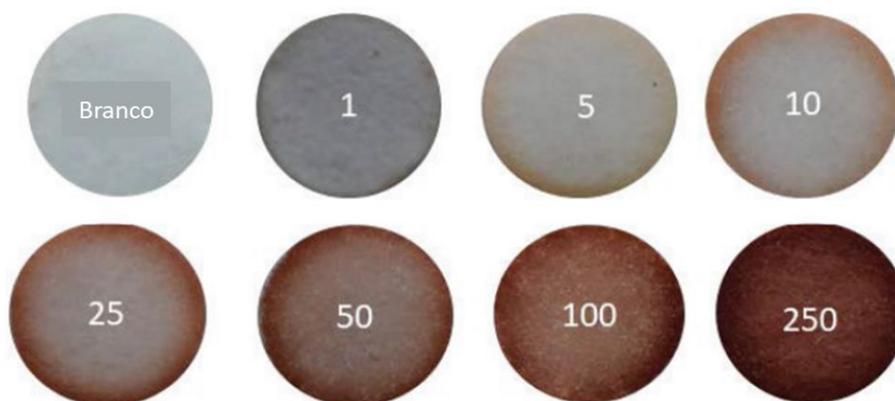
A Figura 4 ilustra um outro exemplo de dispositivo colorimétrico baseado em papel de filtro para a detecção de íons nitrito. O sistema utilizou como reagentes a *N*-(1-naftil)etilenodiamina e a *p*-aminobenzenossulfonamida e as zonas reacionais foram delimitadas por barreiras hidrofóbicas geradas manualmente com tinta hidrofóbica, aplicadas com o auxílio de um molde de plástico. Observa-se, certa irregularidade nas bordas dessas zonas, decorrente da natureza artesanal do processo.

Figura 4 - Representação esquemática do método de produção de dispositivos em papel com aplicação manual utilizando tinta hidrofóbica a base de cera. Adaptada com permissão da referência [56]. Copyright 2015 American Chemical Society.



Apesar do crescente interesse, os PADs frequentemente apresentam limitações relacionadas à baixa porosidade, especialmente em papéis disponíveis comercialmente, resultando em baixa retenção de reagentes e distribuição heterogênea dos agentes cromogênicos [57,58]. Essas limitações incluem: formação de halos coloridos concêntricos devido à evaporação irregular do solvente e ao fluxo capilar inconsistente, efeito conhecido como “*coffee-ring*” [18], baixa resistência mecânica e à umidade, controle inadequado do fluxo capilar e baixa intensidade/uniformidade de cor [59–61]. Diversos estudos têm investigado o efeito *coffee-ring* em sensores de papel. Ghosh *et al.* [62], desenvolveram um sensor colorimétrico para a detecção de íons ferro (Fe^{3+}) em amostras de água, utilizando papel de filtro Whatman como substrato e o íon tiocianato (SCN^-) como reagente cromogênico. Nas imagens obtidas pelos autores (Figura 5), observa-se nitidamente o efeito *coffee-ring*. Esse padrão de distribuição é atribuído à migração e concentração dos íons metálicos na borda do disco de papel durante a secagem, fazendo com que haja heterogeneidade na intensidade do sinal colorimétrico ao longo do substrato.

Figura 5 – Imagens do efeito *coffee-ring* em um sensor colorimétrico aplicado à detecção de íons Fe^{3+} em diferentes concentrações. Adaptada com permissão da referência [62] sob os termos da licença *Creative Commons* CC BY-NC-ND 4.0. Copyright 2019 R. Ghosh *et al.*



No sentido de melhorar os aspectos relacionados à deposição do agente cromogênico e a difusão da solução pelo substrato e, conseqüentemente a sensibilidade e reprodutibilidade dos dispositivos, diferentes estratégias vêm sendo adotadas, incluindo o uso de substratos alternativos aos papéis [40,63].

Avanços na área de materiais têm possibilitado a produção de substratos com características otimizadas, como espessura, taxa de absorção e porosidade, o que melhora o transporte e a distribuição de agentes cromogênicos, aprimorando assim o desempenho analítico do dispositivo final [61,64,65]. Por exemplo, o uso de materiais poliméricos nanoestruturados como membranas de nanofibras, surge como uma estratégia promissora para contornar as principais limitações do papel, proporcionando elevada área superficial, alta porosidade, resistência química e mecânica superior, absorção e transporte controlado de fluido e morfologia ajustável, o que melhora o fluxo capilar e promove a incorporação homogênea de agentes cromogênicos [66–70]. Além disso, a estrutura porosa interconectada e a superfície reativa das nanofibras contribuem para uma sensibilidade analítica superior em comparação a substratos poliméricos em macroescala [71,72].

3.2 NANOFIBRAS

As nanofibras podem ser definidas como fibras com diâmetro na escala nanométrica, variando geralmente entre 1 e 500 nanômetros [73]. Em sua maioria, são compostas por polímeros e podem ser obtidas tanto por processos naturais quanto por técnicas de fiação, como a eletrofiação e a fiação por sopro em solução [74,75]. Suas propriedades físico-químicas ajustáveis como elevada área superficial, porosidade, resistência química e mecânica, conferem ampla versatilidade de aplicação [76–78].

3.2.1 Nanocelulose bacteriana

Considerando as diversas formas de obtenção de nanofibras poliméricas, a rota biológica é capaz de formar materiais como a BNC, a qual também é conhecida como celulose microbiana, biocelulose ou simplesmente BC [22,23,79]. Esse material é composto por uma rede tridimensional contínua de celulose nanofibrilada (CNFs), formada por fibrilas em forma de fita dispostas aleatoriamente, com diâmetros inferiores a 100 nm e comprimentos que podem atingir vários micrômetros [24,80,81]. A BNC é geralmente obtida na forma de hidrogéis ou nanofilmes por meio de rotas sintéticas do tipo "*bottom-up*", nas quais a celulose é sintetizada e auto-organizada em estruturas unidimensionais a partir de fontes de carbono, como a glicose, presentes em meios de cultura contendo bactérias específicas, como a *Gluconacetobacter xylinus* [22–24,79,81]. Esse processo ocorre ao longo de alguns dias, resultando em um material com alta pureza, elevada cristalinidade e excelente estabilidade mecânica [22,81].

A BNC exibe características como alta porosidade, uma rede fibrilar tridimensional, elevada área de superfície, estabilidade química, biocompatibilidade e baixa toxicidade [82,83]. Essas características não apenas ressaltam sua multifuncionalidade, mas também aumentam sua capacidade de imobilizar compostos ativos por meio de sua superfície porosa e funcionalizada com grupamentos hidroxila. Consequentemente, a BNC demonstra um potencial significativo para aplicação como substrato em sistemas de detecção e em dispositivos analíticos descartáveis [23,84].

A eficácia da BNC como substrato funcional foi demonstrada para uma variedade de sensores, incluindo plataformas fotoluminescentes, eletroquímicas,

piezoelétricas e colorimétricas [22,85–87]. Parizadeh *et al.* [84] utilizaram antocianinas extraídas de berinjela para desenvolver um sensor colorimétrico baseado em BNC. O dispositivo resultante apresentou desempenho satisfatório para a detecção de íons Cu^{2+} , atingindo um limite de detecção (LOD) de 20 mg L^{-1} . Notavelmente, a BNC funcionou não apenas como um suporte, mas também como uma matriz ativa, aumentando a estabilidade do corante e garantindo uma resposta visual homogênea. Em uma abordagem semelhante, Faham *et al.* [23] utilizaram BNC funcionalizada com curcumina para a detecção colorimétrica de íons Fe^{3+} e deferoxamina, obtendo LODs de 7,8 e 8,2 nmol L^{-1} ($4,36 \cdot 10^{-4}$ e $4,58 \cdot 10^{-4} \text{ mg L}^{-1}$), respectivamente. Neste estudo, a arquitetura porosa e quimicamente estável da BNC permitiu a distribuição eficiente da curcumina, preservando sua atividade óptica após a imobilização.

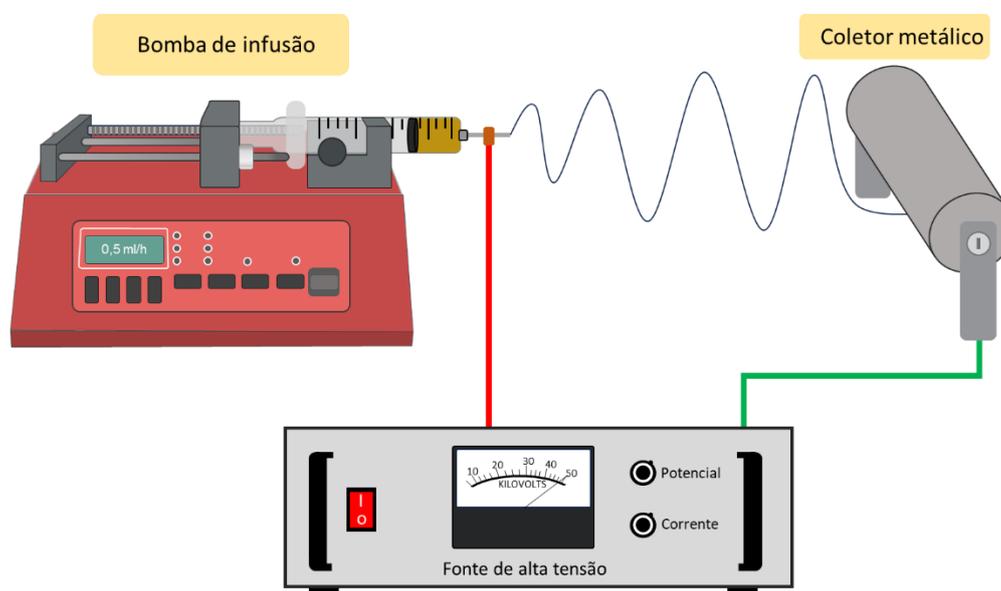
3.2.2 Nanofibras poliméricas eletrofiadas

As nanofibras obtidas por eletrofiação, do inglês *electrospinning*, se destacam como materiais funcionais para uma ampla gama de aplicações em diferentes setores, incluindo sensoreamento, engenharia biomédica, filtração e em sistemas de liberação controlada [88,89]. Nos últimos anos, a eletrofiação tem se destacado como uma técnica de grande relevância na engenharia de materiais e em áreas correlatas, notadamente por sua simplicidade operacional, versatilidade de aplicação e baixo custo relativo.

As nanofibras eletrofiadas apresentam razão elevada entre área superficial e volume, porosidade e capacidade de funcionalização superficial, o que as torna particularmente adequadas para aplicações em sensores químicos [33,90]. A Figura 6 apresenta um esquema de um sistema horizontal de eletrofiação, o qual é composto essencialmente por uma fonte de alta tensão, uma bomba de seringa para controle do fluxo da solução, um capilar metálico (geralmente uma agulha hipodérmica com extremidade plana) e um coletor metálico [78,88,91]. Durante o processo, a solução polimérica é impulsionada através do capilar por uma bomba de infusão, resultando na formação de uma gota na sua extremidade, sustentada inicialmente pelas forças de tensão superficial. A aplicação do campo elétrico sobre essa gota promove o acúmulo de cargas elétricas em sua superfície [33,88,92,93]. À medida que a intensidade do campo aumenta, a densidade de carga aumenta, intensificando as forças repulsivas entre as

cargas. Enquanto a tensão superficial tende a manter a geometria esférica da gota, minimizando a energia livre de superfície, a repulsão eletrostática promove a deformação da gota, levando à formação do denominado cone de Taylor. Quando a força eletrostática supera a tensão superficial, um jato fino de fluido é ejetado da ponta do cone, se estendendo e evaporando o solvente no trajeto até o coletor. Ao final do processo, forma-se uma manta fibrosa sobre o coletor metálico, composta por fibras contínuas com diâmetros na faixa nano- ou micrométrica e com alta área superficial [88,89].

Figura 6 - Esquema de um aparato típico de eletrofição.



Diversos parâmetros intrínsecos ao processo de eletrofição podem ser ajustados com o intuito de assegurar a produção de fibras homogêneas, evitando a formação de gotas de polímero no emaranhado fibroso, além de possibilitar o controle da morfologia final das fibras [88,91]. Esses parâmetros são geralmente classificados em três categorias: de processo, de solução e ambientais. Os parâmetros de processo englobam a vazão da solução polimérica, controlada por uma bomba peristáltica, a distância de trabalho, definida como o espaço entre a ponta da agulha e o coletor metálico, e o potencial elétrico, que influencia diretamente a formação e estabilidade do jato. Já os parâmetros relacionados à solução referem-se às características da formulação, incluindo o tipo de polímero, massa molecular e solvente utilizados, a concentração da solução e

sua condutividade elétrica. Por fim, os parâmetros ambientais, como a umidade relativa do ar e a temperatura ambiente, também exercem influência significativa no processo, especialmente na taxa de evaporação do solvente e na solidificação das fibras [91,94].

O interesse científico na eletrofiação tem se ampliado significativamente nos últimos anos, refletido não apenas no aumento substancial do número de publicações científicas, mas também na diversidade de aplicações e materiais explorados [75,88,95,96]. Essa versatilidade continua motivando o desenvolvimento de novos dispositivos baseados em nanofibras, impulsionando a inovação em áreas interdisciplinares.

O uso de membranas de nanofibras (NFM, do inglês *nanofibrous membrane*) poliméricas para o desenvolvimento de dispositivos analíticos colorimétricos já é reportado na literatura. Mei *et al.* [27], por exemplo, desenvolveram um dispositivo analítico colorimétrico por meio da eletrofiação sequencial de uma membrana assimétrica para análise de biomarcadores em amostras de suor. Os autores utilizaram uma NFM de poliuretano (PU) como camada hidrofóbica, enquanto uma NFM de poliacrilonitrila/sílica serviu como camada hidrofílica. A zona de reação foi delimitada por um molde de polidimetilsiloxano (PDMS) depositado na membrana assimétrica usando uma técnica de escrita direta. O processo de eletrofiação sequencial resultou em um dispositivo integrado com excelente capacidade de guiar o suor em direção às zonas de reação. Além disso, a distribuição efetiva e homogênea de agentes cromogênicos dentro da estrutura da membrana permitiu alta sensibilidade na detecção de biomarcadores. Posteriormente, o mesmo grupo relatou a fabricação de um dispositivo semelhante baseado em uma membrana Janus de uma NFM de PU hidrofóbica e uma NFM hidrofílica de poliimida/dodecil sulfato de sódio [28]. A membrana final foi integrada a chips microfluídicos de PDMS. O sensor microfluídico baseado em NFM foi empregado para analisar, simultaneamente, o pH e biomarcadores em amostras de suor.

Apesar dos avanços notáveis, os dispositivos relatados nestes e em outros trabalhos anteriores [97–99], não são inteiramente produzidos por meio da técnica de eletrofiação e, frequentemente, requerem múltiplas etapas de processamento. Um exemplo é o trabalho de Kalisz *et al.* [100], que desenvolveram um tapete de nanofibras de PVC (poli(cloreto de vinila)) para a

quantificação de flúor; entretanto, a fabricação desse sensor incluiu etapas complementares, como a laminação, empregada para garantir maior resistência mecânica ao dispositivo. A laminação consiste na sobreposição de camadas para proteger e reforçar o material. Nesse contexto, a construção de um dispositivo analítico composto exclusivamente por membranas de nanofibras eletrofiadas surge como uma proposta promissora e inovadora. A eletrofiação permite a deposição controlada de camadas sobrepostas, possibilitando a modulação de propriedades específicas, como o grau de hidrofobicidade ou hidrofilicidade das regiões, o que favorece o controle preciso do fluxo capilar. Essas características tornam a técnica particularmente atrativa para aplicação em sensores, permitindo a personalização do desempenho analítico de acordo com a finalidade desejada.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SENSOR COLORIMÉTRICO BASEADO EM MEMBRANAS DE NANOCELULOSE BACTERIANA PARA DETECÇÃO DE Ni²⁺

4.1.1 Reagentes e soluções padrão

A solução estoque de Ni²⁺ foi preparada dissolvendo-se quantidades apropriadas de nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O) em solução tampão Britton-Robinson (B-R: 0,5 mol L⁻¹). A solução tampão B-R foi obtida a partir da diluição do ácido ortofosfórico 85% e ácido acético 99,9%, e dissolução do ácido bórico em água ultrapura. O pH da solução foi ajustado empregando soluções de hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido clorídrico (HCl), ambas com concentração de 3,0 mol L⁻¹. Uma solução de TAR (5% m/v) foi preparada pela dissolução de 250 mg de TAR em uma mistura de 10 mL de clorofórmio e 40 mL de etanol. Todas as soluções aquosas foram preparadas com água ultrapura obtida de um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA), com resistividade específica de 18,2 MΩ·cm. Os demais reagentes utilizados empregados durante o desenvolvimento do sensor colorimétrico baseado em membranas de celulose bacteriana estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Reagentes utilizados para o desenvolvimento do sensor colorimétrico baseado em membranas de celulose bacteriana e suas respectivas procedências.

Reagente	Fórmula molecular	Massa molecular (g mol⁻¹)	Fabricante
4-(2-Tiazolilazo)resorcinol	C ₉ H ₇ N ₃ O ₂ S	221,24	Sigma-Aldrich
Ácido Acético	CH ₃ COOH	60,05	Merck
Ácido Bórico	H ₃ BO ₃	61,83	NEON
Ácido Clorídrico 37%	HCl	36,46	NEON
Ácido Ortofosfórico 85%	H ₃ PO ₄	97,99	NEON
Carbonato de Sódio Anidro	Na ₂ CO ₃	105,99	Synth
Cloreto de Sódio	NaCl	58,44	NEON
Clorofórmio	CHCl ₃	119,38	Isotar
Etanol 95%	C ₂ H ₅ OH	46,07	NEON
Fluoreto de Sódio	NaF	41,99	NEON
Hidróxido de Sódio	NaOH	40,00	Sigma-Aldrich
Nitrato de Cádmio Tetrahidratado	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	308,47	Sigma Aldrich
Nitrato de Cálcio	Ca(NO ₃) ₂	164,10	Specsol
Nitrato de Cobre (II) Trihidratado	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	241,60	Synth
Nitrato de Cromo (III) Nonahidratado	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	400,15	Sigma Aldrich
Nitrato de Ferro (III) Nonahidratado	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	404,00	Sigma Aldrich
Nitrato de Níquel (II) Hexahidratado	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	290,81	NEON

4.1.2 Funcionalização das membranas de nanocelulose bacteriana com TAR

A membrana de nanocelulose bacteriana foi adquirida com a HB Biotech (Araraquara, Brasil). Visando a modificação com o corante TAR, membranas com dimensões de 40 × 40 mm foram colocadas em uma placa de Petri, contendo 4 mL da solução de TAR (5% m/v). Após 15 minutos de imersão, as membranas (BNC@TAR) foram retiradas da solução e lavadas com água ultrapura para remover o excesso do TAR. Após secagem a temperatura ambiente, com auxílio de tesoura as membranas foram cortadas em tiras de 5 × 15 mm, sendo estas empregadas para a determinação colorimétrica dos íons de Ni²⁺.

4.1.3 Caracterização físico-química

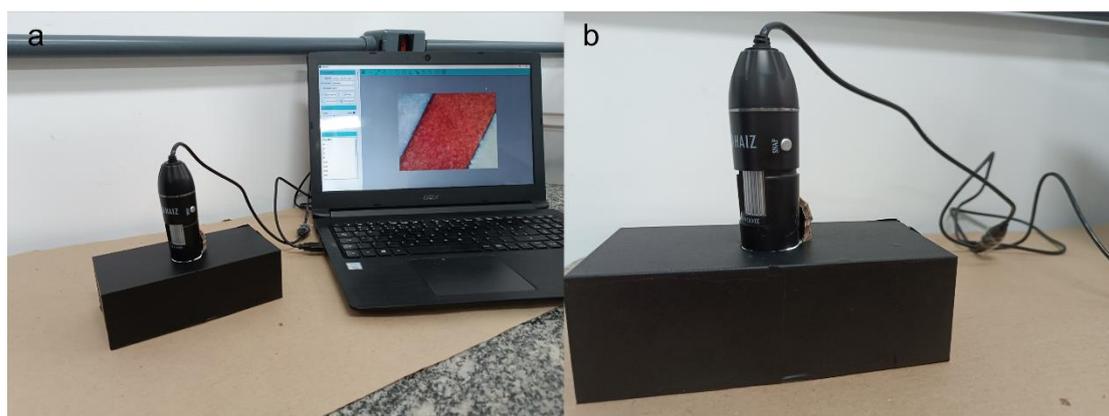
A BNC foi caracterizada por difração de raios X (DRX) empregando o difratômetro Shimadzu XRD-6000, operando com radiação CuK α ($\lambda = 0,154059$ nm) a 30 kV e 30 mA. A amostra foi depositada em porta amostra de vidro para a análise. Imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM) foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico JEOL JSM-6701F. As membranas também foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) na região espectral de 1800 a 500 cm⁻¹ usando o espectrômetro Bruker Vertex 70 no modo de reflexão total atenuada (ATR), com resolução de 2 cm⁻¹ e 64 varreduras por espectro. Adicionalmente, as membranas foram caracterizadas com espectroscopia de refletância difusa (DRS), os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Thermo Scientific Evolution One Plus.

4.1.4 Determinação colorimétrica de Ni²⁺ e aquisição de imagens digitais

Para os ensaios de detecção colorimétrica, as tiras de BNC@TAR foram imersas em tubos do tipo *Eppendorf*® contendo 200 μ L da solução padrão de Ni²⁺. Esse volume foi selecionado por ser o valor mínimo necessário para submergir as tiras de BNC@TAR. O tempo de reação antes da aquisição da imagem foi avaliado na faixa de 5 a 30 minutos. O efeito do pH da solução tampão B-R na resposta analítica também foi avaliado no intervalo de pH entre 2,0 e 8,0.

O processo de otimização do método analítico foi realizado por meio da análise de imagens digitais capturadas em formato JPEG com o auxílio de um microscópio USB digital de bancada (1600×) (Haiz, Barueri, Brasil) equipado com 8 LEDs brancos como fonte de iluminação e uma câmera de 2,0 MP. Uma região de interesse (ROI, do inglês *Region of Interest*) medindo 25 × 25 pixels foi definida usando o *software* ImageJ® (*National Institutes of Health*, Bethesda, MD, EUA). As imagens foram capturadas utilizando um sistema de aquisição baseado em uma caixa de papelão (Figura 7 a-b) com iluminação controlada e uma janela circular (d.i. 20 mm) posicionada a 50 mm acima das tiras de BNC@TAR.

Figura 7 - Fotografias digitais de (a) a configuração experimental completa empregada na obtenção das imagens (b) sistema com iluminação controlada, composto por uma caixa de papelão escura com abertura superior e um microscópio digital. Adaptada com autorização da referência [40]. *Copyright* 2025 Elsevier.



Os valores médios do histograma RGB e seus canais componentes individuais (R, G e B) foram obtidos a partir do *software* ImageJ®. A absorvância de cada canal foi calculada pela Equação 1 [9]:

$$\text{Absorvância} = -\log \left(\frac{I}{I_0} \right) \text{ (Equação 1)}$$

I = Intensidade de sinal do canal após reação.

I₀ = Intensidade de sinal do canal antes da reação.

As figuras de mérito do sensor desenvolvido foram avaliadas seguindo diretrizes internacionalmente reconhecidas para métodos analíticos [101]. A

faixa dinâmica linear foi determinada por meio da correlação linear entre os valores de absorvância calculadas para o canal vermelho (R) e as concentrações dos íons de Ni^{2+} . Os valores de limite de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram calculados usando as seguintes expressões, respectivamente:

$$\text{LOD} = 3,3 \times \left(\frac{S_b}{b}\right) \text{ (Equação 2)}$$

$$\text{LOQ} = 10 \times \left(\frac{S_b}{b}\right) \text{ (Equação 3)}$$

S_b = Desvio padrão entre os brancos ($n = 6$).

b = Inclinação da curva analítica.

A precisão do método foi determinada por meio de análises replicadas ($n = 6$) de soluções padrão ($6,0 \text{ mg L}^{-1}$) e expressa em termos do desvio padrão relativo (RSD, do inglês *Relative Standard Deviation*). Para os ensaios de reprodutibilidade, 4 mantas funcionalizadas independentemente foram empregadas para análise em replicata ($n = 3$) de solução padrão ($6,0 \text{ mg L}^{-1}$). A seletividade foi avaliada em termos das variações nos valores absorvância para a membrana após reação com íons de Ni^{2+} ($6,0 \text{ mg L}^{-1}$) na presença de Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , NO_3^- , F^- , Cr^{3+} , CO_3^{2-} (600 mg L^{-1}) e Cu^{2+} (60 mg L^{-1}).

4.1.5 Análise de Ni^{2+} em amostras reais

Foram empregadas três amostras de água para avaliação da acurácia do método empregando-se o ensaio de recuperação. A amostra de água da torneira (50 mL) foi coletada no Instituto de Química da UFBA e a água mineral foi adquirida em mercado local. A amostra de água de córrego foi obtida do córrego Ondina no campus Ondina da UFBA, na cidade de Salvador, Bahia ($13^\circ 00' 13.7'' \text{S}$ $38^\circ 30' 37.5'' \text{W}$). As amostras foram armazenadas sob refrigeração a 4°C . Para a análise das amostras, estas foram diluídas (1:1) em tampão B-R ($\text{pH} = 4,0$). Em seguida, alíquotas conhecidas das soluções estoque de Ni^{2+} (250 mg L^{-1}) foram adicionadas as amostras, com o objetivo de obter dados que permitissem a posterior estimativa dos percentuais de recuperação.

4.2 SENSOR COLORIMÉTRICO BASEADO EM MEMBRANAS DE NANOFIBRAS ELETROFIADAS PARA DETECÇÃO DE Cr(VI)

4.2.1 Reagentes e soluções padrão

A solução estoque de Cr(VI) foi preparada pela dissolução de quantidade apropriada de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em água ultrapura, com o pH ajustado para 1,00 por meio da adição de HCl. A solução de 1,5-difenilcarbazida (DPC) na concentração de $2,8 \text{ mmol L}^{-1}$ foi preparada em acetona PA. Os demais reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho encontram-se listados na Tabela 2.

Tabela 2 - Reagentes utilizados para o desenvolvimento do sensor colorimétrico baseado em membranas de nanofibras eletrofiadas e suas respectivas procedências.

Reagente	Fórmula molecular	Massa molecular (g mol^{-1})	Fabricante
1,5-Difenilcarbazida	$C_{13}H_{14}N_4O$	242,28	Sigma-Aldrich
Acetato de mercúrio (II)	$Hg(CH_3COO)_2$	318,70	Synth
Acetona	C_3H_6O	58,08	NEON
Ácido clorídrico	HCl	36,46	NEON
Cloreto de níquel	$NiCl_2$	129,59	Sigma-Aldrich
Clorofórmio	$CHCl_3$	119,37	Isofar
Dicromato de potássio	$K_2Cr_2O_7$	294,18	Synth
Fluoreto de sódio	NaF	41,98	NEON
N,N-Dimetilformamida	C_3H_7NO	73,09	NEON
Nitrato de cádmio	$Cd(NO_3)_2$	236,42	Sigma-Aldrich
Nitrato de cálcio	$Ca(NO_3)_2$	164,08	SpecSol
Nitrato de cobre (II) trihidratado	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	428,09	Synth
Nitrato de cromo (III)	$Cr(NO_3)_3$	238,01	Sigma-Aldrich
Nitrato de Ferro (III) nonahidratado	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	241,86	Sigma-Aldrich

Poli(óxido de etileno) (PEO)	$H(OCH_2CH_2)_nOH$	100.000	Sigma-Aldrich
Poli(ácido láctico) (PLA)	$(C_3H_4O_2)_n$	119.000	NatureWorks Ingeo®
Sulfato de zinco	$ZnSO_4$	161,47	Sigma-Aldrich

Três soluções poliméricas (10% m/v) foram utilizadas para a fabricação dos NADs (Tabela 3), essas condições experimentais foram otimizadas. Todas as soluções foram preparadas dissolvendo os polímeros em uma mistura de clorofórmio/DMF (4:1) e agitadas por 1 h à temperatura ambiente (25 °C).

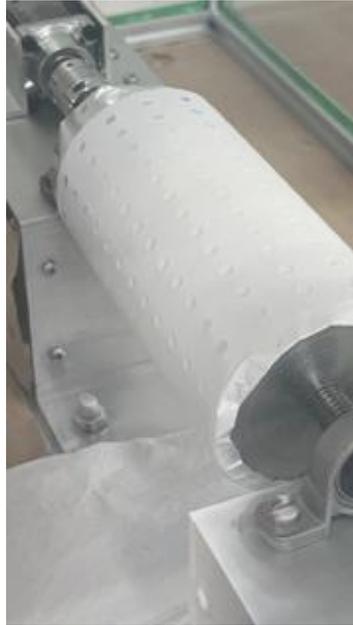
Tabela 3 - Abreviações, composições e parâmetros empregado no processo de eletrofição das membranas de nanofibras.

Amostra	Composição			Parâmetros de eletrofição		
	PLA (%m/m)	PEO (%m/m)	DPC (%m/m)	Distância	Vazão (mL h ⁻¹)	Tensão (kV)
				de trabalho (cm)		
PLA	100	-	-	8	0,6	15
PLA/PEO	90	10	-	8	0,6	15
PLA/PEO@DPC	70	30	6	10	0,5	15

4.2.2 Produção do dispositivo analítico baseado em nanofibras (NAD)

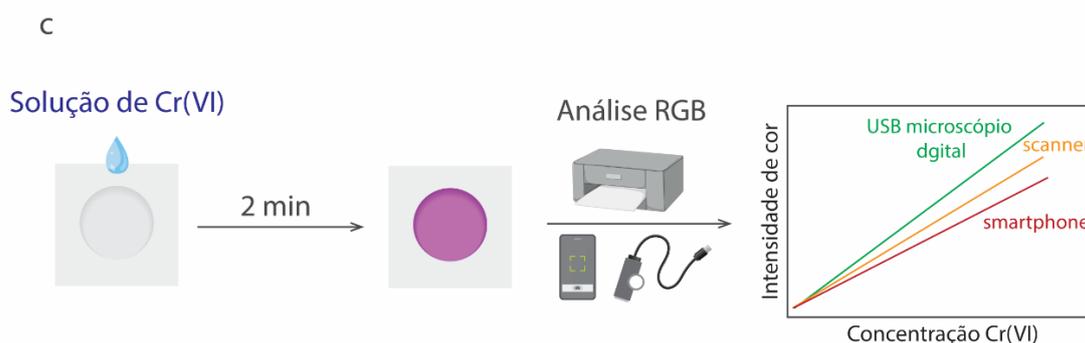
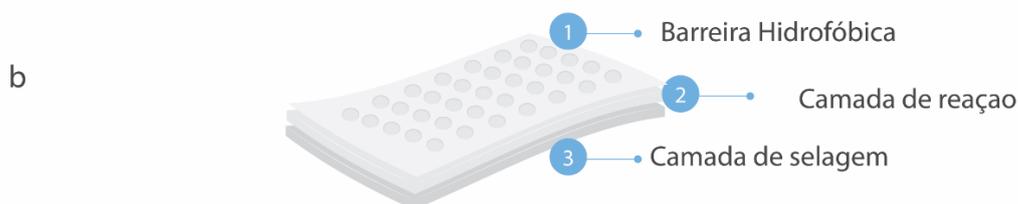
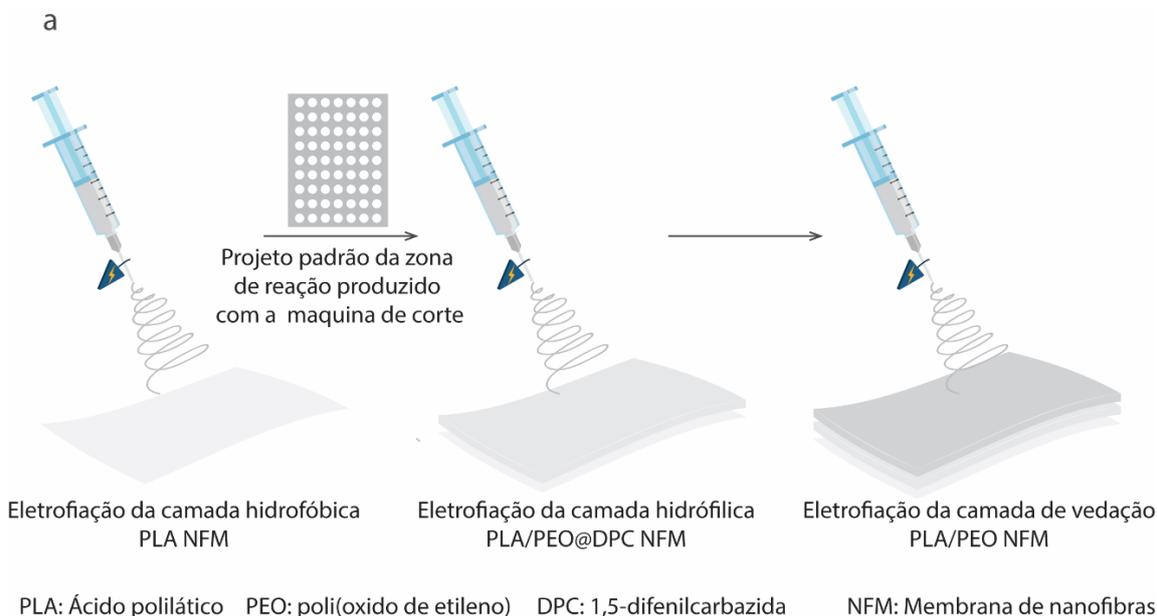
O dispositivo analítico (NAD), composto por três membranas de nanofibras, foi fabricado empregando-se a técnica de eletrofição sequencial de três diferentes soluções poliméricas diretamente sobre o coletor metálico (Figura 8). As membranas foram produzidas utilizando um sistema de eletrofição composto por uma bomba de infusão (modelo NE-300, SyringePump®), um sistema seringa-agulha, um coletor rotativo e uma fonte de alta tensão (GAMMA®).

Figura 8 - Fotografia do coletor metálico durante o processo de montagem do NAD usando técnica de eletrofição sequencial.



Todas as NFMs foram eletrofiadas por 8 horas, com a temperatura e a umidade relativa controladas em aproximadamente 25 °C e 40%, respectivamente. A Figura 9a ilustra o processo de fabricação da membrana tricamada assimétrica.

Figura 9 - Ilustração esquemática da (a) montagem de membrana assimétrica tricamada por eletrofição sequencial camada por camada, (b) arquitetura final do dispositivo e (c) ensaio colorimétrico para detecção de Cr(VI) usando colorimetria de imagem digital.



Inicialmente, a camada hidrofóbica de PLA foi eletrofiada sobre o coletor. Após essa etapa, a membrana foi removida e recortada em um padrão circular (d.i. = 5 mm) utilizando uma máquina de corte Silhouette® Portrait 4, operando com os seguintes parâmetros: força 15, velocidade 1 e profundidade 4. Em seguida, a membrana foi reposicionada no coletor e utilizada como substrato para a deposição da camada intermediária hidrofílica de PLA/PEO contendo o

agente cromogênico DPC. Por fim, uma camada superior de PLA/PEO com caráter hidrofóbico foi eletrofiada sobre as outras duas membranas, completando a configuração do dispositivo (Figura 9b). Essa abordagem permitiu a obtenção de uma membrana tricamada contendo 85 micropoços (d.i. = 5 mm), organizados em 7 colunas por 15 linhas).

4.2.3 Caracterização físico-química

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas usando um microscópio JEOL JSM-6510. Os diâmetros médios das fibras foram determinados medindo 40 fibras selecionadas aleatoriamente com o auxílio do *software* ImageJ®. As membranas também foram caracterizadas por FTIR empregando-se o espectrômetro Bruker Vertex 70 no ATR, na faixa de 2000 a 600 cm^{-1} com uma resolução espectral de 2 cm^{-1} . A molhabilidade das membranas foi determinada por meio de medidas de ângulo de contato estático com água. As medidas foram realizadas utilizando o equipamento de medida de ângulo de contato KSV modelo CAM 101. Em cada medida, uma gota de 0,5 μL de água foi depositada sobre a superfície das membranas e as imagens das gotículas foram capturadas automaticamente ao longo do tempo usando uma câmera CCD (KGV-5000). Os valores do ângulo de contato foram posteriormente calculados usando um software especializado (KSV CAM 2008). As análises DRS foram realizadas usando um espectrofotômetro Thermo Scientific Evolution One Plus.

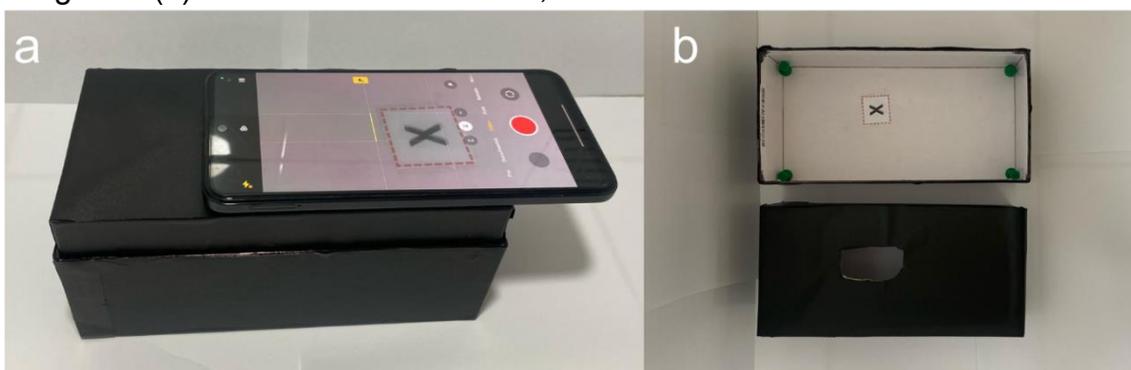
4.2.4 Determinação colorimétrica de Cr(VI) e aquisição de imagens digitais

A Figura 9c ilustra o procedimento analítico empregado para a determinação colorimétrica de Cr(VI) utilizando o NAD. Para os ensaios, foi adotado um volume de solução de 6 μL com base na capacidade máxima da zona de reação do NAD. O tempo de reação antes da aquisição da imagem foi avaliado na faixa de 2 a 10 minutos e o pH da solução de análise foi avaliado no intervalo de 1,0 a 5,0. Empregou-se a mesma metodologia descrita no tópico 4.1.4 para aquisição das imagens digitais durante o processo de otimização do método analítico.

Após otimização, outros dois dispositivos de captura de imagens foram avaliados para construção da curva analítica. Para tanto, foram utilizados um

scanner de impressora Epson (modelo L3150 Series), com resolução óptica de 1200 x 2400 dpi e profundidade de cor de 48 bits na entrada e 24 bits na saída, e um smartphone Xiaomi (modelo Redmi Note 11S), equipado com uma câmera de quatro sensores (108 MP + 8 MP + 2 MP + 2 MP) e resolução máxima de 12000 x 9000 pixels. Os parâmetros de aquisição para o smartphone incluíram um ambiente de iluminação controlada, usando o flash dentro de uma caixa de papelão adaptada (Figura 10), com uma janela circular e uma abertura para o flash e a câmera. O smartphone foi posicionado a 8 cm acima do NAD.

Figura 10 – Fotografias do sistema utilizado para a aquisição de imagens digitais: (a) sistema com o dispositivo móvel posicionado para captura da imagem e (b) sistema em vista aberta, evidenciando sua estrutura interna.



As imagens digitais foram capturadas em formato JPG para o smartphone e microscópio USB, e em formato TIFF para o scanner da impressora. A região de análise (ROI, 15 × 15 pixels) foi definida e os valores médios do histograma RGB e seus canais componentes individuais foram obtidos usando o *software* ImageJ®. A variação percentual na intensidade de cada um dos canais foi calculada pela Equação 4 [101]:

$$\Delta\% = \frac{(I-I_0)}{I_0} \times 100 \text{ (Equação 4)}$$

I = Intensidade do NAD reagido e

I₀ = Intensidade do NAD não reagido.

As figuras de mérito foram avaliadas conforme descrito na subseção 4.1.4, no entanto foi empregado o canal verde. A reprodutibilidade foi determinada pela avaliação da resposta de NADs (n = 3) obtidos a partir de 4 membranas tricamada distintas. A seletividade foi avaliada pela observação de variações nos

valores de $\Delta\%$ para as membranas após reação com íons Cr(VI) na presença de Ni^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , e acetato (Ac^-), na proporção 1:100 (Cr(VI):concomitante).

4.2.5 Análise de Cr(VI) em amostras reais

Assim como reportado para o sensor desenvolvido para detecção de íons Ni^{2+} , o desempenho dos NADs para aplicações reais foi avaliado usando o método de recuperação das amostras fortificadas em três níveis de concentração: 20, 40 e 60 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Cr(VI). Foram empregadas amostras de água da torneira e água residual de um curtume. A amostra de água da torneira (50 mL) foi coletada no Instituto de Química da UFBA. A amostra foi acidificada com uma solução de HCl até atingir $\text{pH} = 1,0$ e, em seguida, armazenada sob refrigeração a 4 °C para análise posterior. A amostra de água residual de curtume foi coletada em garrafa de polietileno previamente descontaminada, filtrada por membrana de celulose Millipore (0,45 μm) e acidificada com HNO_3 . A digestão da amostra seguiu o protocolo de Balasubramanian e Pugalenthii [102]. Resumidamente, 20 mL da amostra foram misturados a 4 mL de uma solução de H_2SO_4 e HNO_3 (1:1) concentrados. A solução resultante foi aquecida em placa a 120 °C até a formação de vapores brancos. Por fim, o volume foi ajustado para 50 mL e a amostra armazenada sob refrigeração (4 °C).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

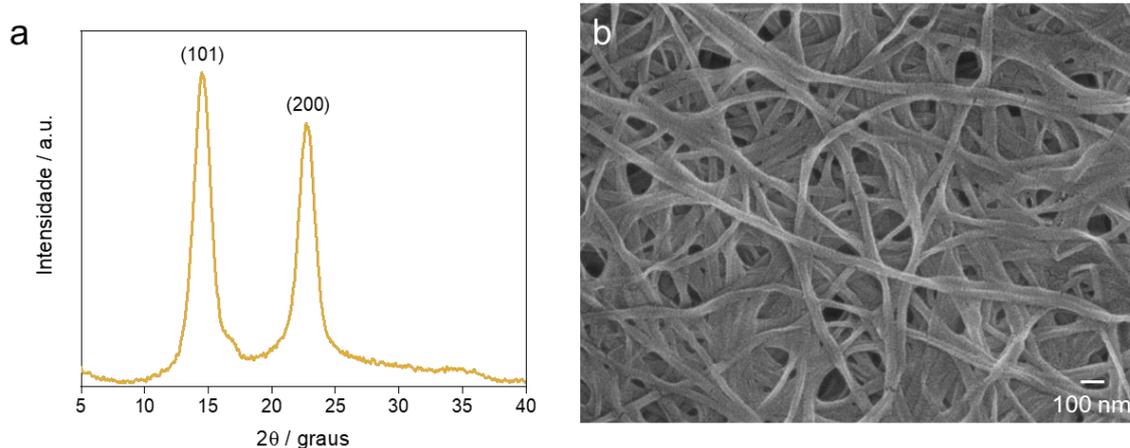
5.1 SENSOR COLORIMÉTRICO PARA DETECÇÃO DE Ni^{2+}

5.1.1 Caracterizações físico-químicas da BNC e BNC@TAR

O difratograma de raios X apresentado na Figura 11a evidencia a estrutura cristalina típica da BNC, com picos de difração intensos e bem definidos em $2\theta = 14,5^\circ$ e $22,7^\circ$, os quais correspondem, respectivamente, aos planos cristalinos (1–10) e (200) da estrutura da celulose tipo I [103,104]. Essa forma alotrópica é predominante em celulose produzidas por vias biológicas e é caracterizada por um arranjo paralelo das cadeias poliméricas, conferindo elevada cristalinidade e estabilidade estrutural à BNC quando comparado a outros polímeros. A intensidade e a nitidez dos picos sugerem um alto grau de organização molecular, o que é consistente com a formação de microdomínios cristalinos bem desenvolvidos durante a biossíntese [5,80,81]. Complementarmente, a imagem

de FEG-MEV (Figura b) mostra uma morfologia típica de membranas de BNC, caracterizada por uma rede tridimensional porosa composta por nanofibras de celulose. Essas nanofibras apresentam uma distribuição de diâmetro visualmente uniforme e estão densamente entrelaçadas, formando uma matriz altamente interconectada [105].

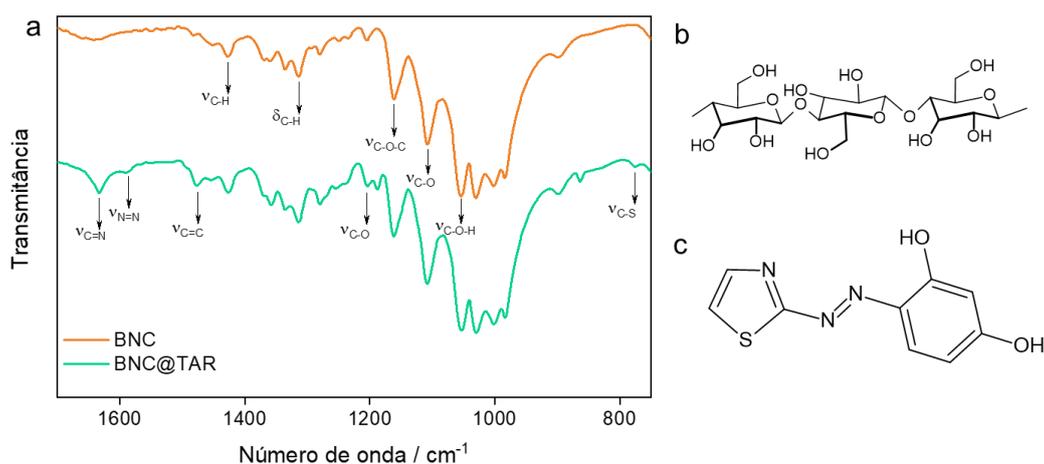
Figura 11 – (a) Difratoograma de raios X e (b) imagem de MEV-FEG da membrana BNC.



Os espectros no FTIR (Figura 12a) das amostras de BNC e BNC@TAR exibem perfis espectrais similares em várias regiões, reflexo da presença predominante de celulose em ambas as composições. A BNC, composta majoritariamente por cadeias de β -D-glicose unidas por ligações β -(1 \rightarrow 4)-glicosídicas, apresenta bandas características em 1427 e 1315 cm^{-1} , atribuídas às vibrações das ligações C–H do anel glicopiranosídico. A banda em 1161 cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico do grupo éter (C–O–C), típico da ligação glicosídica, enquanto as bandas em 1107 e 1053 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento das ligações C–O e C–O–H, respectivamente [24,106], corroborando com a estrutura da celulose apresentada na Figura 12b. No espectro da membrana após a funcionalização com TAR (BNC@TAR), observa-se a presença de novas bandas, evidenciando a imobilização do agente cromogênico TAR (Figura 12c) na matriz de BNC. A banda em 1634 cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento da ligação C=N, típica de estruturas contendo anéis tiazólicos. Já a banda em 1591 cm^{-1} é característica do estiramento da ligação N=N do grupo azo. Além disso, a banda em 1477 cm^{-1}

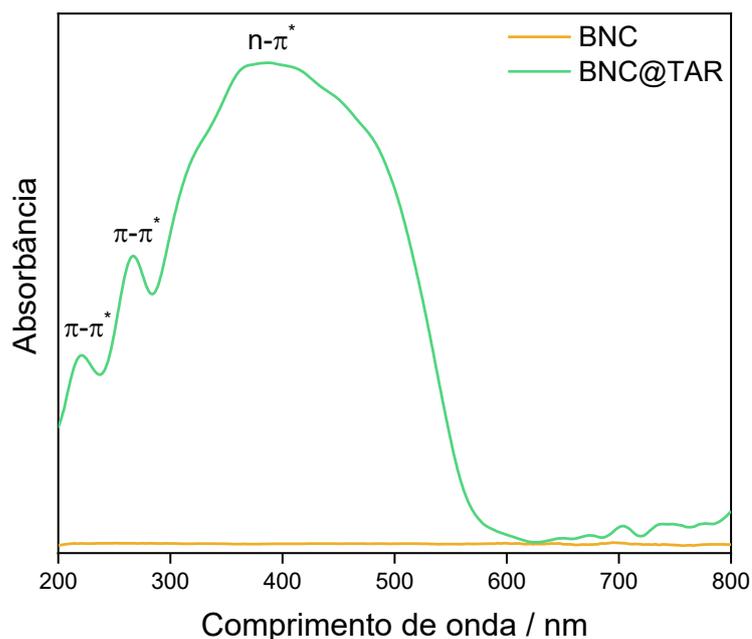
está relacionada ao estiramento da ligação C=C do anel aromático do grupo resorcinol, enquanto o sinal em 1255 cm^{-1} é atribuído à vibração C–O deste mesmo grupo. A banda em 776 cm^{-1} , associada ao estiramento C–S do anel tiazol, complementa a caracterização do agente cromogênico, indicando que o TAR foi eficientemente incorporado à estrutura da BNC [107,108].

Figura 12 – (a) Espectros no FTIR das membranas BNC e BNC@TAR, representações estruturais (b) da celulose e (c) do agente cromogênico TAR.



Os espectros de DRS na região do UV-Vis (Figura 13) revelaram que, conforme esperado devido à sua natureza incolor, a membrana de BNC não apresenta bandas de absorção na região do UV-Vis [109]. Após a modificação com TAR, três bandas na região UV-Vis são observadas, confirmando a incorporação efetiva do corante na superfície da membrana BNC. As bandas em 223 e 267 nm são atribuídas à transição $\pi\text{-}\pi^*$ das ligações C=N e N=N dos grupos tiazol e azo, respectivamente. A banda mais alargada e intensa com λ_{max} em 387 nm está associada à transição $n\text{-}\pi^*$ da ligação N=N do grupo azo [108,110].

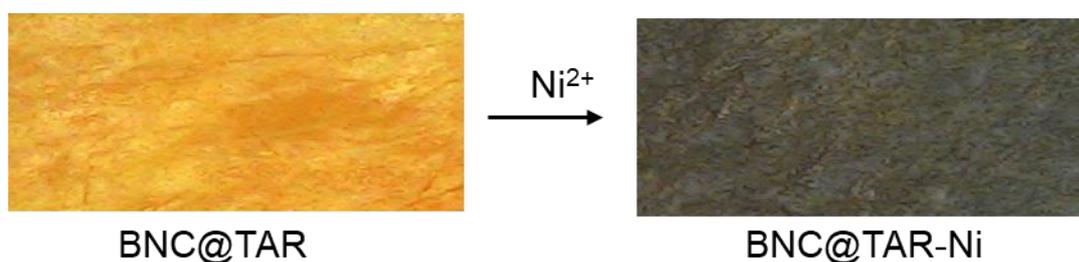
Figura 13 - Espectros de reflectância difusa das membranas BNC e BNC@TAR.



5.1.2 Detecção colorimétrica de Ni²⁺

O desempenho da membrana de BNC@TAR para a detecção de Ni²⁺ foi inicialmente avaliado de forma visual efetuando a imersão de tiras (5 × 15 mm) em 200 µL de uma solução aquosa 6,0 mg L⁻¹. Após 15 min, uma mudança de cor visível e homogênea de amarelo para cinza-amarronzado foi observada (Figura 14) devido à interação entre os íons Ni²⁺ e os grupos funcionais do TAR.

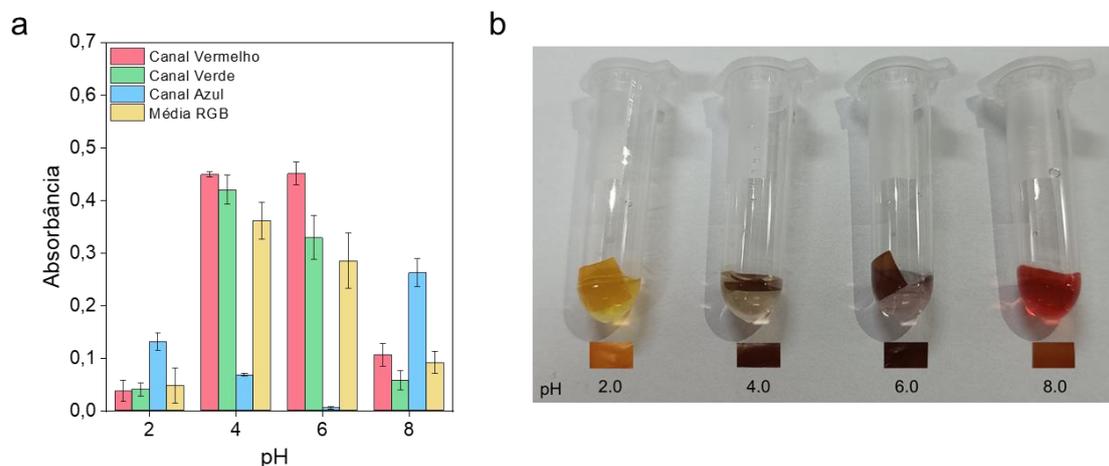
Figura 14 - Imagens digitais das tiras de BNC@TAR antes e após a reação com íons Ni²⁺ ([Ni²⁺] = 6 mg L⁻¹, t = 15 min).



Em seguida, avaliou-se o efeito de diferentes condições experimentais (pH e tempo) na resposta colorimétrica das tiras de BNC@TAR. Inicialmente, com o objetivo de avaliar a influência do pH na reação de complexação e seu impacto na variação da cor, determinou-se os valores de absorbância para o parâmetro RGB e os canais individuais Vermelho, Verde e Azul após imersão

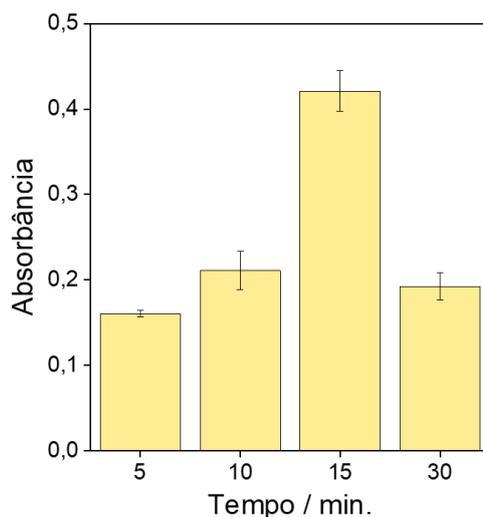
das tiras em soluções tampão com valores de pH de 2,0, 4,0, 6,0 e 8,0 (Figura 15a). Em pH 2,0, baixos valores de absorbância foram observados para todos os canais, sugerindo que neste valor de pH a reação de complexação não é favorecida possivelmente pelo fato de que, nessas condições, há uma competição entre os íons H^+ e Ni^{2+} pelos sítios de coordenação do TAR [111,112]. Para níveis de pH de 4,0 e 6,0, variações mais pronunciadas nos valores de absorbância foram observadas, sendo o maior valor observado para o canal Vermelho. Conforme evidenciado pela análise DRS (Figura 13), a banda de absorção atribuída à formação do complexo aparece em uma região espectral entre o laranja e o vermelho (faixa de 380 a 700 nm). Portanto, a intensidade do canal Vermelho varia devido às mudanças na intensidade desta banda à medida que mais complexos são formados. Apesar dos comportamentos semelhantes, desvios-padrão mais elevados foram obtidos para pH 6,0, indicando menor reprodutibilidade do método nessas condições. Em pH 8,0, foi observada lixiviação do complexo para a solução (Figura 15b), o que comprometeu a resposta colorimétrica. O processo de lixiviação pode estar associado à desprotonação do TAR nessas condições de pH, considerando seu valor de pK_{a1} de 6,2 [113]. Uma vez desprotonado, a carga negativa do ligante tende a ser estabilizada de forma mais eficaz no meio aquoso do que na superfície da BNC, o que enfraquece sua interação com a membrana e contribui para dessorção do complexo e, conseqüente, instabilidade do sinal. Com base nesses resultados, o pH 4,0 e o canal vermelho foram selecionados para as análises posteriores.

Figura 15 – (a) Absorbância calculada para os parâmetros RGB, Vermelho, Verde e Azul na presença de 200 μL de solução de Ni^{2+} ($6,0 \text{ mg L}^{-1}$) sob diferentes condições de pH (2,0, 4,0, 6,0 e 8,0). (b) Fotografias digitais dos Eppendorfs contendo as tiras de BNC@TAR imersas em solução de Ni^{2+} ($6,0 \text{ mg L}^{-1}$) e das tiras secas após a reação.



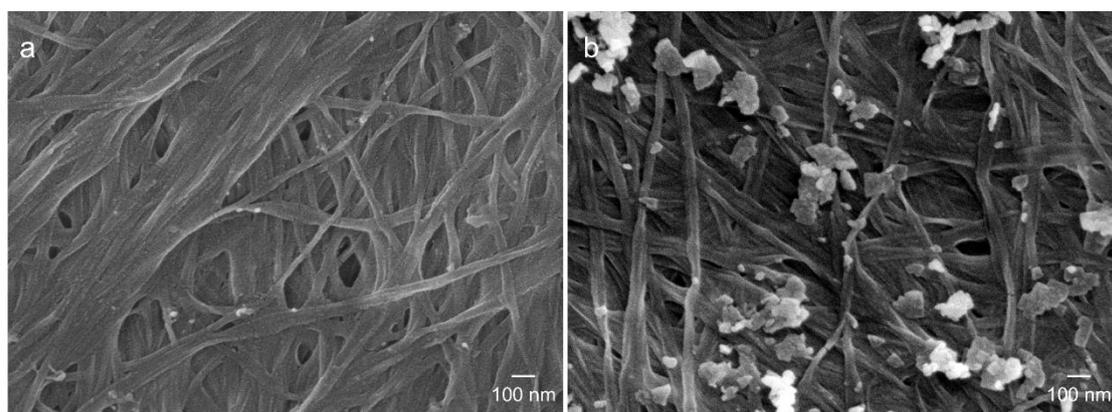
O efeito do tempo de imersão das tiras de BNC@TAR na solução de Ni^{2+} foi avaliado em um intervalo de 5 a 30 min. Os resultados (Figura 16) mostraram um aumento progressivo na absorbância com o tempo de imersão, atingindo um valor máximo em 15 min. Para tempos de exposição mais longos, observou-se um declínio na absorbância, o que pode ser atribuído à lixiviação do complexo da superfície da membrana [114].

Figura 16 – Absorbância do canal Vermelho na presença de 200 μL de solução de Ni^{2+} ($6,0 \text{ mg L}^{-1}$) em pH = 4,0 para diferentes tempos de reação (5, 10, 15 e 30 minutos).



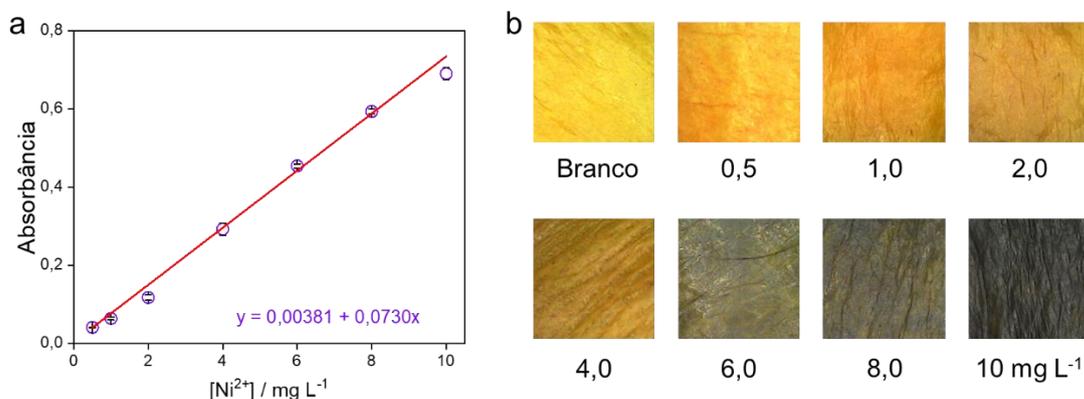
Como mostrado na imagem de FEG-MEV (Figura 17 a-b), a reação de complexação leva à formação de complexos de TAR-Ni na superfície da fibra [115], que podem ser liberados para a solução com o tempo, o que explicaria o menor valor de absorvância para períodos superiores a 15 min. Sendo assim, um tempo de reação de 15 min foi selecionado para análises subsequentes, pois proporcionou a maior intensidade de sinal.

Figura 17 – Imagens de FEG-MEV das membranas de (a) BNC@TAR e (b) BNC@TAR-Ni.



Com as condições experimentais devidamente otimizadas, foi avaliada a variação na resposta do sistema para diferentes concentrações de Ni^{2+} . Uma correlação linear ($R^2 = 0,996$) entre a absorvância calculada para o canal R e a concentração de Ni^{2+} foi observada para o intervalo de concentração de 0,5 a 10 mg L^{-1} (Figura 18a). Imagens digitais das membranas (Figura 18b) revelaram uma distribuição homogênea de cor na tira de BNC@TAR para todas as concentrações testadas, o que impacta positivamente a reprodutibilidade do sensor. Além disso, com base no valor do desvio padrão das absorvâncias para o branco analítico e a sensibilidade da curva analítica ($s = 0,0073 \text{ A L mg}^{-1}$), determinou-se os valores de LOD e LOQ como sendo iguais a 0,18 e 0,55 mg L^{-1} , respectivamente.

Figura 18 – (a) Curva de calibração para Ni²⁺ empregando tiras de BNC@TAR e (b) imagens digitais das tiras após contato com soluções de Ni²⁺ em diferentes concentrações. Condições de análise: 15 min, pH 4,0.



Uma análise comparativa (Tabela 4) revela que o desempenho analítico das tiras de BNC@TAR, em termos de LOD e faixa linear de trabalho, é comparável, e em vários casos superior, ao de plataformas de detecção previamente reportadas na literatura. O desempenho superior da BNC em relação a substratos convencionais, como papéis cromatográficos e de filtro, pode ser atribuído principalmente às suas características estruturais superiores, incluindo alta porosidade, elevada área de superfície e alta disponibilidade de grupos funcionais hidroxila, que facilitam a impregnação do corante e, conseqüentemente, contribuem para uma melhor sensibilidade e reprodutibilidade do sinal. Conseqüentemente, as tiras de BNC@TAR surgem como uma ferramenta sustentável, de baixo custo e poderosa para a detecção colorimétrica *in loco* de íons Ni²⁺. Isso demonstra que o uso da BNC como substrato para o desenvolvimento de sensores químicos oferece vantagens significativas em relação ao papel comumente empregado, uma vez que, os PADs convencionais frequentemente apresentam baixa capacidade de retenção do agente ativo devido à sua limitada área superficial e porosidade irregular do papel, o que compromete a intensidade da resposta analítica, estreita a faixa de trabalho e eleva os limites de detecção [18,38,61,82].

Além disso, conforme demonstrado na tabela, apesar da dimetilglioxima (DMG) aparecer como o reagente mais usualmente empregado para detecção de Ni²⁺ [116], o TAR oferece uma alternativa competitiva, combinando

seletividade adequada e desempenho analítico satisfatório.

Tabela 4 - Comparação entre sensores colorimétricos baseado em substrato de celulose para detecção de Ni²⁺.

Substrato	Agente cromogênico	LOD (mg L ⁻¹)	Faixa linear (mg L ⁻¹)	Amostra	Ref.
Filtro de papel	DMG*	0,3	0,4 – 23	-	[116]
Papel de filtro Whatman n° 1	DMG	58,7	58,7 – 352	-	[117]
Papel cromatográfico	DMG	0,24	0 – 20	Água de lago	[39]
Papel de filtro Whatman n° 1	DMG	4,8	15 – 60	Água da torneira e do mar	[118]
Canal microfluídico e papel Whatman	DMG	2,0	1 – 50	Água do rio e água potável comercial	[119]
Papel de filtro Whatman n° 1	DMG	29,3	58,69 - 2934	Água do rio	[120]
Papel para cromatografia 1CHR	DMG	0,009	0,03 – 2,00	Água da torneira e mineral	[121]
Papel Whatman	DMG	0,015	0,02 – 0,4	Água potável	[122]
Membrana de triacetilcelulose e	1-p-tolil-3-(3(trifluorometil)fenil)triaz-1-eno1-óxido	$5,8 \times 10^{-5}$	$6,9 \times 10^{-5}$ - 4,30	Amostras de águas	[123]
Matriz sol-gel com suporte de papel de filtro	α -fúril dioxima	0,1	0,10 – 2,8	Água de rio e de torneira	[124]
Membrana de nanocelulose bacteriana	4-(2-tiazolilazo)resorcinol	0,18	0,5 – 10	Água da torneira, comercial e de correço	Presente trabalho

*DMG: Dimetilglioxima

O custo associado às tiras de BNC@TAR é outro fator relevante a ser considerado em sua viabilidade prática. A produção de 100 tiras tem um custo estimado de aproximadamente R\$ 16,50 (Tabela 5), o que representa um valor unitário significativamente inferior ao de sensores e métodos descritos na literatura ou disponíveis no mercado. Por exemplo, o custo de um sensor

eletroquímico desenvolvido por Mettakoopitak apresentou um valor aproximado de R\$ 0,60 por unidade [125], ou seja, mais de 3 vezes o valor unitário das tiras de BNC@TAR (R\$ 0,16). Além disso, kits como os comercializados pela HANNA Instruments, possuem um custo de R\$ 1.330,00 para 50 unidades, resultando em um custo por análise de R\$ 26,60, o que equivale a mais de 150 vezes o custo unitário das tiras desenvolvidas. Esses dados evidenciam a viabilidade econômica da produção das tiras de BNC@TAR, destacando seu elevado potencial para aplicações em monitoramento ambiental de baixo custo.

Tabela 5 – Informações sobre os custos dos itens envolvidos na produção das tiras de BNC@TAR.

Item	Custo R\$	Quantidade por BNC@TAR (40 mm x 40 mm)	Custo por 100 tiras de BNC@TAR (R\$)
TAR	163,29	1,30 mg	12,60
Clorofórmio	8,80	0,05 mL	0,11
Etanol	4,13	0,21 mL	0,27
BNC	97,02	1600 mm ²	3,52
Custo total			16,50

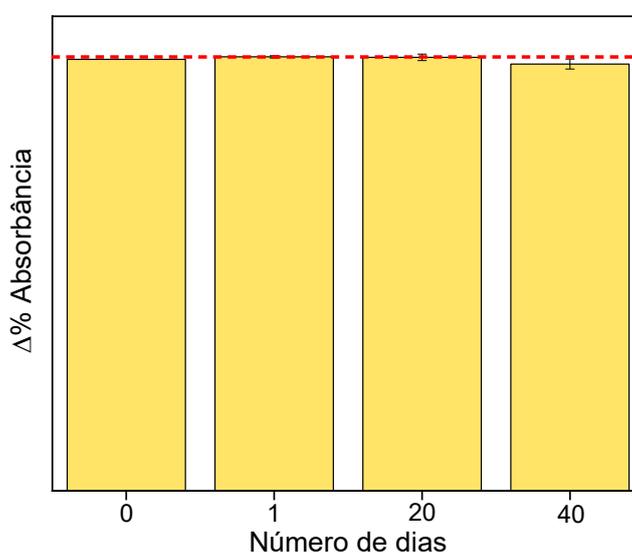
A avaliação da repetibilidade do sensor foi conduzida a partir da análise de seis tiras distintas obtidas de uma mesma membrana de NBC@TAR funcionalizada. Os valores de RSD obtidos foram de 2,1% ($\text{Ni}^{2+} = 6,0 \text{ mg L}^{-1}$), o que evidencia uma baixa variação intra-tiras e indica que a resposta analítica do sensor é consistente ao longo da membrana funcionalizada, demonstrando uma incorporação homogênea do TAR na superfície da membrana. Esse comportamento é particularmente relevante para sensores baseados em substratos porosos, como as membranas de BNC, uma vez que variações locais de deposição do reagente ou heterogeneidades estruturais poderiam comprometer a uniformidade da resposta analítica [18,82].

Para a análise da reprodutibilidade, foram avaliadas tiras de quatro membranas distintas, fabricadas sob as mesmas condições experimentais. Valores de RSD de 1,2% foram obtidos, confirmando a reprodutibilidade do processo de fabricação do sensor, característica fundamental para a

padronização e possível escalabilidade do processo de produção do sensor.

A estabilidade das tiras de BNC@TAR foi investigada por meio da análise da variação da absorvância no canal Vermelho ao longo do tempo (Figura 19). Observou-se uma variação inferior a 5% na resposta das tiras até 40 dias após o processo de produção das mesmas, demonstrando a estabilidade do material desenvolvido. Vale ressaltar que nenhuma condição especial de armazenamento foi empregada.

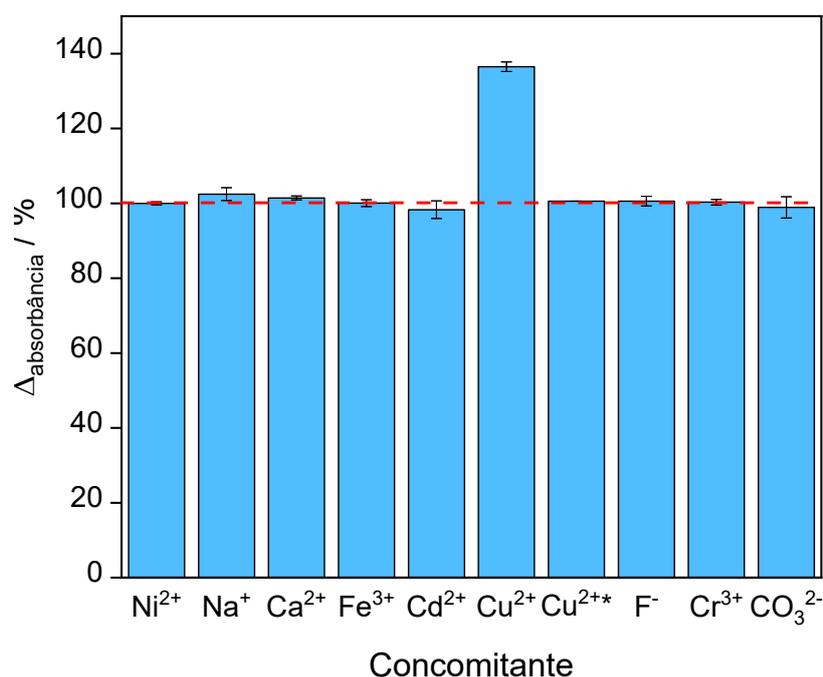
Figura 19 - Variação da absorvância do canal Vermelho das tiras de BNC@TAR ao longo de 40 dias.



A seletividade do sensor foi avaliada por meio da análise das variações na absorvância do canal Vermelho para as tiras após imersão em soluções contendo Ni^{2+} e outras espécies inorgânicas comumente encontrados em amostras ambientais (Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , NO_3^- , F^- , Cr^{3+} e CO_3^{2-}). A fim de simular condições reais de interferência, os testes foram conduzidos com concentrações 100 vezes superior à do analito. Os resultados obtidos (Figura 20) demonstraram que a maioria dos íons avaliados não causou alterações significativas ($\Delta < 5\%$) no valor de absorvância, o que indica baixa interferência e, portanto, boa seletividade do sensor. No entanto, observou-se uma variação significativa na absorvância ($\Delta > 5\%$) na presença de íons Cu^{2+} , o que pode ser atribuído à sua alta afinidade pelo corante TAR, o que leva a competição com o Ni^{2+} pelos sítios de coordenação presentes na superfície da membrana. Para contornar esse problema, foi adotada a estratégia de adição de tiosulfato de

sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), como agente mascarante [126,127]. Conforme demonstrado na Figura 20 (Cu^{2+}), a adição do tiosulfato foi eficaz na supressão da interferência provocada por Cu^{2+} , permitindo que a resposta analítica ao Ni^{2+} permanecesse estável mesmo na presença do interferente.

Figura 20 - Variação da intensidade do sinal para BNC@TAR na presença de diferentes espécies concomitantes para a proporção 1:100 (Ni^{2+} :Concomitante) sob condições de análise otimizadas ($t = 15 \text{ min}$, $\text{pH} = 4,0$). *:Indica a resposta do sensor empregando do tiosulfato de sódio como agente mascarante.



Com o objetivo de demonstrar a aplicabilidade prática do sensor colorimétrico desenvolvido, as tiras de BNC@TAR foram empregadas para análise de íons Ni^{2+} em amostras reais, incluindo água de torneira, água de córrego e água mineral comercial. Foram obtidos valores de recuperação variando entre 93,1% e 102,9% (Tabela 6) para 3 níveis de concentração, o que evidencia um desempenho analítico satisfatório. Esses valores estão dentro da faixa recomendada para métodos analíticos validados, demonstrando boa precisão, exatidão e ausência de interferência significativa de componentes presentes nas amostras reais [2,40,128]. Esses resultados demonstram o potencial uso das membranas de BNC funcionalizadas com TAR em contextos ambientais, especialmente para o monitoramento de águas naturais e potáveis. Considerando ainda o tempo de resposta reduzido, a simplicidade operacional e

a análise via imagens digitais, o sensor BNC@TAR se destaca como uma solução prática, acessível e confiável para a detecção e o monitoramento de contaminações por íons Ni^{2+} .

Tabela 6 - Determinação de Ni^{2+} em amostras de água de torneiras, de córrego e mineral aplicando o BNC@TAR (n = 3).

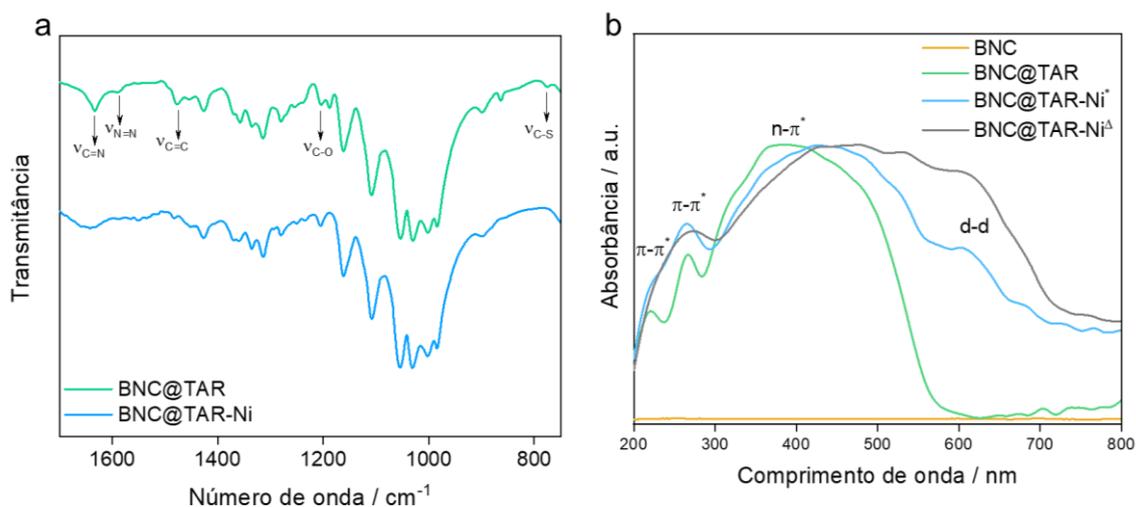
Amostra	Adicionado / mg L ⁻¹	Medido / mg L ⁻¹	Recuperação / %
Água da Torneira	2,0	2,05 ± 0,01	102,86 ± 0,57
	4,0	4,10 ± 0,14	102,62 ± 3,53
	8,0	7,98 ± 0,21	99,78 ± 2,59
Água de córrego	2,0	1,94 ± 0,07	97,20 ± 3,31
	4,0	3,72 ± 0,03	93,07 ± 0,83
	8,0	7,68 ± 0,03	96,10 ± 0,41
Água mineral	2,0	2,02 ± 0,04	100,85 ± 0,02
	4,0	3,92 ± 0,15	97,95 ± 0,04
	8,0	7,92 ± 0,15	98,99 ± 0,02

5.1.3 Mecanismo envolvido na reação das tiras de NBC@TAR e Ni^{2+}

A fim de se investigar em mais detalhes a interação dos íons Ni^{2+} com a membrana NBC@TAR, a membrana reagida (BNC@TAR-Ni) foi caracterizada por técnicas espectroscópicas. O espectro no FTIR (Figura 21a) indica que as bandas relacionadas aos grupos N=N, C=O e C=S do TAR se tornaram menos intensas ou desapareceram após a reação com íons Ni^{2+} , sugerindo que a interação com o níquel altera a densidade de energia ao redor dos átomos diretamente envolvidos na coordenação, confirmando a formação do complexo Ni-TAR. Comportamento semelhante pôde ser observado no espectro DRS (Figura 21b), onde as bandas correspondentes às ligações C=N e N=N tornaram-se menos intensas ou foram deslocadas para comprimentos de onda maiores, suportando o envolvimento dos átomos de nitrogênio dos grupos tiazol e azo, bem como o átomo de oxigênio do resorcinol, na coordenação com o íon níquel [107,108,110]. Além disso, após a reação, uma nova banda larga relacionada com a formação do complexo Ni-TAR é observada em $\lambda_{max} = 606$ nm, que está associada à transição d-d dos íons Ni^{2+} [108]. A intensidade dessa banda aumenta e se sobrepõe à banda atribuída à transição n- π^* , à medida que a

concentração de íons níquel aumenta. Essa sobreposição leva à cor cinza-amarronzada observada para a membrana após a reação (Figura 21b), devido à absorção de radiação em múltiplos comprimentos de onda em uma ampla região do espectro UV-Vis [129].

Figura 21 – Espectros de (a) FTIR e (b) DRS das membranas BNC@TAR e BNC@TAR-Ni, diferentes símbolos indicam concentrações distintas.

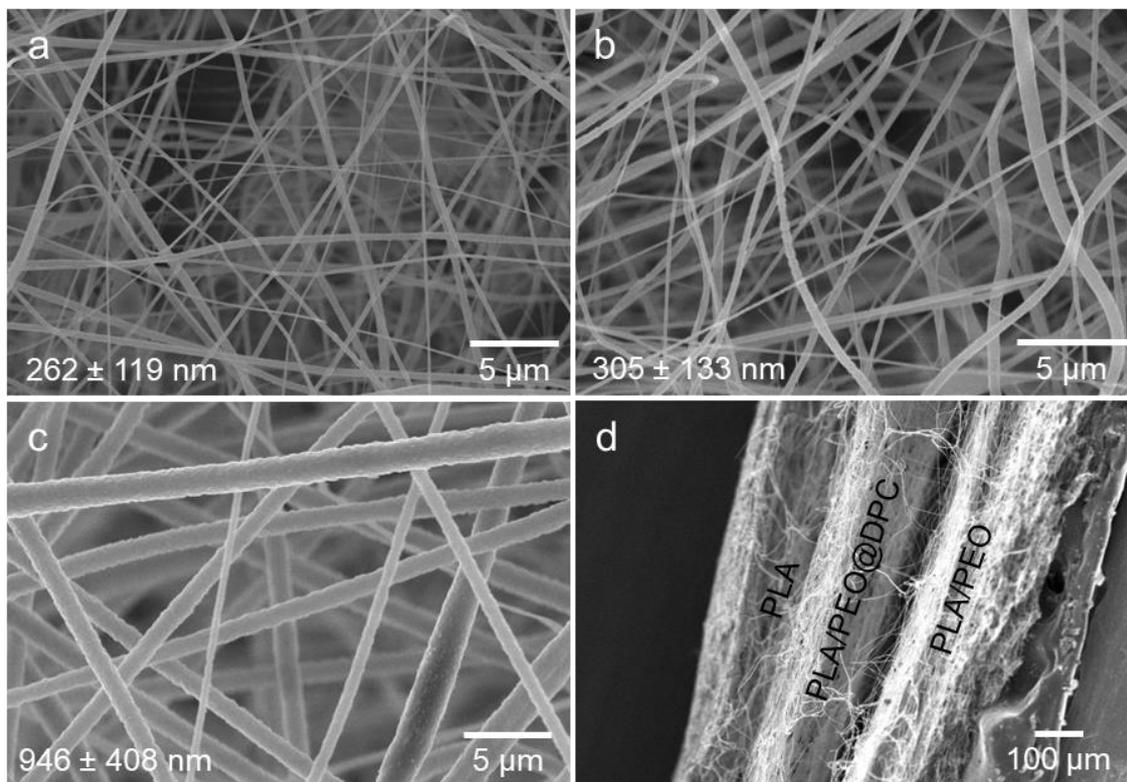


5.2 SENSOR COLORIMÉTRICO PARA DETECÇÃO DE Cr(VI)

5.2.1 Caracterizações físico-químicas do NADs e NFMs

A morfologia das NFMs (PLA, PLA/PEO@DPC e PLA/PEO) foi avaliada por meio de imagens de MEV. Conforme ilustrado na Figura 22, todas as membranas são compostas por fibras contínuas, livres de defeitos, com superfície lisa e morfologia regular, características desejáveis para aplicações analíticas que requerem uniformidade na adsorção e difusão de analitos [130].

Figura 22 - Imagem MEV de (a) PLA, (b) PLA/PEO, (c) PLA/PEO@DPC e (d) imagem MEV transversal da membrana assimétrica.

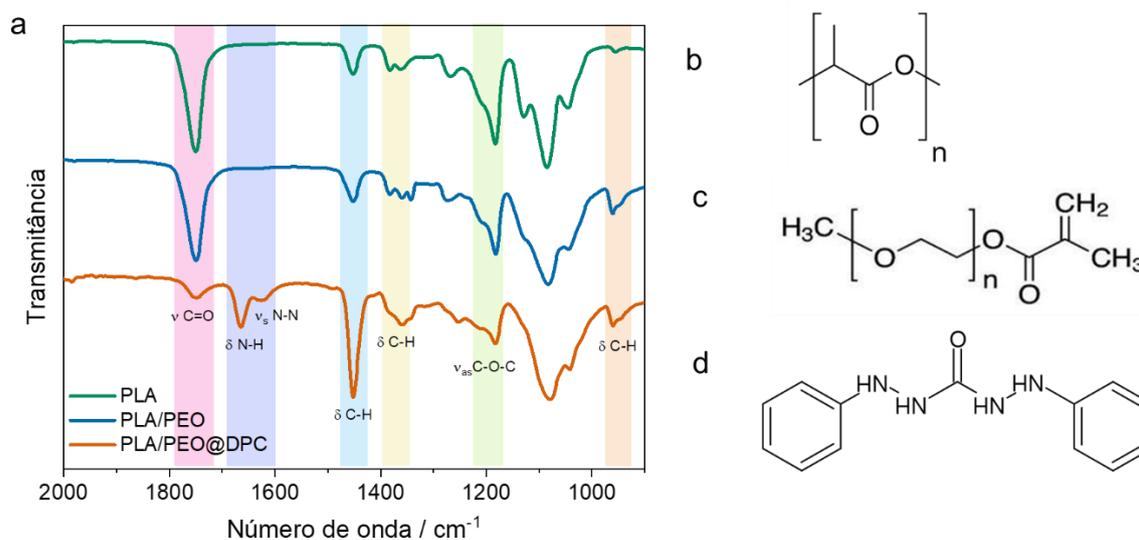


As nanofibras de PLA (Figura 22a) apresentaram diâmetro médio de 262 ± 119 nm. Com a adição de 10% de PEO à matriz polimérica (Figura 22b), observou-se um aumento no diâmetro médio das fibras para 305 ± 133 nm. Esse incremento pode ser atribuído à modificação das interações intermoleculares e do volume livre promovida pela presença do PEO, cuja conformação segmentar distinta reduz a densidade de empacotamento das cadeias de PLA, resultando em fibras mais espessas. Essa observação está em concordância com dados reportados na literatura [47,131]. Um aumento ainda mais expressivo no diâmetro das nanofibras foi verificado para a membrana de PLA/PEO contendo o reagente DPC (PLA/PEO@DPC) (Figura 22c), cujo diâmetro médio atingiu o valor de 946 ± 408 nm. Esse aumento significativo está relacionado não apenas ao maior teor de PEO (30%), mas também à incorporação do corante DPC, que também contribui para a formação de fibras com maior diâmetro, uma vez que a presença de DPC pode promover interações intermoleculares com os polímeros, afetando o processo de estiramento durante a eletrofiação e influenciando diretamente a morfologia final das fibras [131,132].

A análise morfológica da seção transversal da membrana assimétrica (Figura 22d) confirmou a formação de uma estrutura tridimensional tricamada por meio de um processo sequencial de eletrofição. Nota-se que a deposição de múltiplas camadas não comprometeu a integridade estrutural das camadas previamente formadas, assegurando uma aderência eficaz entre as interfaces. Essa configuração é essencial para garantir a funcionalidade do dispositivo analítico de forma a evitar vazamento da solução entre as camadas [27].

As membranas também foram caracterizadas por FTIR (Figura 23a). De modo geral, os espectros obtidos exibiram padrões espectrais semelhantes, o que se justifica pela predominância do PLA nas formulações de todas as membranas. A banda intensa em torno de 1750 cm^{-1} , frequentemente usada como assinatura espectral do PLA [133,134], foi observada nos espectros de todas as amostras, e é atribuída ao estiramento do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$) presente nas ligações ésteres do polímero. Outras bandas características do PLA foram observadas em 1451 e 1385 cm^{-1} , e são correspondentes às deformações angulares assimétrica e simétrica das ligações $\text{C}-\text{H}$ do grupo metil, respectivamente. A região entre 1200 e 1084 cm^{-1} apresentou bandas atribuídas às vibrações de estiramento das ligações de éter ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), também associadas à estrutura do PLA.

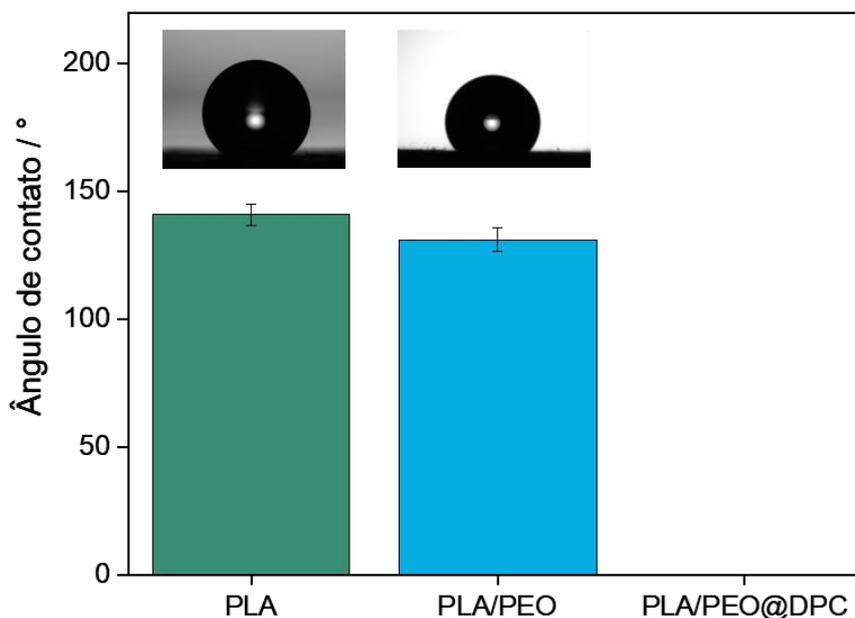
Figura 23 - (a) Espectros de FTIR das NFM de PLA, PLA/PEO e PLA/PEO@DPC e representações estruturais (b) do PLA, (c) do PEO e (d) da difenilcarbazida.



A incorporação de PEO nas amostras de PLA/PEO e PLA/PEO@DPC resultou no surgimento de bandas adicionais em 1343 e 945 cm⁻¹, atribuídas às deformações angulares das ligações C–H características do PEO. No espectro da amostra PLA/PEO@DPC, foram observadas duas bandas adicionais em 1621 e 1665 cm⁻¹, atribuídas à vibração de flexão da ligação N–H e à vibração de estiramento simétrico da ligação N–N, ambas características estruturais do DPC [44,47,134], conforme representação estrutural (Figura 23b).

A hidrofiliabilidade das superfícies das NFM foi avaliada por meio de medidas de ângulo de contato (Figura 24). Essa análise permitiu verificar o comportamento de molhabilidade das diferentes membranas, o qual exerce papel crítico no desempenho funcional do dispositivo analítico, sobretudo em processos como absorção/retenção da solução e difusão do analito.

Figura 24 - Valores de ângulo de contato da água para as membranas de PLA, PLA/PEO e PLA/PEO@DPC.



A NFM composta exclusivamente por PLA apresentou um ângulo de contato em torno de 140°, evidenciando seu caráter hidrofóbico. Essa propriedade é vantajosa e desejável para a primeira camada do dispositivo, pois contribui para a manutenção da sua integridade estrutural do dispositivo, além de delimitar com precisão a zona de reação, minimizando o risco de escoamento ou vazamento da solução durante a análise.

A incorporação de 10% de PEO à matriz polimérica da camada responsável pela selagem do dispositivo (PLA/PEO NFM), levou a uma redução moderada no ângulo de contato para 131°, indicando um aumento sutil na hidrofiliicidade da membrana. Essa modulação foi suficiente para melhorar a capacidade de absorção de água da membrana, facilitando a absorção da solução sem comprometer a eficiência de selagem, um fator essencial para evitar falhas de contenção da amostra e manter a qualidade óptica durante a aquisição de imagens. Conforme esperado, a membrana de PLA/PEO@DPC apresentou comportamento hidrofílico com ângulo de contato igual a 0°, ou seja, completa absorção da gota de água. Esse comportamento é desejável para a camada reacional, pois favorece a rápida difusão da solução aquosa contendo o analito por toda a membrana, promovendo maior contato entre os íons Cr(VI) e os sítios ativos do agente cromogênico DPC em menor tempo, otimizando a resposta

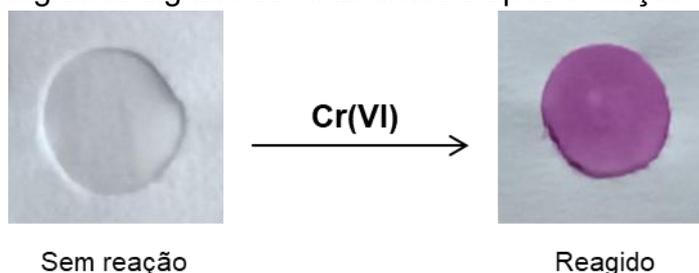
analítica.

Esses resultados demonstram que o ajuste intencional da molhabilidade da superfície, por meio da otimização da composição polimérica de cada uma das membranas para otimizar a funcionalidade do NAD. A variação da proporção entre os polímeros hidrofóbico (PLA) e hidrofílico (PEO) possibilitou o equilíbrio entre retenção da amostra, controle da difusão e eficiência de leitura óptica, elementos fundamentais para a precisão e a reprodutibilidade das análises colorimétricas.

5.2.2 Detecção colorimétrica de Cr(VI)

O desempenho do NAD para a detecção de espécies de cromo hexavalente foi avaliado por meio da adição de 6 μL de uma solução 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 1,0$) de Cr(VI) à zona de reação. Uma mudança de cor imediata de branco para rosa foi observada (Figura 25), evidenciando a ocorrência da reação entre Cr(VI) e o DPC. Em meio ácido, os íons de Cr(VI) atuam como um agente oxidante, promovendo a oxidação do DPC a 1,5-difenilcarbazona (DPCO), a qual por sua vez, forma um complexo estável com Cr(III), que apresenta coloração rosa característica [135].

Figura 25 – Fotografias digitais do NAD antes e após a reação com íons Cr(VI).

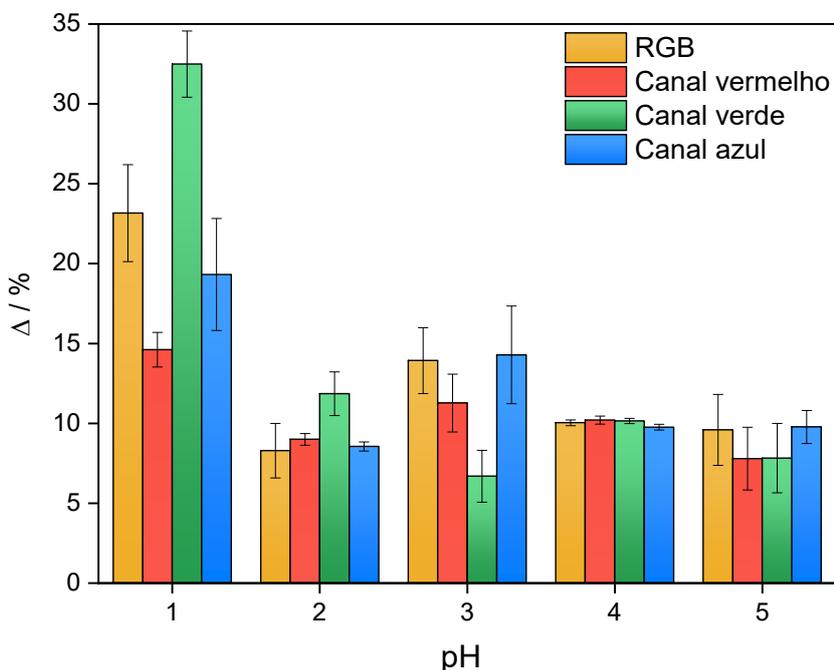


Durante a realização da análise, foi verificada a eficiência da arquitetura multicamada do NAD como dispositivo analítico, não sendo observados sinais de difusão lateral ou vazamento da solução, o que evidencia a eficácia do design do NAD. A camada superior de PLA NFM atua como uma barreira hidrofóbica eficiente, restringindo a dispersão da solução fora da zona de reação. Além disso, a camada de reação, contendo uma maior proporção de PEO (30%), proporciona a molhabilidade necessária para rápida absorção da solução e alta disponibilidade do DPC para a reação com o analito. Por outro lado, a camada

de selagem, com menor teor de PEO (10%), atua como um sistema de controle da quantidade de água, otimizando o espalhamento da solução e reduzindo efeitos ópticos indesejados, como reflexos excessivos durante a captura de imagem pelo acúmulo de líquido na superfície da camada de reação. Além disso, a incorporação do agente cromogênico na matriz polimérica contribuiu para uma distribuição homogênea do agente cromogênico durante o processo de eletrofiação, o que resultou em respostas visuais uniformes em toda a superfície da zona de detecção, sem formação de halos ou zonas mal definidas, problemas recorrentes em PADs [18,61].

Após confirmação do bom desempenho do NAD, o pH e o tempo de reação foram otimizados a fim de para garantir uma melhor resposta analítica. A influência do pH na resposta colorimétrica foi investigada na faixa de 1,0 a 5,0, uma vez que o Cr(VI) é predominantemente estável sob condições ácidas, as quais também favorecem a oxidação do DPC a DPCO, etapa envolvida durante a formação do complexo colorido [135,136]. Os resultados demonstraram que a intensidade da resposta colorimétrica aumentou significativamente à medida que o pH diminuía, atingindo um valor máximo em pH 1,0 (Figura 26). Este comportamento está de acordo com dados da literatura, que indicam que o meio ácido é necessário para promover a reação entre Cr(VI) e DPC levando à obtenção das espécies Cr(III) e DPCO e posterior formação do complexo Cr(III)-DPCO [44,137].

Figura 26 - Variação na intensidade dos canais RGB, Vermelho, Verde e Azul dos NADs após 2 minutos de reação com Cr(VI) (6 μL , (50 $\mu\text{mol L}^{-1}$) sob diferentes condições de pH.

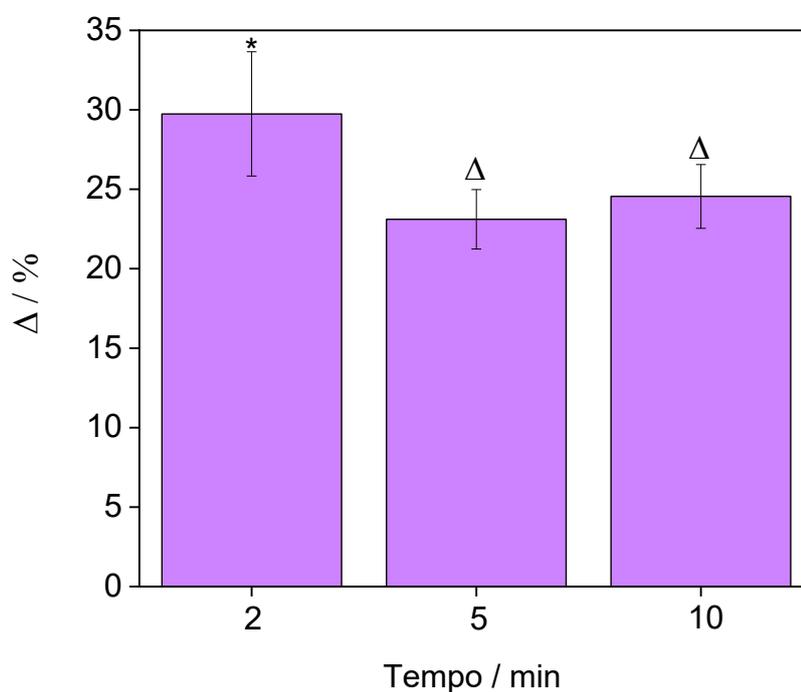


Com base nos dados da Figura 26 também foi possível determinar o canal mais adequado para o processamento das imagens capturadas. A análise dos canais demonstra uma variação de intensidade mais significativa para o canal Verde, especialmente em pH 1,0, com alteração superior a 30% em relação ao branco (controle). Essa sensibilidade elevada é atribuída à natureza do complexo Cr(III)-DPCO formado, cuja coloração rosa apresenta absorção significativa na região complementar (verde) do espectro visível, conforme os princípios da teoria das cores [129].

O intervalo de tempo ideal entre a adição da solução de Cr(VI) e a aquisição da imagem foi otimizado para garantir máxima intensidade de sinal e reprodutibilidade da resposta colorimétrica. Os resultados (Figura 27) sugerem que a intensidade do sinal se mantém elevada durante os primeiros 2 minutos após o gotejamento da solução, ocorrendo uma redução na variação de intensidade para tempos superiores, não sendo observadas diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$) entre as respostas obtidas aos 5 e 10 minutos. A discreta redução na intensidade da cor ao longo do tempo pode estar associada à difusão do complexo Cr(III)-DPCO através da camada de selagem do dispositivo, favorecida pela presença de PEO, que por sua natureza hidrofílica

contribuiu para o aumento da permeabilidade da membrana. Essa difusão progressiva pode diminuir localmente a coloração na zona reacional, impactando levemente a intensidade do sinal detectado. Dessa forma, o tempo de 2 minutos foi considerado ideal para a aquisição da imagem, balanceando alta intensidade de resposta, frequência analítica e estabilidade da resposta.

Figura 27 - Variação da intensidade do canal Verde na presença de 6 μL de solução de Cr(VI) ($50 \mu\text{mol L}^{-1}$) em $\text{pH} = 1,0$ para diferentes tempos de reação (2, 5 e 10 minutos). Símbolos iguais não apresentam diferença significativa, enquanto diferentes apresentam.



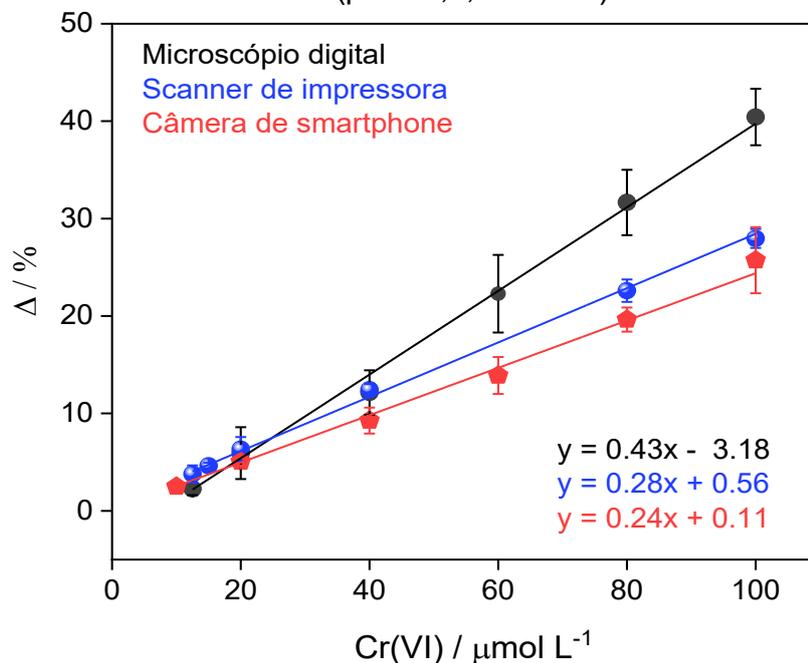
Sob as condições otimizadas de pH e tempo de reação, a resposta analítica do dispositivo NAD frente a diferentes concentrações de Cr(VI) foi investigada por meio de análise colorimétrica digital. Fotografias digitais dos NADs (Figura 28) demonstraram uma intensificação progressiva da coloração rosa em função do aumento da concentração de Cr(VI).

Figura 28 - Fotografias digitais dos NADs após reação com diferentes concentrações de Cr(VI) (10 – 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$).



Com o objetivo de avaliar o impacto do dispositivo de aquisição de imagem na sensibilidade e precisão do método, três abordagens distintas foram empregadas: um microscópio digital USB, um scanner de impressora convencional e a câmera de um smartphone. Para todos os dispositivos empregados, foi possível obter curvas analíticas com excelente linearidade ($R^2 \geq 0,997$) (Figura 29).

Figura 29 - Curvas analíticas para quantificação de Cr(VI) ($n = 3$) usando microscópio digital USB, scanner de impressora, e câmera de smartphone sob condições de análise otimizadas ($\text{pH} = 1,0$, $t = 2\text{min}$).



As figuras de mérito para todos os métodos de aquisição de imagem, incluindo faixa linear, LOD e LOQ, estão resumidas na Tabela 7.

Tabela 7 - Figuras de mérito para análise de íons Cr(VI) usando diferentes dispositivos de captura de imagem.

Método de captura	Faixa linear / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Inclinação	LOD / $\mu\text{mol L}^{-1}$	LOQ / $\mu\text{mol L}^{-1}$
Microscópio digital USB	12,5 – 100	0,43	0,02	0,07
Scanner de impressora	12,5 – 100	0,28	2,96	8,87
Câmera de smartphone	10,0 – 100	0,24	5,97	15,7

Os resultados indicam que o tipo de dispositivo de captura exerce influência direta sobre a sensibilidade do método. O microscópio digital USB proporcionou a maior sensibilidade, resultado que pode ser atribuído à sua capacidade de capturar imagens com alta resolução e contraste, promovendo a detecção precisa de variações sutis na intensidade de cor. Em comparação, o scanner apresentou desempenho inferior, possivelmente devido à discrepância entre a área total da imagem digitalizada ($\sim 62.370 \text{ mm}^2$) e a área efetiva de análise da camada reacional ($19,63 \text{ mm}^2$), que representa uma razão de aproximadamente 3.200 vezes. Essa diferença implica em necessidade de ampliação excessiva da imagem para extração dos parâmetros RGB e de seus canais individuais, o que acarreta redistribuição dos pixels em uma área desproporcionalmente grande, resultando em perda de densidade de pixel, redução da nitidez e, conseqüentemente, em menor sensibilidade, conforme evidenciado pela inclinação da curva analítica (0,28) [18,38].

No caso do smartphone, embora a portabilidade e acessibilidade sejam vantajosas, a sensibilidade inferior observada (inclinação de 0,24) pode ser atribuída às limitações do sensor óptico da câmera, como a sensibilidade ISO e os algoritmos automáticos de processamento de imagem. Configurações ISO elevadas, embora ampliem a capacidade de captura em baixa iluminação, tendem a introduzir ruído digital, gerando imagens menos definidas. Adicionalmente, ajustes automáticos como balanço de branco, saturação e contraste, embora benéficos para fotografia em geral, podem comprometer a fidelidade espectral da amostra ao alterar os perfis de cor reais, um fator crítico para métodos baseados em pequenas variações de intensidade de cor [4,61,138]. Considerando os limites máximos de Cr(VI) estabelecidos por agências reguladoras internacionais para águas potáveis e ambientais ($1\text{--}2 \mu\text{mol}$

L⁻¹), a escolha do microscópio digital USB se justifica plenamente, uma vez que este dispositivo apresentou maior sensibilidade o menor LOD entre os métodos de captura de imagem avaliados. Assim, o microscópio digital foi selecionado como ferramenta padrão para os ensaios subsequentes, assegurando desempenho analítico otimizado.

Uma análise comparativa (Tabela 8) demonstra que o desempenho analítico do NAD é comparável ou até superior ao de plataformas descritas na literatura, especialmente entre os dispositivos baseados em papel (PADs) que utilizam o DPC como agente cromogênico. Em relação a essas abordagens convencionais, o NAD proposto neste estudo se apresenta como uma estratégia notavelmente simples, eficiente e rápida e o seu desempenho competitivo pode ser atribuído ao uso do processo de eletrofiação, que possibilita: (i) o design integral do dispositivo com camadas sucessivas de molhabilidade controlada; (ii) forte adesão entre as camadas, evitando o vazamento da solução; (iii) incorporação direta, homogênea e eficiente do DPC na camada de reação, garantindo melhor uniformidade da coloração; e (iv) detecção sensível e resposta analítica rápida, promovidas pela alta porosidade e área superficial específica das nanofibras, além da rápida solubilização do PEO.

Tabela 8 - Comparação entre sensores colorimétricos baseados em papel para detecção de Cr(VI).

Substrato	Agente cromogênico	LOD / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Faixa linear / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Tempo de reação / min	Amostras	Ref.
Papel de filtro	BSA-AuNPs	0,28	0,5 – 50	10	Água de rio	[14]
Papel de filtro	GA-AuNPs	5×10^{-5}	$5 \times 10^{-5} - 0,001$ e $0,001 - 0,1$	2	Água de lago, torneira, nascente e materiais de referência	[15]
Membrana de nylon revestida com DES	DPC	0,07	0,4 – 9,6	15	Água subterrânea, potável, de superfície e da torneira	[139]
Papel cromatográfico	DPC	0,057	0,2 – 1,7	15	Água da torneira, potável e mineral	[16]
Papel	DPC	0,20	0,7 – 5,0	2	Água da torneira, do rio e da superfície	[17]
Papel de filtro Whatman grau 1	DPC	23,1	19 – 769	15	Água subterrânea	[36]
Papel de vidro de microfibra modificado com quitosana	DPC	0,76 1,15	1,9 – 96,1 e 0,8 – 2,3	15	Água da torneira, mineral e fluvial	[63]
Algodão residual	DPC	0,55 0,03	1,9 – 48,1 e 0,2 – 38,5	0,5	Água da torneira	[140]
PAN e gel de sílica cromatográfica	DPC	0,96	1,0 – 384,5	3	Água potável e de rio	[130]
Papel de filtro Whatman grau 1	DPC	-	0 – 192,3	2	-	[141]

Papel de filtro Whatman grau 1	DPC e AuNPs	0,38	0,2 – 7,7	0,08	Água de rio, torneira e riacho	[142]
Papel cromatográfico	DPC	5,77	0,9 – 192,3	20	Água potável, mineral e da torneira	[143]
Papel de filtro de fibra de vidro	DPC	1,15	3,9 – 57,7	5	Galvanoplastia de águas residuais, rios e da torneira	[144]
Papel de filtro	DPC	0,96	0,4 – 5,2	-	água da torneira	[145]
NAD	DPC	0,02	12,5 – 100	2	Água da torneira e águas residuais	Presente trabalho

BSA-Au NPs: nanopartículas de ouro revestidas com albumina de soro bovino; AuNPs: nanopartículas de ouro; GA-AuNPs: nanopartículas de ouro revestidas com ácido gálico; DES: solvente eutético profundo.

Outro diferencial importante do NAD é seu baixo custo de produção. A estimativa de custo para a fabricação de 100 dispositivos é de apenas R\$ 3,64 (Tabela 9), o que representa uma economia substancial em comparação com outras abordagens. Por exemplo, sensores eletroquímicos possuem custo aproximado de R\$ 12 por unidade [146], enquanto plataformas baseadas em microsondas ópticas podem atingir valores de R\$ 1,18 por unidade [147]. Além disso, kits comerciais como o MQUANT® para detecção de Cr(VI) apresentam custos significativamente mais altos, ultrapassando R\$ 663 por 100 análises. Dessa forma, o NAD combina elevado desempenho analítico, simplicidade operacional e notável viabilidade econômica, apresentando-se como uma alternativa atrativa para a detecção *in situ* de Cr(VI) em amostras ambientais. Sua aplicabilidade prática e o custo reduzido o posicionam como uma solução promissora para monitoramento ambiental acessível e eficaz.

Tabela 9 - Informações sobre os custos dos itens envolvidos na produção de 100 unidades do NAD.

Item	Custo / R\$	Quantidade por NAD	Custo por 100 NAD / R\$
Máquina de corte*	0,0011	0,001 kW	0,001
Eletrofição*	0,65	0,024 kW	0,68
PLA	0,02	1,83 g	0,03
PEO	0,03	0,255 g	0,008
DMF	55,17	0,0123 L	0,71
Clorofórmio	51,13	0,0051 L	0,27
DPC	34,71	0,036 g	1,31
Custo total			3,64

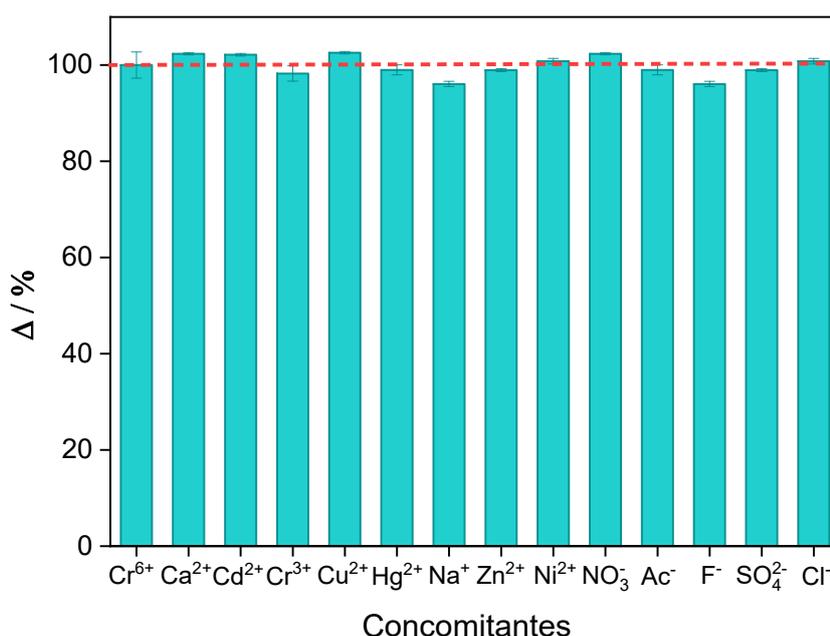
* Valor referente ao custo energético

A repetibilidade e a reprodutibilidade do processo de fabricação dos NADs foram avaliadas por meio de análises em replicata utilizando soluções 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Cr(VI). O valor do RSD obtido para dez dispositivos provenientes de uma mesma membrana foi de 3,7%, enquanto o RSD calculado para dispositivos produzidos a partir de quatro membranas assimétricas distintas foi de 3,3%. Esses resultados evidenciam a alta consistência do método de fabricação

proposto, confirmando sua robustez e confiabilidade.

A seletividade do ensaio também foi verificada na presença de íons comumente encontrados em amostras ambientais. Conforme ilustrado na Figura 30, mesmo na presença de espécies concomitantes como os íons de Ni^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , e acetato (Ac^-), em concentrações até 100 vezes superior à do Cr(VI) , não foram observadas interferências significativas (variações de sinal superiores a 5%). Esses resultados demonstram que o NAD apresenta elevada seletividade frente a potenciais interferentes, atribuída principalmente ao uso do DPC e às suas características específicas de complexação com o íon Cr(VI) , o que amplia a aplicabilidade do sistema em amostras ambientais complexas [144].

Figura 30 - Variação da intensidade de cor para o NAD na presença de diferentes espécies concomitantes para a proporção 1:100 (Cr(VI) :Concomitante) sob condições de análise otimizadas ($\text{pH} = 1,0$, $t = 2$ min).



Para validar a aplicação prática do dispositivo, o NAD foi empregado na análise de Cr(VI) em amostras reais de água provenientes de torneira e efluente de curtume. Os valores de recuperação obtidos variaram entre 92,0% e 106,0% (Tabela 10), evidenciando a boa precisão do método na detecção colorimétrica de Cr(VI) . Esses resultados confirmam a viabilidade do NAD como uma solução prática, confiável e acessível para análises ambientais rotineiras, tanto em

laboratório quanto diretamente no campo.

Tabela 10 - Determinação de Cr(VI) em amostras de águas residuais de torneiras e curtumes aplicando o NAD (n = 3).

Amostra	Adicionado /mmol L ⁻¹	Medido / mmol L ⁻¹	Recuperação / %
Água residual de curtume	20,0	19,9 ± 0,2	97,1 ± 0,9
	40,0	39,0 ± 1,3	97,6 ± 3,2
	60,0	63,6 ± 0,3	105,9 ± 0,5
Água da torneira	20,0	19,9 ± 0,5	99,4 ± 2,6
	40,0	36,8 ± 1,2	92,0 ± 2,9
	60,0	56,4 ± 3,2	92,9 ± 4,3

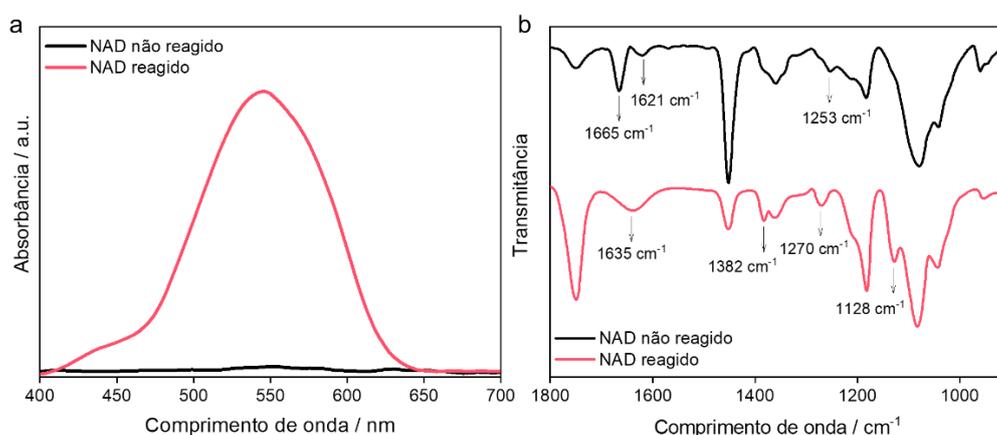
5.2.3 Mecanismo envolvido na detecção de Cr(VI)

Investigações adicionais foram conduzidas para melhor compreender o mecanismo envolvido no processo. Os espectros de DRS (Figura 31a) do NAD antes e depois da reação com íons Cr(VI) revelaram o aparecimento de uma banda de absorção em $\lambda = 546$ nm, que está relacionada à formação do complexo Cr(III)-DPCO ($\lambda_{\text{max}} = 540$ nm) em meio ácido [148]. Este comprimento de onda corresponde à região verde do espectro, o que está de acordo com a maior variação do sinal observada no canal verde pela análise por colorimetria digital.

Os espectros no FTIR (Figura 31b) também evidenciaram mudanças no perfil vibracional após a reação da membrana de PLA/PEO@DPC com íons Cr(VI). Especificamente, o desaparecimento das bandas em 1621 e 1665 cm^{-1} e o aparecimento de uma banda centrada em 1635 cm^{-1} indicam a formação de uma ligação dupla entre os átomos de nitrogênio [134,149]. Além disso, o deslocamento de banda de 1253 para 1270 cm^{-1} indica uma mudança na densidade eletrônica ao redor da ligação C=O do DPC. Essa mudança para valores mais altos sugere a doação de elétrons do grupo carbonila para o centro metálico por meio de um efeito de retrodoação, um fenômeno característico na formação de complexos envolvendo grupos carbonila [150]. Adicionalmente, o aparecimento de bandas em 1382 e 1128 cm^{-1} após a reação é um indício de que a complexação afeta a densidade eletrônica das ligações C–H dentro do grupo

fenila presente no agente cromogênico [148,151,152]. Esses achados corroboram a hipótese de que a reação colorimétrica entre Cr(VI) e DPC ocorre por meio da oxidação do agente cromogênico, resultando na formação de 1,5-difenilcarbazona. Este composto é caracterizado pela presença da ligação dupla N=N, que se liga ao centro metálico com participação direta do grupo carbonila, como evidenciado pelos deslocamentos de banda observados. Além disso, a alteração na simetria das ligações C–C–H nos grupos fenil corrobora ainda mais o mecanismo de interação proposto [148,151,152].

Figura 31 - Espectros de (a) reflectância difusa e (b) FTIR do NAD antes e após a reação com íons de Cr(VI).



6. CONCLUSÕES

O presente trabalho alcançou com êxito o desenvolvimento de plataformas de sensoriamento baseadas em membranas de nanofibras poliméricas para detecção colorimétrica de íons metálicos em amostras ambientais. Duas abordagens distintas foram desenvolvidas, demonstrando a versatilidade e eficácia dos materiais e técnicas empregados. Na primeira abordagem, foram produzidas tiras sensoras a partir da funcionalização de membranas de nanocelulose bacteriana com o corante TAR (BNC@TAR), resultando em sensores descartáveis, simples e econômicos para a detecção seletiva de íons Ni^{2+} . Essas tiras apresentaram resposta rápida (15 minutos), alta reprodutibilidade, estabilidade a longo prazo e excelente desempenho para análise de amostras reais (água de torneira, córrego e engarrafada), com limite de detecção de $0,18 \text{ mg L}^{-1}$. O bom desempenho foi atribuído à estrutura porosa e hidrofílica da BNC, que favorece a dispersão homogênea do agente

cromogênico e a uniformidade da resposta colorimétrica. Na segunda abordagem, foi desenvolvido um dispositivo analítico assimétrico de estrutura tricamada (NAD) empregando a técnica de eletrofição sequencial. A modulação da composição das camadas a partir da combinação dos polímeros PLA e PEO proporcionou a obtenção de membranas porosas, com alta área superficial, hidrofiliabilidade ajustada em função da camada e forte adesão interlaminar, o que conferiu ao NAD elevada sensibilidade, uniformidade de coloração e resistência ao vazamento de solução. A detecção de Cr(VI) foi possível em apenas 2 minutos, com um limite de detecção de $0,02 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($1,0 \mu\text{g L}^{-1}$) e excelente seletividade mesmo na presença de interferentes. O dispositivo mostrou ainda alta reprodutibilidade (RSD $\sim 3\%$) e foi eficaz na análise de águas residuais, confirmando sua aplicabilidade prática em campo.

Em uma análise comparativa entre os sensores desenvolvidos neste trabalho, o sensor baseado na BNC apresenta uma metodologia de produção simples, rápida e de baixo custo, com funcionalização em um único passo e custo estimado de R\$ 16,50 para 100 tiras. Porém, esse dispositivo sofre com problemas significativos, como a lixiviação do corante, que compromete a estabilidade do sinal, além de um tempo de análise elevado de 15 minutos, inadequado para aplicações rápidas em campo. Em contrapartida, o NAD surge como uma plataforma inovadora, sendo, até onde se sabe, o primeiro sensor colorimétrico totalmente estruturado com membranas de nanofibras eletrofiadas em configuração tricamada. Essa arquitetura confere um desempenho analítico superior, com detecção rápida (2 minutos), alta sensibilidade, coloração uniforme e resistência ao vazamento. Entretanto, a fabricação do NAD demanda um tempo prolongado de 24 horas e envolve um processo mais complexo, o que pode limitar sua produção em larga escala. Apesar disso, seu custo estimado para 100 unidades é consideravelmente menor (R\$ 3,64), reforçando sua viabilidade econômica. Portanto, embora ambos os sensores apresentem vantagens, suas limitações técnicas e operacionais são relevantes e devem ser consideradas para cada aplicação. Estes são complementares, adaptando-se conforme as exigências específicas de custo, sensibilidade e praticidade no uso.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Como demonstrado de forma inédita neste trabalho, o uso de blendas poliméricas e da técnica de eletrofição possibilita a modulação precisa de propriedades intrínsecas do dispositivo permitindo sua adequação às exigências aplicacionais. Esta abordagem é altamente versátil e pode ser aplicada em diversos tipos de sistemas sensoriais, proporcionando uma flexibilidade significativa no design de sensores personalizados. Adicionalmente, a seleção criteriosa de diferentes polímeros pode conferir características funcionais específicas ao dispositivo, como maior resistência mecânica, controle de porosidade ou biodegradabilidade, permitindo a personalização precisa de suas propriedades físico-químicas e operacionais. Nesse cenário, abre-se um campo amplo e promissor para a exploração sistemática de novas combinações poliméricas, com o objetivo de modular atributos estruturais e funcionais dos dispositivos, de acordo com as demandas específicas em função do método de transdução (colorimétrico ou eletroquímico) ou da aplicação de interesse.

No que tange à detecção baseada em colorimetria digital, ainda existem desafios significativos relacionados ao processamento de dados que precisam ser superados. Um dos principais entraves é a subjetividade envolvida na seleção da região de interesse (ROI), o que pode introduzir variabilidade nos resultados. Essa inconsistência afeta diretamente a reprodutibilidade das análises e compromete o desempenho analítico dos sensores empregados. Uma solução promissora para superar essa limitação é o emprego da inteligência artificial (IA), capaz de processar esses dados de forma mais precisa, objetiva e automatizada. Entre os principais fatores que tornam a IA eficaz no processamento de imagens está sua capacidade de aprendizado com dados (*machine learning*). Diferente de métodos baseados em regras fixas, a IA, especialmente através de redes neurais convolucionais (CNNs), é capaz de identificar padrões visuais sutis e não lineares, como variações mínimas de tonalidade ou combinações complexas de cores, frequentemente imperceptíveis ao olho humano ou a abordagens tradicionais. Adicionalmente, algoritmos inteligentes podem corrigir variações indesejadas na imagem, como brilho, contraste e ruído, que normalmente comprometeriam análises colorimétricas tradicionais. A IA, possui ainda a capacidade de processar múltiplas variáveis simultaneamente (como os canais R, G e B, posição, forma, textura e tempo), o

que eleva significativamente a sensibilidade e a especificidade dos sensores baseados em imagem digital. Nesse contexto, a incorporação da IA no processamento de imagens colorimétricas configura-se como uma linha de pesquisa emergente e altamente promissora, que merece ser explorada. Investigações futuras podem se concentrar no desenvolvimento de algoritmos dedicados ao reconhecimento e à quantificação precisa de padrões colorimétricos, com foco em melhorar a sensibilidade, a reprodutibilidade e a velocidade das análises. Explorar essa abordagem permitirá não apenas reduzir a interferência da subjetividade humana, mas também ampliar a aplicabilidade do sensoriamento colorimétrico em plataformas portáteis e dispositivos analíticos autônomos. Dessa forma, abre-se um campo fértil para pesquisas interdisciplinares envolvendo química analítica, ciência de materiais e ciência de dados.

8. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

8.1 ARTIGOS

a) José Felipe dos Santos, Jonatas de Oliveira S. Silva, Rodolfo M. M. Santana, Luiza A. Mercante. All-nanofiber-based analytical device for colorimetric detection of hexavalent chromium in water samples, 2025, submetido.

b) Admilton de A. P. Santana, José Felipe dos Santos, Jonatas de Oliveira S. Silva, Kelcilene B.R. Teodoro, Rodolfo M. M. Santana, Daniel S. Correa, Luiza A. Mercante. Bacterial nanocellulose-based sensor strips for the colorimetric detection of nickel ions, 2025, submetido.

8.2 RESUMOS ACEITOS PARA APRESENTAÇÃO EM CONGRESSOS

a) SANTANA, A. P.; SILVA, J. O. S.; SANTOS, J. F.; MERCANTE, L. A. Desenvolvimento de sensores colorimétricos baseados em membrana de celulose bacteriana. 2024. III Encontro do Programa de Pós-Graduação em Química (pôster).

b) SANTOS, J. F.; SILVA, J. O. S.; SANTANA, R. M. M.; MERCANTE, L. A. Development of colorimetric analytical device based on electrospun nanofibrous membranes. 2025. 48° SBQ (oral).

c) SANTANA, A. A. P.; SANTOS, J. F.; SILVA, J. O. S.; MERCANTE, L. A. Bacterial cellulose nanofiber-based colorimetric sensor strips for on-site detection of nickel ions in environmental samples. 2025. XXIII B-MRS meeting (pôster).

REFERÊNCIAS

- [1] V. Chaudhary, P. Gaur, S. Rustagi, Sensors, society, and sustainability, Sustainable Materials and Technologies 40 (2024) e00952. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2024.e00952>.
- [2] S. Mukherjee, S. Bhattacharyya, K. Ghosh, S. Pal, A. Halder, M. Naseri, M. Mohammadniaei, S. Sarkar, A. Ghosh, Y. Sun, N. Bhattacharyya, Sensory development for heavy metal detection: A review on translation from conventional analysis to field-portable sensor, Trends Food Sci Technol 109 (2021) 674–689. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.01.062>.
- [3] S. Wu, Q. He, C. Tan, Y. Wang, H. Zhang, Graphene-based electrochemical sensors, Small 9 (2013) 1160–1172. <https://doi.org/10.1002/sml.201202896>.
- [4] G. Khalili Moghaddam, C.R. Lowe, Smartphone-based quantitative measurements on holographic sensors, PLoS One 12 (2017) e0187467. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0187467>.
- [5] K.B.R. Teodoro, R.C. Sanfelice, F.L. Migliorini, A. Pavinatto, M.H.M. Facure, D.S. Correa, A Review on the Role and Performance of Cellulose Nanomaterials in Sensors, ACS Sens 6 (2021) 2473–2496. <https://doi.org/10.1021/acssensors.1c00473>.
- [6] F.-Q. Yang, L. Ge, Colorimetric Sensors: Methods and Applications, Sensors 23 (2023) 9887. <https://doi.org/10.3390/s23249887>.

- [7] N.P. Kirillova, D.B. Kemp, Z.S. Artemyeva, Colorimetric analysis of soil with flatbed scanners, *Eur J Soil Sci* 68 (2017) 420–433. <https://doi.org/10.1111/ejss.12442>.
- [8] Y. Fan, J. Li, Y. Guo, L. Xie, G. Zhang, Digital image colorimetry on smartphone for chemical analysis: A review, *Measurement* 171 (2021) 108829. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2020.108829>.
- [9] Y. Fan, J. Li, Y. Guo, L. Xie, G. Zhang, Digital image colorimetry on smartphone for chemical analysis: A review, *Measurement* 171 (2021) 108829. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2020.108829>.
- [10] Monisha, K. Shrivastava, T. Kant, S. Patel, R. Devi, N.S. Dahariya, S. Pervez, M.K. Deb, M.K. Rai, J. Rai, Inkjet-printed paper-based colorimetric sensor coupled with smartphone for determination of mercury (Hg²⁺), *J Hazard Mater* 414 (2021) 125440. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125440>.
- [11] M.M. Mentele, J. Cunningham, K. Koehler, J. Volckens, C.S. Henry, Microfluidic Paper-Based Analytical Device for Particulate Metals, *Anal Chem* 84 (2012) 4474–4480. <https://doi.org/10.1021/ac300309c>.
- [12] E.W. Nery, L.T. Kubota, Sensing approaches on paper-based devices: a review, *Anal Bioanal Chem* 405 (2013) 7573–7595. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-6911-4>.
- [13] P. Rattanarat, W. Dungchai, D. Cate, J. Volckens, O. Chailapakul, C.S. Henry, Multilayer Paper-Based Device for Colorimetric and Electrochemical Quantification of Metals, *Anal Chem* 86 (2014) 3555–3562. <https://doi.org/10.1021/ac5000224>.
- [14] J. Guo, D. Huo, M. Yang, C. Hou, J. Li, H. Fa, H. Luo, P. Yang, Colorimetric detection of Cr (VI) based on the leaching of gold nanoparticles using a paper-based sensor, *Talanta* 161 (2016) 819–825. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.09.032>.
- [15] Y.-T. Zhuang, S. Chen, R. Jiang, Y.-L. Yu, J.-H. Wang, Ultrasensitive Colorimetric Chromium Chemosensor Based on Dye Color Switching

- under the Cr(VI)-Stimulated Au NPs Catalytic Activity, *Anal Chem* 91 (2019) 5346–5353. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b00339>.
- [16] W. Alahmad, N. Tungkijanansin, T. Kaneta, P. Varanusupakul, A colorimetric paper-based analytical device coupled with hollow fiber membrane liquid phase microextraction (HF-LPME) for highly sensitive detection of hexavalent chromium in water samples, *Talanta* 190 (2018) 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.07.056>.
- [17] H.-M. Zhai, T. Zhou, F. Fang, Z.-Y. Wu, Colorimetric speciation of Cr on paper-based analytical devices based on field amplified stacking, *Talanta* 210 (2020) 120635. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120635>.
- [18] M. Yang, D. Chen, J. Hu, X. Zheng, Z.-J. Lin, H. Zhu, The application of coffee-ring effect in analytical chemistry, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 157 (2022) 116752. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116752>.
- [19] M. Liu, C. Zhang, F. Liu, Understanding wax screen-printing: A novel patterning process for microfluidic cloth-based analytical devices, *Anal Chim Acta* 891 (2015) 234–246. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.06.034>.
- [20] T. Kant, K. Shrivastava, A. Tejwani, K. Tandey, A. Sharma, S. Gupta, Progress in the design of portable colorimetric chemical sensing devices, *Nanoscale* 15 (2023) 19016–19038. <https://doi.org/10.1039/D3NR03803C>.
- [21] M. Dhawane, A. Deshpande, R. Jain, P. Dandekar, Colorimetric point-of-care detection of cholesterol using chitosan nanofibers, *Sens Actuators B Chem* 281 (2019) 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.10.060>.
- [22] K. Nekoueian, K.S. Kontturi, K. Meinander, U. Quliyeva, A. Kousar, V. Durairaj, T. Tammelin, T. Laurila, Advanced nanocellulose-based electrochemical sensor for tetracycline monitoring, *Electrochim Acta* 500 (2024) 144639. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144639>.
- [23] S. Faham, H. Golmohammadi, R. Ghavami, G. Khayatian, A nanocellulose-based colorimetric assay kit for smartphone sensing

- of iron and iron-chelating deferoxamine drug in biofluids, *Anal Chim Acta* 1087 (2019) 104–112. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.08.056>.
- [24] M.R. Fischer, M.C.F. Garcia, A.L. Nogueira, L.M. Porto, A.L. dos S. Schneider, A.P.T. Pezzin, Biossíntese e caracterização de nanocelulose bacteriana para engenharia de tecidos, *Matéria (Rio de Janeiro)* 22 (2018). <https://doi.org/10.1590/s1517-707620170005.0270>.
- [25] Y. Cho, J.W. Beak, M. Sagong, S. Ahn, J.S. Nam, I. Kim, *Electrospinning and Nanofiber Technology: Fundamentals, Innovations, and Applications*, *Advanced Materials* (2025). <https://doi.org/10.1002/adma.202500162>.
- [26] A. Keirouz, Z. Wang, V.S. Reddy, Z.K. Nagy, P. Vass, M. Buzgo, S. Ramakrishna, N. Radacsi, The History of Electrospinning: Past, Present, and Future Developments, *Adv Mater Technol* 8 (2023). <https://doi.org/10.1002/admt.202201723>.
- [27] X. Mei, L. Zhu, X. Peng, J. Yang, Y. Li, Wearable Janus nanofiber membrane-based colorimetric sensors for directional transfer and analysis of sweat, *Biomedical Analysis* 1 (2024) 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.bioana.2024.02.002>.
- [28] X. Mei, L. Zhou, L. Zhu, B. Wang, Composite Nanofiber Membrane-Based Microfluidic Fluorescence Sensors for Sweat Analysis, *Anal Chem* 97 (2025) 492–498. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.4c04616>.
- [29] N. Dawra, N. Dabas, Advances in spectrophotometric determination of Chromium(III) and Chromium(VI) in water: a review, *Int J Environ Anal Chem* 104 (2024) 2994–3015. <https://doi.org/10.1080/03067319.2022.2076224>.
- [30] S. Kurmangaliyeva, K. Baktikulova, V. Tkachenko, B. Seitkhanova, N. Shapambayev, F. Rakhimzhanova, A. Almagambetova, K. Kurmangaliyev, An Overview of Hexavalent Chromium-Induced Necroptosis, Pyroptosis, and Ferroptosis, *Biol Trace Elem Res* (2024). <https://doi.org/10.1007/s12011-024-04376-1>.

- [31] D.A. Nedosekin, V. V. Chernysh, M.A. Proskurnin, Application of Thermal-Lens Spectrometry to a Study of the Interaction of Trace Nickel(II) with Dimethylglyoxime, *Journal of Analytical Chemistry* 58 (2003) 144–148. <https://doi.org/10.1023/A:1022354004521>.
- [32] A.A. Danopoulos, T. Simler, P. Braunstein, N-Heterocyclic Carbene Complexes of Copper, Nickel, and Cobalt, *Chem Rev* 119 (2019) 3730–3961. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00505>.
- [33] J. Yin, V.S. Reddy, A. Chinnappan, S. Ramakrishna, L. Xu, Electrospun Micro/Nanofiber with Various Structures and Functions for Wearable Physical Sensors, *Polymer Reviews* 63 (2023) 715–762. <https://doi.org/10.1080/15583724.2022.2158467>.
- [34] S. Tabandeh, A.P. Vedurmudi, H. Söderblom, S. Pourjamal, P. Harris, Y. Luo, M. Gruber, M.I. Vaa, M. Johansen, M. Koval, P.F. Østergaard, K. Milicevic, M.A. Zaidan, T. Hussein, T. Petäjä, M. Iturrate-Garcia, M. Davidović, M. van Dijk, G. Kok, A. Xhonneux, A. Merlone, J.A. Sousa, J. Pearce, Sensor network metrology: Current state and future directions, in: *Measurement: Sensors*, Elsevier Ltd, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.measen.2024.101798>.
- [35] Skoog, West, Holler, Crouch, *Fundamentos de Química Analítica*, Thomson 1 (2008) 1–1026.
- [36] S. Rawat, N. Misra, S.A. Shelkar, V. Kumar, Tailoring Acid Free-Paper based Analytical Devices (Af-PADs) via radiation assisted modification of cellulose paper, *Carbohydr Polym* 317 (2023) 121116. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.121116>.
- [37] P. Rattanarat, W. Dungchai, D.M. Cate, W. Siangproh, J. Volckens, O. Chailapakul, C.S. Henry, A microfluidic paper-based analytical device for rapid quantification of particulate chromium, *Anal Chim Acta* 800 (2013) 50–55. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.09.008>.
- [38] Y. Soda, K.J. Robinson, T.J. Cherubini, E. Bakker, Colorimetric absorbance mapping and quantitation on paper-based analytical devices, *Lab Chip* 20 (2020) 1441–1448. <https://doi.org/10.1039/D0LC00028K>.
- [39] J.P. Devadhasan, J. Kim, A chemically functionalized paper-based microfluidic platform for multiplex heavy metal detection, *Sens*

- Actuators B Chem 273 (2018) 18–24.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.06.005>.
- [40] J. de Oliveira S. Silva, A.V.L. Capistrano, K.B.R. Teodoro, D.S. Correa, R.M.M. Santana, L.A. Mercante, Microfibrillated cellulose-based colorimetric sensor strips for detecting total iron in water, *Int J Biol Macromol* 299 (2025) 140139.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.140139>.
- [41] M. Adampourezare, B. Nikzad, S. Sajedi-Amin, E. Rahimpour, Colorimetric sensor array for versatile detection and discrimination of model analytes with environmental relevance, *BMC Chem* 18 (2024) 80. <https://doi.org/10.1186/s13065-024-01181-8>.
- [42] G.M. Fernandes, W.R. Silva, D.N. Barreto, R.S. Lamarca, P.C.F. Lima Gomes, J. Flávio da S Petrucci, A.D. Batista, Novel approaches for colorimetric measurements in analytical chemistry – A review, *Anal Chim Acta* 1135 (2020) 187–203.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.07.030>.
- [43] M. Pohanka, Small camera as a handheld colorimetric tool in the analytical chemistry, *Chemical Papers* 71 (2017) 1553–1561.
<https://doi.org/10.1007/s11696-017-0166-z>.
- [44] X. Jiang, C. Tang, Z. Zhao, Y. Liao, J. Zhao, J. Hu, H. Zhang, Q. Yu, P.-L. Tremblay, T. Zhang, Cationic Waste Cotton Fabric for the Adsorptive Colorimetric Detection of Chromium Ion Traces, *ACS Sustain Chem Eng* 11 (2023) 6610–6618.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c07687>.
- [45] M. Chi, Y. Zhu, Z. Yang, M. Gao, S. Chen, N. Song, C. Wang, X. Lu, A strongly coupled CeO₂/Co₃O₄/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanofibers with enhanced nanozyme activity for highly sensitive colorimetric detectionsensitive colorimetric detection, *Nanotechnology* 28 (2017) 295704. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa76bc>.
- [46] B. Hemmateenejad, M.M. Bordbar, Z. Shojaeifard, Data acquisition and data analysis in colorimetric sensor arrays, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 241 (2023) 104975.
<https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2023.104975>.

- [47] J. de Oliveira S. Silva, A.D. Alvarenga, D.S. Correa, L.A. Mercante, R.M.M. Santana, Blown spun fibers-based colorimetric sensor for detecting trace zinc in seminal fluid, *Biosens Bioelectron* 270 (2025) 116943. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2024.116943>.
- [48] G. Díez Valbuena, A. García Tuero, J. Díez, E. Rodríguez, A. Hernández Battez, Application of machine learning techniques to predict biodiesel iodine value, *Energy* 292 (2024) 130638. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.130638>.
- [49] A. Isa, M. Gharibi, A. Cetinkaya, S.A. Ozkan, Sustainable and scalable detection: Paper-based analytical devices and miniaturized detection systems for modern diagnostics, *Microchemical Journal* 212 (2025) 113210. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.113210>.
- [50] J.L. Chen, D.I. Njoku, C. Tang, Y. Gao, J. Chen, Y. Peng, H. Sun, G. Mao, M. Pan, N.F. Tam, Advances in Microfluidic Paper-Based Analytical Devices (μ PADs): Design, Fabrication, and Applications, *Small Methods* 8 (2024). <https://doi.org/10.1002/smtd.202400155>.
- [51] E. Noviana, T. Ozer, C.S. Carrell, J.S. Link, C. McMahon, I. Jang, C.S. Henry, Microfluidic Paper-Based Analytical Devices: From Design to Applications, *Chem Rev* 121 (2021) 11835–11885. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01335>.
- [52] L.S. Ettre, Chromatography: The separation technique of the 20th century, *Chromatographia* 51 (2000) 7–17. <https://doi.org/10.1007/BF02490689>.
- [53] T.R. de Oliveira, W.T. Fonseca, G. de Oliveira Setti, R.C. Faria, Fast and flexible strategy to produce electrochemical paper-based analytical devices using a craft cutter printer to create wax barrier and screen-printed electrodes, *Talanta* 195 (2019) 480–489. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.11.047>.
- [54] M.P. Down, C.W. Foster, X. Ji, C.E. Banks, Pencil drawn paper based supercapacitors, *RSC Adv* 6 (2016) 81130–81141. <https://doi.org/10.1039/C6RA18499E>.
- [55] M.M. Calabretta, D. Gregucci, R. Desiderio, E. Michelini, Colorimetric Paper Sensor for Food Spoilage Based on Biogenic Amine

- Monitoring, *Biosensors (Basel)* 13 (2023) 126. <https://doi.org/10.3390/bios13010126>.
- [56] B. Wang, Z. Lin, M. Wang, Fabrication of a Paper-Based Microfluidic Device To Readily Determine Nitrite Ion Concentration by Simple Colorimetric Assay, *J Chem Educ* 92 (2015) 733–736. <https://doi.org/10.1021/ed500644m>.
- [57] W. Tan, L. Zhang, P. Jarujamrus, J.C.G. Doery, W. Shen, Improvement strategies on colorimetric performance and practical applications of Paper-based analytical devices, *Microchemical Journal* 180 (2022) 107562. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107562>.
- [58] S.H. Safiabadi Tali, H. Hajimiri, Z. Sadiq, S. Jahanshahi-Anbuhi, Engineered detection zone to enhance color uniformity on paper microfluidics fabricated via Parafilm®-heating-laser-cutting, *Sens Actuators B Chem* 380 (2023) 133324. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133324>.
- [59] T. Akyazi, L. Basabe-Desmots, F. Benito-Lopez, Review on microfluidic paper-based analytical devices towards commercialisation, *Anal Chim Acta* 1001 (2018) 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.11.010>.
- [60] L.C. Brazaca, A.H. Imamura, R.V. Blasques, J.R. Camargo, B.C. Janegitz, E. Carrilho, The use of biological fluids in microfluidic paper-based analytical devices (μ PADs): Recent advances, challenges and future perspectives, *Biosens Bioelectron* 246 (2024) 115846. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2023.115846>.
- [61] W. Tan, L. Zhang, P. Jarujamrus, J.C.G. Doery, W. Shen, Improvement strategies on colorimetric performance and practical applications of Paper-based analytical devices, *Microchemical Journal* 180 (2022) 107562. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107562>.
- [62] R. Ghosh, V. Vaishampayan, A. Mahapatra, R. Malhotra, S. Balasubramanian, A. Kapoor, Enhancement of limit of detection by inducing coffee-ring effect in water quality monitoring microfluidic

- paper-based devices, *Desalination Water Treat* 156 (2019) 316–322. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23715>.
- [63] M. Ben Jaballah, A. Karrat, A. Amine, C. Dridi, Immobilization of diphenylcarbazine on paper-based analytical devices for the pre-concentration and detection of chromium VI in water samples, *Talanta* 265 (2023) 124889. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.124889>.
- [64] S. Rasheed, M. Ikram, D. Ahmad, M. Naseer Abbas, M. Shafique, Advancements in colorimetric and fluorescent-based sensing approaches for point-of-care testing in forensic sample analysis, *Microchemical Journal* 206 (2024) 111438. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2024.111438>.
- [65] K. Tandey, K. Shrivastava, A. Sharma, T. Kant, A. Tejawani, Tikeshwari, M. Kanti Deb, S. Pervez, K.K. Ghosh, Nanomaterial-enabled portable paper-based colorimetric and fluorometric devices: Progress in point-of-care diagnosis, *Coord Chem Rev* 514 (2024) 215919. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.215919>.
- [66] D. Yang, X. Niu, Y. Liu, Y. Wang, X. Gu, L. Song, R. Zhao, L. Ma, Y. Shao, X. Jiang, Electrospun Nanofibrous Membranes: A Novel Solid Substrate for Microfluidic Immunoassays for HIV, *Advanced Materials* 20 (2008) 4770–4775. <https://doi.org/10.1002/adma.200801302>.
- [67] J.O.S. Silva, A.D. Alvarenga, D.S. Correa, L.A. Mercante, R.M.M. Santana, Blown spun fibers-based colorimetric sensor for detecting trace zinc in seminal fluid, *Biosens Bioelectron* 270 (2025) 116943. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2024.116943>.
- [68] A.E. Us, F.O. Kirbay, O.K. Guldu, E.I. Medine, D. Odaci, Optical detection based spot test on electrospun nanofibers for glioblastoma cells, *Talanta* 285 (2025) 127303. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2024.127303>.
- [69] S. Li, Y. Song, L. Xu, J. Wang, Z. Yang, Y. Zhao, F. Chen, B. Liu, L. Liu, D. Chen, X. Jiao, Functional Electrospun Nanofibrous Hybrid Materials for Colorimetric Sensors: A Review, *ACS Omega* 9 (2024) 5157–5174. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c08318>.

- [70] D. Razzaghi, M. Babazadeh-Mamaqani, A. Babaie, F. Esmati, H. Roghani-Mamaqani, M. Rezaei, K. De Clerck, R. Hoogenboom, Chromic Electrospun Polymer Nanofibers: Preparation, Applications, and the Future, *ACS Appl Mater Interfaces* 17 (2025) 4247–4289. <https://doi.org/10.1021/acscami.4c17105>.
- [71] H. Maleki, K. Khoshnevisan, S.M. Sajjadi-Jazi, H. Baharifar, M. Doostan, N. Khoshnevisan, F. Sharifi, Nanofiber-based systems intended for diabetes, *J Nanobiotechnology* 19 (2021) 317. <https://doi.org/10.1186/s12951-021-01065-2>.
- [72] E. Sapountzi, M. Braiek, J.-F. Chateaux, N. Jaffrezic-Renault, F. Lagarde, Recent Advances in Electrospun Nanofiber Interfaces for Biosensing Devices, *Sensors* 17 (2017) 1887. <https://doi.org/10.3390/s17081887>.
- [73] L.A. Mercante, R. Schneider, M.H.M. Facure, R.S. Andre, K. Teodoro, D. Martins, F.L. Migliorini, D.S. Correa, ELETROFIAÇÃO: PARÂMETRO E CONFIGURAÇÕES DE SISTEMA, TIPOS DE FIBRAS E MÉTODOS DE MODIFICAÇÃO, in: *Eletrofiação e Nanofibras: Fundamentos e Aplicações*, Atena Editora, 2023: pp. 13–51. <https://doi.org/10.22533/at.ed.5282313122>.
- [74] L. Lou, O. Osemwegie, S.S. Ramkumar, Functional Nanofibers and Their Applications, *Ind Eng Chem Res* 59 (2020) 5439–5455. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b07066>.
- [75] P. Ekabutr, W. Klinkajon, P. Sangsanoh, O. Chailapakul, P. Niamlang, T. Khampieng, P. Supaphol, Electrospinning: a carbonized gold/graphene/PAN nanofiber for high performance biosensing, *Analytical Methods* 10 (2018) 874–883. <https://doi.org/10.1039/C7AY02880F>.
- [76] L.-H. Lou, X.-H. Qin, H. Zhang, Preparation and study of low-resistance polyacrylonitrile nano membranes for gas filtration, *Textile Research Journal* 87 (2017) 208–215. <https://doi.org/10.1177/0040517515627171>.
- [77] L. Lou, S. Subbiah, E. Smith, R.J. Kendall, S.S. Ramkumar, Functional PVA/VB2/TiO₂ Nanofiber Webs for Controlled Drug

- Delivery, *ACS Appl Bio Mater* 2 (2019) 5916–5929. <https://doi.org/10.1021/acsabm.9b00726>.
- [78] D.-G. Yu, L.-M. Zhu, K. White, C. Branford-White, Electrospun nanofiber-based drug delivery systems, *Health N Hav* 01 (2009) 67–75. <https://doi.org/10.4236/health.2009.12012>.
- [79] H. Golmohammadi, E. Morales-Narváez, T. Naghdi, A. Merkoçi, Nanocellulose in Sensing and Biosensing, *Chemistry of Materials* 29 (2017) 5426–5446. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01170>.
- [80] A.F. Jozala, L.C. de Lencastre-Novaes, A.M. Lopes, V. de Carvalho Santos-Ebinuma, P.G. Mazzola, A. Pessoa-Jr, D. Grotto, M. Gerenutti, M.V. Chaud, Bacterial nanocellulose production and application: a 10-year overview, *Appl Microbiol Biotechnol* 100 (2016) 2063–2072. <https://doi.org/10.1007/s00253-015-7243-4>.
- [81] P.E. Lokhande, P.P. Singh, D.-V.N. Vo, D. Kumar, K. Balasubramanian, A. Mubayi, A. Srivastava, A. Sharma, Bacterial nanocellulose: Green polymer materials for high performance energy storage applications, *J Environ Chem Eng* 10 (2022) 108176. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108176>.
- [82] A. Suleimenova, M.F. Frasco, F.A.G. Soares da Silva, M. Gama, E. Fortunato, M.G.F. Sales, Bacterial nanocellulose membrane as novel substrate for biomimetic structural color materials: Application to lysozyme sensing, *Biosens Bioelectron* X 13 (2023) 100310. <https://doi.org/10.1016/j.biosx.2023.100310>.
- [83] F. Zhang, R. Shen, N. Li, X. Yang, D. Lin, Nanocellulose: An amazing nanomaterial with diverse applications in food science, *Carbohydr Polym* 304 (2023) 120497. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120497>.
- [84] P. Parizadeh, F. Moeinpour, F.S. Mohseni-Shahri, Anthocyanin-induced color changes in bacterial cellulose nanofibers for the accurate and selective detection of Cu(II) in water samples, *Chemosphere* 326 (2023) 138459. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138459>.
- [85] R. Mangayil, S. Rajala, A. Pammo, E. Sarlin, J. Luo, V. Santala, M. Karp, S. Tuukkanen, Engineering and Characterization of Bacterial

- Nanocellulose Films as Low Cost and Flexible Sensor Material, *ACS Appl Mater Interfaces* 9 (2017) 19048–19056. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b04927>.
- [86] S. Abbasi-Moayed, H. Golmohammadi, M.R. Hormozi-Nezhad, A nanopaper-based artificial tongue: a ratiometric fluorescent sensor array on bacterial nanocellulose for chemical discrimination applications, *Nanoscale* 10 (2018) 2492–2502. <https://doi.org/10.1039/C7NR05801B>.
- [87] K. Onofre-Rentería, D.A. Cabrera-Munguía, L.E. Cobos-Puc, J.A. Claudio-Rizo, L. Morales-Oyervides, E. Oyervides-Muñoz, Xanthan Gum Production and Its Modifications to Obtain Novel Applications: A Review, *Polym Adv Technol* 35 (2024). <https://doi.org/10.1002/pat.70004>.
- [88] X. Wang, B.S. Hsiao, Electrospun nanofiber membranes, *Curr Opin Chem Eng* 12 (2016) 62–81. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2016.03.001>.
- [89] Y. Xing, J. Cheng, H. Li, D. Lin, Y. Wang, H. Wu, W. Pan, Electrospun Ceramic Nanofibers for Photocatalysis, *Nanomaterials* 11 (2021) 3221. <https://doi.org/10.3390/nano11123221>.
- [90] G. Bahrami, H. Ehzari, S. Mirzabeigy, B. Mohammadi, E. Arkan, Fabrication of a sensitive electrochemical sensor based on electrospun magnetic nanofibers for morphine analysis in biological samples, *Materials Science and Engineering: C* 106 (2020) 110183. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110183>.
- [91] L.A. Mercante, R.S. Andre, M.H.M. Facure, D.S. Correa, L.H.C. Mattoso, Recent progress in conductive electrospun materials for flexible electronics: Energy, sensing, and electromagnetic shielding applications, *Chemical Engineering Journal* 465 (2023) 142847. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142847>.
- [92] S. Jiang, Y. Chen, G. Duan, C. Mei, A. Greiner, S. Agarwal, Electrospun nanofiber reinforced composites: a review, *Polym Chem* 9 (2018) 2685–2720. <https://doi.org/10.1039/C8PY00378E>.
- [93] Z. Qamar, R.F. Gul, S.F. Gurmani, J. Akhtar, M. Atif, W. Khalid, Developing non-enzymatic approach for ultrasensitive detection of

- dopamine using electrospun Co₃O₄/SiO₂ nanofibers, *Ceram Int* 49 (2023) 20381–20387. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.166>.
- [94] S. T. M., A. Bin Arshad, P.T. Lin, J. Widakdo, M. H. K., H.F.M. Austria, C.-C. Hu, J.-Y. Lai, W.-S. Hung, A review of recent progress in polymeric electrospun nanofiber membranes in addressing safe water global issues, *RSC Adv* 11 (2021) 9638–9663. <https://doi.org/10.1039/D1RA00060H>.
- [95] B. Sahoo, P.K. Panda, S. Ramakrishna, Electrospinning of functional ceramic nanofibers, *Open Ceramics* 11 (2022) 100291. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2022.100291>.
- [96] J. Ji, Y. Zhang, B. Zou, L. Dong, A. Wang, X. Wu, H. Zhou, Z. Chen, Y. Zhang, Y. Liu, Rapid determination of glyphosate and glufosinate in human blood by probe electrospray ionization tandem mass spectrometry, *J Chromatogr A* 1722 (2024) 464846. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2024.464846>.
- [97] W. Yu, Q. Li, J. Ren, K. Feng, J. Gong, Z. Li, J. Zhang, X. Liu, Z. Xu, L. Yang, A sensor platform based on SERS detection/janus textile for sweat glucose and lactate analysis toward portable monitoring of wellness status, *Biosens Bioelectron* 263 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.bios.2024.116612>.
- [98] Q. Niu, R. Yuan, H. Zhan, J. Jin, X. Qiao, Janus Membrane-Based Wearable Dual-Channel SERS Sensor for Sweat Collection and Monitoring of Lactic Acid and pH Levels, *Anal Chem* (2025). <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.4c06534>.
- [99] W. Wang, S. Harimurti, D. Inoue, M.O.G. Nayeem, J. Wang, C. Okuda, D. Hashizume, S. Lee, K. Fukuda, T. Yokota, T. Someya, Janus Membrane-Based Wearable pH Sensor with Sweat Absorption, Gas Permeability, and Self-Adhesiveness, *ACS Appl Mater Interfaces* 16 (2024) 27065–27074. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c02189>.
- [100] J. Kalisz, A. Jelińska, F. Caroleo, E. Jaworska, E. Stelmach, C. Di Natale, K. Maksymiuk, R. Paolesse, A. Michalska, Fluoride selective nanostructural optodes – Introducing nanofibers based sensing

- analytical devices nFADs, *Sens Actuators B Chem* 441 (2025) 137945. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2025.137945>.
- [101] B. Magnusson, U. Örnemark, eds., *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, Second edition, 2014.
- [102] S. Balasubramanian, Determination of total chromium in tannery waste water by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, flame atomic absorption spectrometry and UV–visible spectrophotometric methods, *Talanta* 50 (1999) 457–467. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(99\)00135-6](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(99)00135-6).
- [103] T. Rattanawongwiboon, N. Khongbunya, K. Namvijit, P. Lertsarawut, S. Laksee, K. Hemvichian, J.F. Madrid, S. Ummartyotin, Eco-Friendly Dye Adsorbent from Poly(vinyl amine) Grafted Onto Bacterial Cellulose Sheet by Using Gamma Radiation-Induced Simultaneous Grafting and Base Hydrolysis, *J Polym Environ* 32 (2024) 3048–3060. <https://doi.org/10.1007/s10924-023-03140-1>.
- [104] K. Kupnik, M. Primožič, V. Kokol, Ž. Knez, M. Leitgeb, Antibacterial *Komagataeibacter hansenii* nanocellulose membranes with avocado seed bioactive compounds, *Cellulose* 31 (2024) 4305–4327. <https://doi.org/10.1007/s10570-024-05839-3>.
- [105] R.B. Sousa, A.C. Dametto, G.F. de Mesquita, P.H. Ricardo, J.V. Helaehil, S. Medina-Carrasco, J.A.O. Furtini, G.F. Caetano, H.S. Barud, E.C. Silva-Filho, Investigation of bacterial nanocellulose/calcium phosphates-based composite containing cerium for bone repair, *Colloids Surf B Biointerfaces* 248 (2025) 114476. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2024.114476>.
- [106] S.-S. Wang, Y.-H. Han, J.-L. Chen, D.-C. Zhang, X.-X. Shi, Y.-X. Ye, D.-L. Chen, M. Li, Insights into Bacterial Cellulose Biosynthesis from Different Carbon Sources and the Associated Biochemical Transformation Pathways in *Komagataeibacter* sp. W1, *Polymers (Basel)* 10 (2018) 963. <https://doi.org/10.3390/polym10090963>.
- [107] A. Singh, C.L. Gehlot, D.K. Singh, Synthesis, Characterization, and Applications of a New Chelating Resin Containing 4-2-(Thiazolylazo) Resorcinol (TAR), *Separation Science and Technology (Philadelphia)*

- 47 (2012) 2399–2407.
<https://doi.org/10.1080/01496395.2012.672513>.
- [108] F. Karipcin, B. Dede, S. Percin-Ozkorucuklu, E. Kabalcilar, Mn(II), Co(II) and Ni(II) complexes of 4-(2-thiazolylazo)resorcinol: Syntheses, characterization, catalase-like activity, thermal and electrochemical behaviour, *Dyes and Pigments* 84 (2010) 14–18. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2009.06.010>.
- [109] S. Liu, H. Lou, J. Luo, D. Albashir, Y. Shi, Q. Chen, A Novel In Situ Biosynthesized Bacterial Cellulose/MoS₂/TiO₂ Composite Film for Efficient Removal of Dyes and Pathogenic Bacteria from Industrial Wastewater under Sunlight Illumination, *ACS Appl Mater Interfaces* (2025). <https://doi.org/10.1021/acsami.4c21052>.
- [110] F. Karipcin, E. Kabalcilar, S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, Synthesized some 4-(2-thiazolylazo)resorcinol complexes: Characterization, thermal and optical properties, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 73 (2009) 174–180. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2009.02.012>.
- [111] S.C. Low, N.A. binti Azmi, C.S. Ong, J.K. Lim, Environmental monitoring of trace metal pollutants using cellulosic-paper incorporating color change of azo-chromophore, *Environmental Science and Pollution Research* 29 (2022) 71614–71631. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20706-z>.
- [112] A. Jo, G. Jang, H. Namgung, C. Kim, D. Kim, Y. Kim, J. Kim, T.S. Lee, Simultaneous detection and removal of radioisotopes with modified alginate beads containing an azo-based probe using RGB coordinates, *J Hazard Mater* 300 (2015) 227–234. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.06.051>.
- [113] A. Benvidi, F. Heidari, R. Tabaraki, M. Mazloun-Ardakani, Application of principal component–wavelet neural network in spectrophotometric determination of acidity constants of 4-(2-thiazolylazo)-resorcinol, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 78 (2011) 1380–1385. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.01.014>.
- [114] Y.M. Badiei, C. Traba, R. Rosales, A.L. Rojas, C. Amaya, M. Shahid, C. Vera-Rolong, J.J. Concepcion, Plasma-Initiated Graft

- Polymerization of Acrylic Acid onto Fluorine-Doped Tin Oxide as a Platform for Immobilization of Water-Oxidation Catalysts, *ACS Appl Mater Interfaces* 13 (2021) 14077–14090. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c19730>.
- [115] N. Ruecha, N. Soatthiyanon, C. Aumnate, Y. Boonyongmaneerat, N. Rodthongkum, Kenaf cellulose-based 3D printed device: a novel colorimetric sensor for Ni(II), *Cellulose* 27 (2020) 5211–5222. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03141-6>.
- [116] F. Li, Y. Hu, Z. Li, J. Liu, L. Guo, J. He, Three-dimensional microfluidic paper-based device for multiplexed colorimetric detection of six metal ions combined with use of a smartphone, *Anal Bioanal Chem* 411 (2019) 6497–6508. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-02032-5>.
- [117] B. Nie, S. Zhao, M. Deng, P. Yu, Y. Yang, W. Lei, L. Yin, Single-Layered Paper-Based Microfluidic Devices Made by Paint-Spraying Technique with Great Barrier Resistance for Colorimetric Assays, *J Braz Chem Soc* (2021). <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200213>.
- [118] X. Sun, B. Li, A. Qi, C. Tian, J. Han, Y. Shi, B. Lin, L. Chen, Improved assessment of accuracy and performance using a rotational paper-based device for multiplexed detection of heavy metals, *Talanta* 178 (2018) 426–431. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.09.059>.
- [119] P. Aryal, E. Brack, T. Alexander, C.S. Henry, Capillary Flow-Driven Microfluidics Combined with a Paper Device for Fast User-Friendly Detection of Heavy Metals in Water, *Anal Chem* 95 (2023) 5820–5827. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.3c00378>.
- [120] X. Xiong, J. Zhang, Z. Wang, C. Liu, W. Xiao, J. Han, Q. Shi, Simultaneous Multiplexed Detection of Protein and Metal Ions by a Colorimetric Microfluidic Paper-based Analytical Device, *Biochip J* 14 (2020) 429–437. <https://doi.org/10.1007/s13206-020-4407-9>.
- [121] A. Muhammed, A. Hussen, T. Kaneta, Trace nickel analysis in water samples via paper-based devices coupled with co-precipitation, *South African Journal of Chemistry* 77 (2023) 1–7. <https://doi.org/10.17159/0379-4350/2023/v77a01>.

- [122] P. Aryal, J. Boes, E. Brack, T. Alexander, C.S. Henry, Fill, Fold, Photo: Preconcentration and Multiplex Detection of Trace Level Heavy Metals in Water, *ACS Sens* 9 (2024) 5479–5488. <https://doi.org/10.1021/acssensors.4c01708>.
- [123] K. Alizadeh, B. Rezaei, E. Khazaeli, A new triazene-1-oxide derivative, immobilized on the triacetyl cellulose membrane as an optical Ni²⁺ sensor, *Sens Actuators B Chem* 193 (2014) 267–272. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.061>.
- [124] M.B. Thohir, R. Roto, S. Suherman, A Sol-gel Membrane Utilized Cellulose Paper Doped with α -furyl Dioxime for Colorimetric Determination of Nickel, *Bull Environ Contam Toxicol* 109 (2022) 1183–1189. <https://doi.org/10.1007/s00128-022-03622-3>.
- [125] J. Mettakoonpitak, D. Miller-Lionberg, T. Reilly, J. Volckens, C.S. Henry, Low-cost reusable sensor for cobalt and nickel detection in aerosols using adsorptive cathodic square-wave stripping voltammetry, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 805 (2017) 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.10.026>.
- [126] A.J. Fischmann, A.C. Warden, J. Black, L. Spiccia, Synthesis, Characterization, and Structures of Copper(II)–Thiosulfate Complexes Incorporating Tripodal Tetraamine Ligands, *Inorg Chem* 43 (2004) 6568–6578. <https://doi.org/10.1021/ic0492800>.
- [127] I. Povar, S. Ubaldini, T. Lupascu, O. Spinu, B. Pintilie, THE SOLUTION CHEMISTRY OF THE COPPER (II) - AMMONIA THIOSULFATE AQUEOUS SYSTEM, in: SIMI 2018, National Research and Development Institute for Industrial Ecology, 2018: pp. 161–169. <https://doi.org/10.21698/simi.2018.fp20>.
- [128] J.F. dos Santos, J. de Oliveira S. Silva, J.F. Macedo, J.C.S. Júnior, W.S. Almeida, E. Midori Sussuchi, Development of a selective graphene quantum dots based electrochemical sensor for the determination of estrone in different water matrices and synthetic urine, *Electroanalysis* 35 (2023). <https://doi.org/10.1002/elan.202200563>.
- [129] R.W. Pridmore, Complementary colors: A literature review, *Color Res Appl* 46 (2021) 482–488. <https://doi.org/10.1002/col.22576>.

- [130] Z.-J. Huang, H. Li, J.-Y. Luo, S. Li, F. Liu, Few-Shot Learning-Based, Long-Term Stable, Sensitive Chemosensor for On-Site Colorimetric Detection of Cr(VI), *Anal Chem* 95 (2023) 6156–6162. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.3c00604>.
- [131] R. Scaffaro, F.E. Gulino, F. Lopresti, Structure–property relationship and controlled drug release from multiphasic electrospun carvacrol-embedded polylactic acid/polyethylene glycol and polylactic acid/polyethylene oxide nanofiber mats, *Journal of Industrial Textiles* 49 (2020) 943–966. <https://doi.org/10.1177/1528083718801359>.
- [132] T. Yao, Q. Tu, X. Han, L. Zhang, D.-E. Wang, M. Li, S. Chen, J. Wang, SiO₂ nanoparticles and diphenylcarbazide doped polymethylmethacrylate electrospun fibrous film for Cd²⁺ colorimetric detection, *Anal. Methods* 6 (2014) 4102–4106. <https://doi.org/10.1039/C4AY00372A>.
- [133] J.E. Oliveira, L.H.C. Mattoso, W.J. Orts, E.S. Medeiros, Structural and Morphological Characterization of Micro and Nanofibers Produced by Electrospinning and Solution Blow Spinning: A Comparative Study, *Advances in Materials Science and Engineering* 2013 (2013) 1–14. <https://doi.org/10.1155/2013/409572>.
- [134] L. Szabó, K. Herman, N.E. Mircescu, I.S. Tódor, B.L. Simon, R.A. Boitor, N. Leopold, V. Chiş, Surface-enhanced Raman scattering and DFT investigation of 1,5-diphenylcarbazide and its metal complexes with Ca(II), Mn(II), Fe(III) and Cu(II), *J Mol Struct* 1073 (2014) 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.02.044>.
- [135] M. BOSE, Mechanism of the Reaction between Dichromate and Diphenylcarbazide, *Nature* 170 (1952) 213–213. <https://doi.org/10.1038/170213a0>.
- [136] S. Tiwari, M.K. Deb, B.K. Sen, Cloud point extraction and diffuse reflectance-Fourier transform infrared spectroscopic determination of chromium(VI): A probe to adulteration in food stuffs, *Food Chem* 221 (2017) 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.10.034>.
- [137] S. Muhammad-aree, S. Teepoo, On-site detection of heavy metals in wastewater using a single paper strip integrated with a smartphone,

- Anal Bioanal Chem 412 (2020) 1395–1405.
<https://doi.org/10.1007/s00216-019-02369-x>.
- [138] A. Sevastou, S.S. Tragoulias, D.P. Kalogianni, T.K. Christopoulos, Mix-and-read method for assessment of milk pasteurization using a smartphone or a common digital camera, *Anal Bioanal Chem* 412 (2020) 5663–5669. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-02786-3>.
- [139] S. Chumkong, W. Sapyen, A. Imyim, N. Bhawawet, Green colorimetric detection of Chromium(VI) using deep eutectic solvent coated nylon-based device, *Microchemical Journal* 212 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.113266>.
- [140] X. Jiang, C. Tang, Z. Zhao, Y. Liao, J. Zhao, J. Hu, H. Zhang, Q. Yu, P.-L. Tremblay, T. Zhang, Cationic Waste Cotton Fabric for the Adsorptive Colorimetric Detection of Chromium Ion Traces, *ACS Sustain Chem Eng* 11 (2023) 6610–6618. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c07687>.
- [141] V. Vaishampayan, O. Robita Chanu, B. Sivasamy, M. Ponnuchamy, V. Karthik, A. Pendharkar, L. Srinivas Thotakura, A. Prabhu, V. Dhananjeyan, A. Kapoor, Microfluidic paper-based device coupled with 3D printed imaging box for colorimetric detection in resource-limited settings, *HardwareX* 15 (2023) e00456. <https://doi.org/10.1016/j.ohx.2023.e00456>.
- [142] S. Wankar, U. Alset, R. Gumathannavar, N. K. N. Kumbhojkar, A. Kulkarni, Assessment of nano-functionalized cellulosic paper for selective estimation of Cr (VI) using diffuse reflectance spectroscopy, *Environmental Pollutants and Bioavailability* 35 (2023). <https://doi.org/10.1080/26395940.2023.2215944>.
- [143] W. Alahmad, P. Varanusupakul, T. Kaneta, P. Varanusupakul, Chromium speciation using paper-based analytical devices by direct determination and with electromembrane microextraction, *Anal Chim Acta* 1085 (2019) 98–106. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.08.002>.
- [144] Y. An, W. Wang, Q. Lv, Q. Zhang, X. Wang, A dual-readout paper-based analytical device for the simultaneous determination of hexavalent Cr and total Cr, *Microchimica Acta* 189 (2022) 445. <https://doi.org/10.1007/s00604-022-05532-x>.

- [145] W. Tan, Aruna, Z. Xu, L. Zhang, W. Shen, Trace analysis on chromium (VI) in water by pre-concentration using a superhydrophobic surface and rapid sensing using a chemical-responsive adhesive tape, *Talanta* 218 (2020) 121116. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121116>.
- [146] J. Tu, Y. Gan, T. Liang, H. Wan, P. Wang, A miniaturized electrochemical system for high sensitive determination of chromium(VI) by screen-printed carbon electrode with gold nanoparticles modification, *Sens Actuators B Chem* 272 (2018) 582–588. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.06.006>.
- [147] M. Li, Y. Tang, R. Zhao, T. Gao, L. Zhang, Rapid ultrasensitive detection of hexavalent chromium in soil and groundwater by a microProbing imaging platform, *J Hazard Mater* 433 (2022) 128809. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128809>.
- [148] S. Tiwari, M.K. Deb, B.K. Sen, Cloud point extraction and diffuse reflectance-Fourier transform infrared spectroscopic determination of chromium(VI): A probe to adulteration in food stuffs, *Food Chem* 221 (2017) 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.10.034>.
- [149] Y. Umar, Experimental (FT-IR, FT-Raman, and NMR) and DFT studies of the structures and spectral properties of diphenylcarbazone and diphenylthiocarbazone, *J Mol Struct* 1264 (2022) 133230. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133230>.
- [150] D. Koch, Y. Chen, P. Golub, S. Manzhos, Revisiting π backbonding: the influence of d orbitals on metal–CO bonds and ligand red shifts, *Physical Chemistry Chemical Physics* 21 (2019) 20814–20821. <https://doi.org/10.1039/C9CP04624K>.
- [151] T.L.C. Green, P.N. Nelson, M.A.W. Lawrence, Spectroscopic, optical sensing and RedOx behaviour of 1, 5-diphenylcarbazone, *J Mol Struct* 1195 (2019) 426–434. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.06.011>.
- [152] Y. Umar, Experimental (FT-IR, FT-Raman, and NMR) and DFT studies of the structures and spectral properties of diphenylcarbazone and diphenylthiocarbazone, *J Mol Struct* 1264 (2022) 133230. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133230>.

ANEXOS

Fabrication of a Paper-Based Microfluidic Device To Readily Determine Nitrite Ion Concentration by Simple Colorimetric Assay



Author: Bo Wang, Zhiqiang Lin, Min Wang
Publication: Journal of Chemical Education
Publisher: American Chemical Society
Date: Apr 1, 2015

Copyright © 2015, American Chemical Society

Quick Price Estimate

This service provides permission for reuse only. If you do not have a copy of the portion you are using, you may copy and paste the content and reuse according to the terms of your agreement. Please be advised that obtaining the content you license is a separate transaction not involving RightsLink.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

Note: Individual Scheme and Structure reuse is free of charge and does not require a license. If the scheme or structure is identified as a Figure in the article, permission is required.

The republishing of more than 400 words of text from ACS articles in a thesis/dissertation by a non-profit organization is denied.

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from {COMPLETE REFERENCE CITATION}. Copyright {YEAR} American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

I would like to... ?	<input type="text" value="reuse in a Thesis/Dissertator"/>	Number of Table/Figure/Microgra ?	<input type="text" value="1"/>
Requestor Type ?	<input type="text" value="Non-profit"/>	Format ?	<input type="text" value="Print and Electronic"/>
Portion ?	<input type="text" value="Table/Figure/Micrograph"/>	Select your currency	<input type="text" value="USD - \$"/>

Price: 0.00 USD

CONTINUE

To request permission for a type of use not listed, please contact [the publisher](#) directly.

ELSEVIER LICENSE
TERMS AND CONDITIONS

Jul 17, 2025

This Agreement between José Felipe dos Santos Universidade Federal da Bahia ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	6071381417281
License date	Jul 17, 2025
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	International Journal of Biological Macromolecules
Licensed Content Title	Microfibrillated cellulose-based colorimetric sensor strips for detecting total iron in water
Licensed Content Author	Jonatas de Oliveira S. Silva, Ana Vitória L. Capistrano, Kelcilene B.R. Teodoro, Daniel S. Correa, Rodolfo M.M. Santana, Luiza A. Mercante
Licensed Content Date	Apr 1, 2025
Licensed Content Volume	299
Licensed Content Issue	n/a
Licensed Content Pages	1
Start Page	140139
End Page	0

Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, including English rights
Number of languages	1
Title of new work	DISPOSITIVOS ANALÍTICOS COLORIMÉTRICOS BASEADOS EM NANOFIBRAS POLIMÉRICAS PARA SENSORIAMENTO DE CONTAMINANTES AMBIENTAIS
Institution name	Universidade Federal da Bahia
Expected presentation date	Aug 2025
Portions	Figure S2.
The Requesting Person / Organization to Appear on the License	José Felipe dos Santos Universidade Federal da Bahia
Specific Languages	Portuguese
Requestor Location	Mr. José Felipe Felipe Rua Monsenhor Ápio Silva, 178 Ap 417 Salvador, BA 40230107 Brazil
Order reference number	figura de jonatas

Publisher Tax ID

GB 494 6272 12

Total

0.00 USD

Terms and Conditions

INTRODUCTION

1. The publisher for this copyrighted material is Elsevier. By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the Billing and Payment terms and conditions established by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC"), at the time that you opened your RightsLink account and that are available at any time at <https://myaccount.copyright.com>).

GENERAL TERMS

2. Elsevier hereby grants you permission to reproduce the aforementioned material subject to the terms and conditions indicated.

3. Acknowledgement: If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source, permission must also be sought from that source. If such permission is not obtained then that material may not be included in your publication/copies. Suitable acknowledgement to the source must be made, either as a footnote or in a reference list at the end of your publication, as follows:

"Reprinted from Publication title, Vol /edition number, Author(s), Title of article / title of chapter, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier [OR APPLICABLE SOCIETY COPYRIGHT OWNER]." Also Lancet special credit - "Reprinted from The Lancet, Vol. number, Author(s), Title of article, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier."

4. Reproduction of this material is confined to the purpose and/or media for which permission is hereby given. The material may not be reproduced or used in any other way, including use in combination with an artificial intelligence tool (including to train an algorithm, test, process, analyse, generate output and/or develop any form of artificial intelligence tool), or to create any derivative work and/or service (including resulting from the use of artificial intelligence tools).

5. Altering/Modifying Material: Not Permitted. However figures and illustrations may be altered/adapted minimally to serve your work. Any other abbreviations, additions, deletions and/or any other alterations shall be made only with prior written authorization of Elsevier Ltd. (Please contact Elsevier's permissions helpdesk [here](#)). No modifications can be made to any Lancet figures/tables and they must be reproduced in full.

6. If the permission fee for the requested use of our material is waived in this instance, please be advised that your future requests for Elsevier materials may attract a fee.

7. Reservation of Rights: Publisher reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.

8. License Contingent Upon Payment: While you may exercise the rights licensed immediately upon issuance of the license at the end of the licensing process for the transaction, provided that you have disclosed complete and accurate details of your proposed use, no license is finally effective unless and until full payment is received from you (either by publisher or by CCC) as provided in CCC's Billing and Payment terms and conditions. If full payment is not received on a timely basis, then any license preliminarily granted shall be deemed automatically revoked and shall be void as if never granted. Further, in the event that you breach any of these terms and conditions or any of CCC's Billing and Payment terms and conditions, the license is automatically revoked and shall be void as if never granted. Use of materials as described in a revoked license, as well as any use of the materials beyond the scope of an unrevoked license, may constitute copyright infringement and publisher reserves the right to take any and all action to protect its copyright in the materials.

9. Warranties: Publisher makes no representations or warranties with respect to the licensed material.

10. Indemnity: You hereby indemnify and agree to hold harmless publisher and CCC, and their respective officers, directors, employees and agents, from and against any and all claims arising out of your use of the licensed material other than as specifically authorized pursuant to this license.

11. No Transfer of License: This license is personal to you and may not be sublicensed, assigned, or transferred by you to any other person without publisher's written permission.

12. No Amendment Except in Writing: This license may not be amended except in a writing signed by both parties (or, in the case of publisher, by CCC on publisher's behalf).

13. Objection to Contrary Terms: Publisher hereby objects to any terms contained in any purchase order, acknowledgment, check endorsement or other writing prepared by you, which terms are inconsistent with these terms and conditions or CCC's Billing and Payment terms and conditions. These terms and conditions, together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein), comprise the entire agreement between you and publisher (and CCC) concerning this licensing transaction. In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall control.

14. Revocation: Elsevier or Copyright Clearance Center may deny the permissions described in this License at their sole discretion, for any reason or no reason, with a full refund payable to you. Notice of such denial will be made using the contact information provided by you. Failure to receive such notice will not alter or invalidate the denial. In no event will Elsevier or Copyright Clearance Center be responsible or liable for any costs, expenses or damage incurred by you as a result of a denial of your permission request, other than a refund of the amount(s) paid by you to Elsevier and/or Copyright Clearance Center for denied permissions.

LIMITED LICENSE

The following terms and conditions apply only to specific license types:

15. **Translation:** This permission is granted for non-exclusive world **English** rights only unless your license was granted for translation rights. If you licensed translation rights you may only translate this content into the languages you

requested. A professional translator must perform all translations and reproduce the content word for word preserving the integrity of the article.

16. Posting licensed content on any Website: The following terms and conditions apply as follows: Licensing material from an Elsevier journal: All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image; A hyper-text must be included to the Homepage of the journal from which you are licensing at <http://www.sciencedirect.com/science/journal/xxxxx> or the Elsevier homepage for books at <http://www.elsevier.com>; Central Storage: This license does not include permission for a scanned version of the material to be stored in a central repository such as that provided by Heron/XanEdu.

Licensing material from an Elsevier book: A hyper-text link must be included to the Elsevier homepage at <http://www.elsevier.com> . All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image.

Posting licensed content on Electronic reserve: In addition to the above the following clauses are applicable: The web site must be password-protected and made available only to bona fide students registered on a relevant course. This permission is granted for 1 year only. You may obtain a new license for future website posting.

17. For journal authors: the following clauses are applicable in addition to the above:

Preprints:

A preprint is an author's own write-up of research results and analysis, it has not been peer-reviewed, nor has it had any other value added to it by a publisher (such as formatting, copyright, technical enhancement etc.).

Authors can share their preprints anywhere at any time. Preprints should not be added to or enhanced in any way in order to appear more like, or to substitute for, the final versions of articles however authors can update their preprints on arXiv or RePEc with their Accepted Author Manuscript (see below).

If accepted for publication, we encourage authors to link from the preprint to their formal publication via its DOI. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help users to find, access, cite and use the best available version. Please note that Cell Press, The Lancet and some society-owned have different preprint policies. Information on these policies is available on the journal homepage.

Accepted Author Manuscripts: An accepted author manuscript is the manuscript of an article that has been accepted for publication and which typically includes author-incorporated changes suggested during submission, peer review and editor-author communications.

Authors can share their accepted author manuscript:

- immediately
 - via their non-commercial person homepage or blog
 - by updating a preprint in arXiv or RePEc with the accepted manuscript
 - via their research institute or institutional repository for internal institutional uses or as part of an invitation-only research collaboration work-group

- directly by providing copies to their students or to research collaborators for their personal use
- for private scholarly sharing as part of an invitation-only work group on commercial sites with which Elsevier has an agreement
- After the embargo period
 - via non-commercial hosting platforms such as their institutional repository
 - via commercial sites with which Elsevier has an agreement

In all cases accepted manuscripts should:

- link to the formal publication via its DOI
- bear a CC-BY-NC-ND license - this is easy to do
- if aggregated with other manuscripts, for example in a repository or other site, be shared in alignment with our hosting policy not be added to or enhanced in any way to appear more like, or to substitute for, the published journal article.

Published journal article (JPA): A published journal article (PJA) is the definitive final record of published research that appears or will appear in the journal and embodies all value-adding publishing activities including peer review coordination, copy-editing, formatting, (if relevant) pagination and online enrichment.

Policies for sharing publishing journal articles differ for subscription and gold open access articles:

Subscription Articles: If you are an author, please share a link to your article rather than the full-text. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help your users to find, access, cite, and use the best available version.

Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

If you are affiliated with a library that subscribes to ScienceDirect you have additional private sharing rights for others' research accessed under that agreement. This includes use for classroom teaching and internal training at the institution (including use in course packs and courseware programs), and inclusion of the article for grant funding purposes.

Gold Open Access Articles: May be shared according to the author-selected end-user license and should contain a [CrossMark logo](#), the end user license, and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

Please refer to Elsevier's [posting_policy](#) for further information.

18. **For book authors** the following clauses are applicable in addition to the above: Authors are permitted to place a brief summary of their work online only. You are not allowed to download and post the published electronic version of your chapter, nor may you scan the printed edition to create an electronic version.

Posting to a repository: Authors are permitted to post a summary of their chapter only in their institution's repository.

19. **Thesis/Dissertation:** If your license is for use in a thesis/dissertation your thesis may be submitted to your institution in either print or electronic form. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. These requirements include permission for the Library and Archives of Canada to supply single copies, on demand, of the complete thesis and include permission

for Proquest/UMI to supply single copies, on demand, of the complete thesis. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

Elsevier Open Access Terms and Conditions

You can publish open access with Elsevier in hundreds of open access journals or in nearly 2000 established subscription journals that support open access publishing. Permitted third party re-use of these open access articles is defined by the author's choice of Creative Commons user license. See our [open access license policy](#) for more information.

Terms & Conditions applicable to all Open Access articles published with Elsevier:

Any reuse of the article must not represent the author as endorsing the adaptation of the article nor should the article be modified in such a way as to damage the author's honour or reputation. If any changes have been made, such changes must be clearly indicated.

The author(s) must be appropriately credited and we ask that you include the end user license and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source it is the responsibility of the user to ensure their reuse complies with the terms and conditions determined by the rights holder.

Additional Terms & Conditions applicable to each Creative Commons user license:

CC BY: The CC-BY license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article and to make commercial use of the Article (including reuse and/or resale of the Article by commercial entities), provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>.

CC BY NC SA: The CC BY-NC-SA license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article, provided this is not done for commercial purposes, and that the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. Further, any new works must be made available on the same conditions. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0>.

CC BY NC ND: The CC BY-NC-ND license allows users to copy and distribute the Article, provided this is not done for commercial purposes and further does not permit distribution of the Article if it is changed or edited in any way, and provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, and that the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the

license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0>. Any commercial reuse of Open Access articles published with a CC BY NC SA or CC BY NC ND license requires permission from Elsevier and will be subject to a fee.

Commercial reuse includes:

- Associating advertising with the full text of the Article
- Charging fees for document delivery or access
- Article aggregation
- Systematic distribution via e-mail lists or share buttons

Posting or linking by commercial companies for use by customers of those companies.

20. Other Conditions:

v1.10

Questions? customercare@copyright.com.

ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Jul 18, 2025

This Agreement between José Felipe dos Santos Universidade Federal da Bahia ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	6070770990832
License date	Jul 16, 2025
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Journal of Hazardous Materials
Licensed Content Title	Inkjet-printed paper-based colorimetric sensor coupled with smartphone for determination of mercury (Hg ²⁺)
Licensed Content Author	Monisha,Kamlesh Shrivastava,Tushar Kant,Sanyukta Patel,Rama Devi,Nohar Singh Dahariya,Shamsh Pervez,Manas Kanti Deb,Manish K. Rai,Joyce Rai
Licensed Content Date	Jul 15, 2021
Licensed Content Volume	414
Licensed Content Issue	n/a
Licensed Content Pages	1
Start Page	125440
End Page	0
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	2
Format	electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, including English rights
Number of translations	1
Title of new work	DISPOSITIVOS ANALÍTICOS COLORIMÉTRICOS BASEADOS EM NANOFIBRAS POLIMÉRICAS PARA SENSORIAMENTO DE CONTAMINANTES AMBIENTAIS
Institution name	Universidade Federal da Bahia
Expected presentation date	Aug 2025
Portions	Graphic abstract
The Requesting Person / Organization to Appear on the License	José Felipe dos Santos Universidade Federal da Bahia
Specific Languages	Portuguese
Requestor Location	Mr. José Felipe Felipe Rua Monsenhor Ápio Silva, 178 Ap 417 Salvador, BA 40230107 Brazil
Order reference number	Graphic abstract
Publisher Tax ID	GB 494 6272 12
Total	0.00 USD
Terms and Conditions	

INTRODUCTION

1. The publisher for this copyrighted material is Elsevier. By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the Billing and Payment terms and conditions established by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC"), at the time that you opened your RightsLink account and that are available at any time at <https://myaccount.copyright.com>).

GENERAL TERMS

2. Elsevier hereby grants you permission to reproduce the aforementioned material subject to the terms and conditions indicated.

3. Acknowledgement: If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source, permission must also be sought from that source. If such permission is not obtained then that material may not be included in your publication/copies. Suitable acknowledgement to the source must be made, either as a footnote or in a reference list at the end of your publication, as follows:

"Reprinted from Publication title, Vol /edition number, Author(s), Title of article / title of chapter, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier [OR APPLICABLE SOCIETY COPYRIGHT OWNER]." Also Lancet special credit - "Reprinted from The Lancet, Vol. number, Author(s), Title of article, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier."

4. Reproduction of this material is confined to the purpose and/or media for which permission is hereby given. The material may not be reproduced or used in any other way, including use in combination with an artificial intelligence tool (including to train an algorithm, test, process, analyse, generate output and/or develop any form of artificial intelligence tool), or to create any derivative work and/or service (including resulting from the use of artificial intelligence tools).

5. Altering/Modifying Material: Not Permitted. However figures and illustrations may be altered/adapted minimally to serve your work. Any other abbreviations, additions, deletions and/or any other alterations shall be made only with prior written authorization of Elsevier Ltd. (Please contact Elsevier's permissions helpdesk [here](#)). No modifications can be made to any Lancet figures/tables and they must be reproduced in full.

6. If the permission fee for the requested use of our material is waived in this instance, please be advised that your future requests for Elsevier materials may attract a fee.

7. Reservation of Rights: Publisher reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.

8. License Contingent Upon Payment: While you may exercise the rights licensed immediately upon issuance of the license at the end of the licensing process for the transaction, provided that you have disclosed complete and accurate details of your proposed use, no license is finally effective unless and until full payment is received from you (either by publisher or by CCC) as provided in CCC's Billing and Payment terms and conditions. If full payment is not received on a timely basis, then any license preliminarily granted shall be deemed automatically revoked and shall be void as if never granted. Further, in the event that you breach any of these terms and conditions or any of CCC's Billing and Payment terms and conditions, the license is automatically revoked and shall be void as if never granted. Use of materials as described in a revoked license, as well as any use of the materials beyond the scope of an unrevoked license, may constitute copyright infringement and publisher reserves the right to take any and all action to protect its copyright in the materials.

9. Warranties: Publisher makes no representations or warranties with respect to the licensed material.

10. Indemnity: You hereby indemnify and agree to hold harmless publisher and CCC, and their respective officers, directors, employees and agents, from and against any and all claims arising out of your use of the licensed material other than as specifically authorized pursuant to this license.

11. No Transfer of License: This license is personal to you and may not be sublicensed, assigned, or transferred by you to any other person without publisher's written permission.

12. No Amendment Except in Writing: This license may not be amended except in a writing signed by both parties (or, in the case of publisher, by CCC on publisher's behalf).

13. Objection to Contrary Terms: Publisher hereby objects to any terms contained in any purchase order, acknowledgment, check endorsement or other writing prepared by you, which terms are inconsistent with these terms and conditions or CCC's Billing and Payment terms and conditions. These terms and conditions, together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein), comprise the entire agreement between you and publisher (and CCC) concerning this licensing transaction. In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall control.

14. Revocation: Elsevier or Copyright Clearance Center may deny the permissions described in this License at their sole discretion, for any reason or no reason, with a full refund payable to you. Notice of such denial will be made using the contact information provided by you. Failure to receive such notice will not alter or invalidate the denial. In no event will Elsevier or Copyright Clearance Center be responsible or liable for any costs, expenses or damage incurred by you as a result of a denial of your permission request, other than a refund of the amount(s) paid by you to Elsevier and/or Copyright Clearance Center for denied permissions.

LIMITED LICENSE

The following terms and conditions apply only to specific license types:

15. **Translation:** This permission is granted for non-exclusive world **English** rights only unless your license was granted for translation rights. If you licensed translation rights you may only translate this content into the languages you requested. A professional translator must perform all translations and reproduce the content word for word preserving the integrity of the article.

16. **Posting licensed content on any Website:** The following terms and conditions apply as follows: Licensing material from an Elsevier journal: All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image; A hyper-text must be included to the Homepage of the journal from which you are licensing at

<http://www.sciencedirect.com/science/journal/xxxxx> or the Elsevier homepage for books at <http://www.elsevier.com>; Central Storage: This license does not include permission for a scanned version of the material to be stored in a central repository such as that provided by Heron/XanEdu.

Licensing material from an Elsevier book: A hyper-text link must be included to the Elsevier homepage at <http://www.elsevier.com> . All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image.

Posting licensed content on Electronic reserve: In addition to the above the following clauses are applicable: The web site must be password-protected and made available only to bona fide students registered on a relevant course. This permission is granted for 1 year only. You may obtain a new license for future website posting.

17. **For journal authors:** the following clauses are applicable in addition to the above:

Preprints:

A preprint is an author's own write-up of research results and analysis, it has not been peer-reviewed, nor has it had any other value added to it by a publisher (such as formatting, copyright, technical enhancement etc.).

Authors can share their preprints anywhere at any time. Preprints should not be added to or enhanced in any way in order to appear more like, or to substitute for, the final versions of articles however authors can update their preprints on arXiv or RePEc with their Accepted Author Manuscript (see below).

If accepted for publication, we encourage authors to link from the preprint to their formal publication via its DOI. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help users to find, access, cite and use the best available version. Please note that Cell Press, The Lancet and some society-owned have different preprint policies. Information on these policies is available on the journal homepage.

Accepted Author Manuscripts: An accepted author manuscript is the manuscript of an article that has been accepted for publication and which typically includes author-incorporated changes suggested during submission, peer review and editor-author communications.

Authors can share their accepted author manuscript:

- immediately
 - via their non-commercial person homepage or blog
 - by updating a preprint in arXiv or RePEc with the accepted manuscript
 - via their research institute or institutional repository for internal institutional uses or as part of an invitation-only research collaboration work-group
 - directly by providing copies to their students or to research collaborators for their personal use
 - for private scholarly sharing as part of an invitation-only work group on commercial sites with which Elsevier has an agreement
- After the embargo period
 - via non-commercial hosting platforms such as their institutional repository
 - via commercial sites with which Elsevier has an agreement

In all cases accepted manuscripts should:

- link to the formal publication via its DOI
- bear a CC-BY-NC-ND license - this is easy to do
- if aggregated with other manuscripts, for example in a repository or other site, be shared in alignment with our hosting policy not be added to or enhanced in any way to appear more like, or to substitute for, the published journal article.

Published journal article (JPA): A published journal article (PJA) is the definitive final record of published research that appears or will appear in the journal and embodies all value-adding publishing activities including peer review co-ordination, copy-editing, formatting, (if relevant) pagination and online enrichment.

Policies for sharing publishing journal articles differ for subscription and gold open access articles:

Subscription Articles: If you are an author, please share a link to your article rather than the full-text. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help your users to find, access, cite, and use the best available version.

Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

If you are affiliated with a library that subscribes to ScienceDirect you have additional private sharing rights for others' research accessed under that agreement. This includes use for classroom teaching and internal training at the institution (including use in course packs and courseware programs), and inclusion of the article for grant funding purposes.

Gold Open Access Articles: May be shared according to the author-selected end-user license and should contain a [CrossMark logo](#), the end user license, and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

Please refer to Elsevier's [posting policy](#) for further information.

18. **For book authors** the following clauses are applicable in addition to the above: Authors are permitted to place a brief summary of their work online only. You are not allowed to download and post the published electronic version of your chapter, nor may you scan the printed edition to create an electronic version. **Posting to a repository:** Authors are permitted to post a summary of their chapter only in their institution's repository.

19. **Thesis/Dissertation:** If your license is for use in a thesis/dissertation your thesis may be submitted to your institution in either print or electronic form. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. These

requirements include permission for the Library and Archives of Canada to supply single copies, on demand, of the complete thesis and include permission for Proquest/UMI to supply single copies, on demand, of the complete thesis. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

Elsevier Open Access Terms and Conditions

You can publish open access with Elsevier in hundreds of open access journals or in nearly 2000 established subscription journals that support open access publishing. Permitted third party re-use of these open access articles is defined by the author's choice of Creative Commons user license. See our [open access license policy](#) for more information.

Terms & Conditions applicable to all Open Access articles published with Elsevier:

Any reuse of the article must not represent the author as endorsing the adaptation of the article nor should the article be modified in such a way as to damage the author's honour or reputation. If any changes have been made, such changes must be clearly indicated.

The author(s) must be appropriately credited and we ask that you include the end user license and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source it is the responsibility of the user to ensure their reuse complies with the terms and conditions determined by the rights holder.

Additional Terms & Conditions applicable to each Creative Commons user license:

CC BY: The CC-BY license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article and to make commercial use of the Article (including reuse and/or resale of the Article by commercial entities), provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>.

CC BY NC SA: The CC BY-NC-SA license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article, provided this is not done for commercial purposes, and that the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. Further, any new works must be made available on the same conditions. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0>.

CC BY NC ND: The CC BY-NC-ND license allows users to copy and distribute the Article, provided this is not done for commercial purposes and further does not permit distribution of the Article if it is changed or edited in any way, and provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, and that the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0>. Any commercial reuse of Open Access articles published with a CC BY NC SA or CC BY NC ND license requires permission from Elsevier and will be subject to a fee.

Commercial reuse includes:

- Associating advertising with the full text of the Article
- Charging fees for document delivery or access
- Article aggregation
- Systematic distribution via e-mail lists or share buttons

Posting or linking by commercial companies for use by customers of those companies.

20. Other Conditions:

v1.10

Questions? E-mail us at customercare@copyright.com.
