

FILMES POLIMÉRICOS COMO SENSOR DE METAIS USANDO DERIVADOS DE ESPIROPIRANOS

Ivy Sinni e Silva¹ (IC), Frederico Barros de Sousa (PQ)¹

¹Universidade Federal de Itajubá

Palavras-chave: Espiropiranos. Filme. Metais. PVA.

Introdução

Os espiropiranos constituem uma classe de compostos orgânicos heterocíclicos caracterizados pela presença de um sistema espiroconjugado, que permite a interconversão reversível entre uma forma fechada (incolor) e uma forma aberta (colorida) em resposta a estímulos externos, como radiação UV, variação de pH, polaridade do meio e presença de íons metálicos (KLAJN, 2014; MINKIN, 2004). Essa característica os torna especialmente atrativos para aplicações em dispositivos fotocromicos, armazenamento óptico de dados, sistemas de liberação controlada e, particularmente, sensores químicos (RAYMO; GIORDANI, 2002).

Em meio sólido ou em matrizes poliméricas, os espiropiranos podem apresentar estabilidade térmica e mecânica superiores, além de permitir manuseio mais fácil em comparação com sistemas puramente em solução. O álcool polivinílico (PVA), por sua vez, é um polímero sintético hidrofílico, transparente e mecanicamente resistente, amplamente utilizado como matriz para imobilização de moléculas funcionais devido à sua boa compatibilidade e processabilidade (PEPPAS; MERRILL, 1976).

O interesse no desenvolvimento de sensores ópticos para íons metálicos, como zinco (Zn^{2+}) e cálcio (Ca^{2+}), está associado à relevância biológica e ambiental desses elementos. O zinco é um micronutriente essencial, atuando como cofator enzimático e regulador de processos metabólicos, mas seu excesso pode gerar toxicidade. Já o cálcio desempenha papel fundamental na sinalização celular, contração muscular e manutenção de estruturas ósseas, sendo igualmente importante monitorar seus níveis em sistemas biológicos e ambientais (YIN; HU; YOON, 2015).

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo incorporar nove derivados (Figura 1) de espiropiranos em filmes de PVA, avaliando a capacidade desses materiais em atuar como sensores ópticos para Zn^{2+} e Ca^{2+} . A proposta visou investigar não apenas a viabilidade analítica desses sistemas, mas também a aplicabilidade da metodologia de produção de filmes para

estudos futuros com outros metais e modificações estruturais. A relevância do estudo está na busca por sensores de baixo custo, estáveis e de fácil aplicação, que possam ser utilizados em análise ambiental e biomédica.

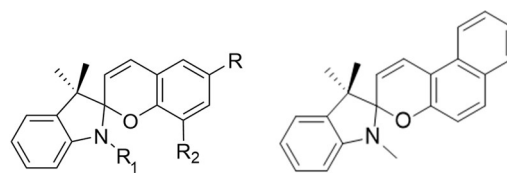


Figura 1: Estrutura geral dos derivados de espiropirano a) SPCOOH: R = NO₂, R₁ = (CH₂)₂COOH, R₂ = H; SPOCH₃: R = NO₂, R₁ = (CH₂)₂COOH, R₂: OCH₃; SPOCH₃M: R = NO₂, R₁ = CH₃, R₂ = OCH₃; SOH: R = H, R₁ = (CH₂)₃SO₃, R₂ = H; SON: R = NO₂, R₁ = (CH₂)₃SO₃, R₂ = H; SPSO: R = NO₂, R₁ = (CH₂)₃SO₃, R₂ = H; SPOH: R = NO₂, R₁ = (CH₂)₂OH, R₂ = H; SPNC₂: R = N(CH₂)₂(CH₃)₂, R₁ = (CH₂)₂COOH, R₂ = H. b) SNAP.

Metodologia

Os filmes poliméricos foram preparados utilizando álcool polivinílico (PVA, 98% hidrolisado), etanol e água como matriz polimérica, com a incorporação de nove derivados de espiropiranos (SPCOOH, SPOCH₃, SPOCH₃M, SON, SOH, SPOH, SPSO, SNAP e SPNC₂) e dos metais zinco e cálcio. Para cada preparação, 0,45 g de PVA foram solubilizados em 3 mL de água destilada e 3 mL de etanol, sob agitação constante e aquecimento a 80 °C por aproximadamente 1 h, até completa dissolução do polímero. Após o resfriamento da solução à temperatura ambiente, foram adicionados 50 mg do derivado de espiropirano e 30 mg do sal metálico (Zn^{2+} ou Ca^{2+}), mantendo-se a mistura sob agitação por 10 min. A solução resultante foi então transferida para uma seringa onde foi inserido um microfiltro na ponta, de modo que a filtragem ocorreu diretamente sobre placas de Petri. As amostras foram mantidas em estufa, sem aplicação de vácuo ou temperatura adicional, até completa evaporação do solvente, processo que demandou de dois a três dias. Os filmes formados foram posteriormente submetidos às análises UV-Vis, sendo feita uma comparação do filme com e sem os metais.

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”**Resultados e discussão**

Durante a etapa inicial do trabalho, buscou-se otimizar a formulação dos filmes de PVA contendo espiropiranos. Para isso, foram realizados ensaios preliminares com três derivados representativos (SPCOOH, SPOCH₃ e SPOCH₃M). A princípio, utilizou-se uma solução polimérica preparada com apenas 20% de etanol e 80% de água, conforme reportado em trabalhos anteriores. Entretanto, observou-se que nessas condições o PVA não se solubilizava completamente, mesmo sob aquecimento prolongado, o que dificultava a formação homogênea dos filmes.

Diante desse resultado, diferentes proporções de solventes foram testadas até se atingir a condição ideal de dissolução. A proporção de 50% de água e 50% de etanol mostrou-se mais eficiente, permitindo completa solubilização do PVA em aproximadamente 1 h de aquecimento a 80 °C. Essa modificação metodológica foi determinante para garantir a obtenção de soluções poliméricas homogêneas, facilitando a incorporação dos derivados de espiropiranos e resultando em filmes transparentes e mecanicamente estáveis.

Na sequência, foram avaliadas diferentes quantidades de espiropiranos a serem incorporadas à matriz de PVA. Inicialmente, testaram-se massas de aproximadamente 20 a 30 mg de cada derivado, porém observou-se que nessas condições os filmes obtidos apresentavam coloração muito fraca e, em alguns casos, baixa homogeneidade, dificultando a análise visual e espectral. Aumentando-se a concentração dos espiropiranos para 50 mg, foi possível obter filmes com intensidade de cor mais pronunciada, homogêneos e estáveis, o que facilitou a posterior investigação de suas propriedades ópticas.

A Figura 2 apresenta os filmes produzidos com os nove derivados de espiropiranos (SPCOOH, SPOCH₃, SPOCH₃M, SON, SOH, SPOH, SPSO, SNAP e SPNC₂), evidenciando a boa formação das matrizes poliméricas após a otimização das condições experimentais.



Figura 2 – Filmes de PVA contendo os nove derivados de espiropiranos (na ordem: SPNC₂, SPOH, SPOCH₃, SPOCH₃M, SON, SPSO, SOH, SNAP, sendo primeiro o filme com PVA e o espiro, em seguida o filme com zinco e, por último, cálcio) obtidos após otimização

da metodologia a) Filmes na luz branca b) Filmes na luz ultravioleta.

Nos espectros UV-Vis apresentados (Figuras 3–11), observa-se o comportamento típico dos espiropiranos em matriz polimérica. Para os nove derivados analisados, a exposição à radiação UV promoveu o surgimento de uma banda de absorção na região do visível, associada à formação da espécie merocianina. Esse resultado confirma que o caráter fotocromico foi preservado mesmo após a incorporação dos compostos na matriz de PVA (KLAJN, 2014; MINKIN, 2004).

A introdução dos íons metálicos Zn²⁺ e Ca²⁺ promoveu alterações tanto na intensidade quanto na posição das bandas de absorção, sugerindo processos de interação específicos entre os derivados e os metais. Para alguns derivados, as mudanças espectrais foram mais pronunciadas, com deslocamentos acompanhados de aumento ou diminuição de intensidade, indicando possível estabilização da forma merocianina pela coordenação com os cátions (YIN; HU; YOON, 2015). Em contrapartida, outros derivados apresentaram respostas mais discretas, com variações limitadas de intensidade, o que pode estar relacionado a diferenças estruturais que moduladas pelos grupos funcionais responsáveis pela complexação (FERRARI et al., 2019).

A comparação entre os filmes contendo Zn²⁺ e Ca²⁺ também revelou comportamentos distintos. De modo geral, o zinco induziu modificações espectrais mais evidentes que o cálcio, o que pode ser associado à maior afinidade de Zn²⁺ por heteroátomos doadores, como oxigênio e nitrogênio, presentes nos substituintes dos espiropiranos (PÉREZ-TEJEDA et al., 2011). Esse resultado sugere que, embora todos os filmes preservem o efeito fotocromico característico, apenas parte deles apresenta resposta diferencial suficientemente clara para aplicação prática como sensor óptico. Portanto, os dados indicam que a sensibilidade e seletividade desses sistemas dependem fortemente da estrutura do derivado empregado, sendo possível obter novos sensores a partir da análise comparativa dos espectros obtidos.

Embora não haja uma correlação direta entre os grupos funcionais dos derivados de espiropiranos, os derivados SON e SOH mostraram grandes diferenças entre suas propriedades de emissão com ou sem os íons metálicos em suas matrizes poliméricas.

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

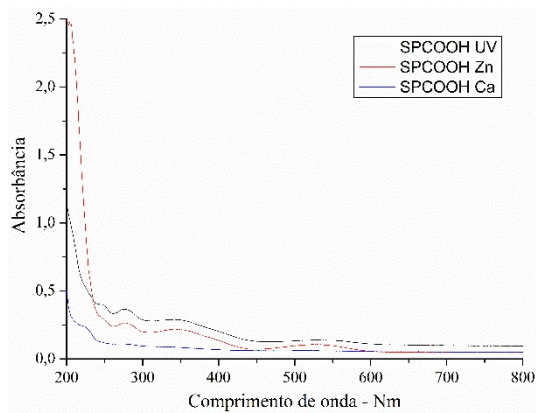


Figura 3 – Espectro UV-Vis do filme de PVA contendo SPCOOH sob diferentes condições (luz UV, Ca²⁺ e Zn²⁺).

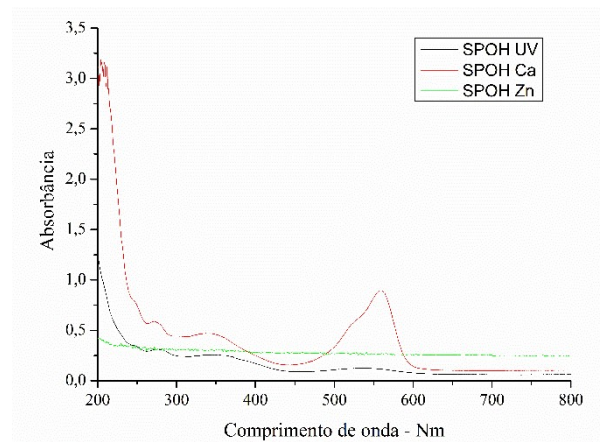


Figura 6 – Espectro UV-Vis do filme de PVA contendo SPOH sob diferentes condições (luz UV, Ca²⁺ e Zn²⁺).

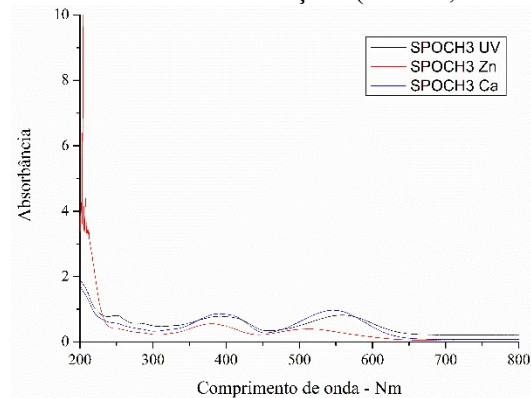


Figura 4 – Espectro UV-Vis do filme de PVA contendo SPOCH₃ sob diferentes condições (luz UV, Ca²⁺ e Zn²⁺).

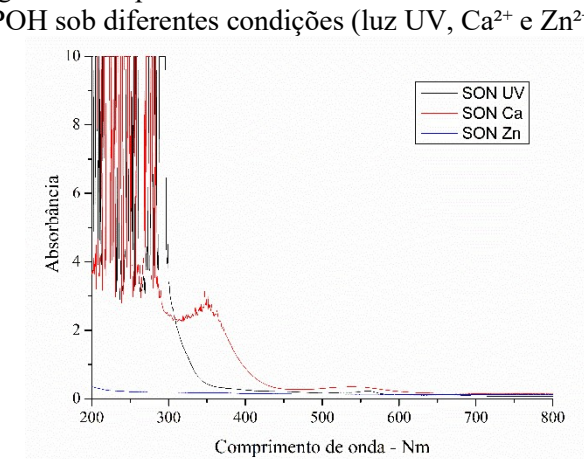


Figura 7 – Espectro UV-Vis do filme de PVA contendo SON sob diferentes condições (luz UV, Ca²⁺ e Zn²⁺).

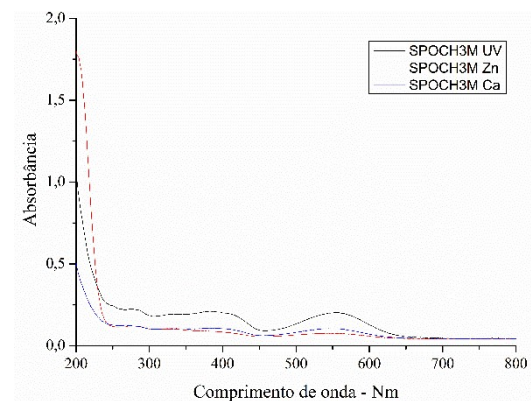


Figura 5 – Espectro UV-Vis do filme de PVA contendo SPOCH₃M sob diferentes condições (luz UV, Ca²⁺ e Zn²⁺).

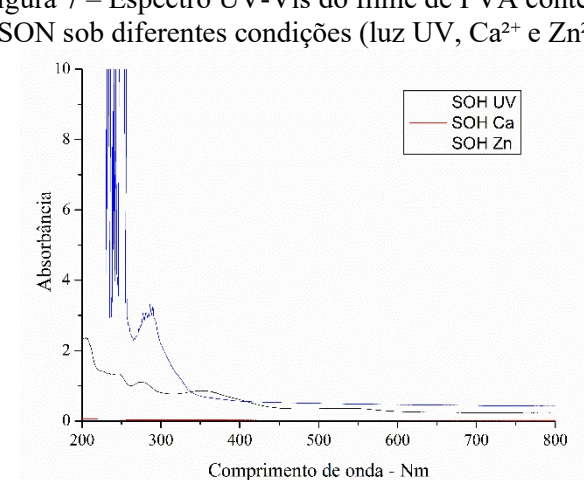


Figura 8 – Espectro UV-Vis do filme de PVA contendo SOH sob diferentes condições (luz UV, Ca²⁺ e Zn²⁺).

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

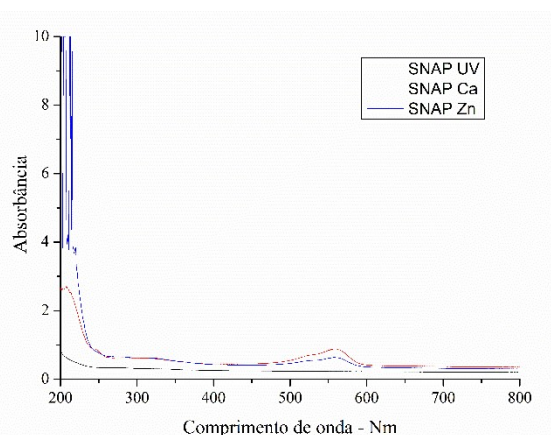


Figura 9 – Espectro UV-Vis do filme de PVA contendo SNAP sob diferentes condições (luz UV, Ca²⁺ e Zn²⁺).

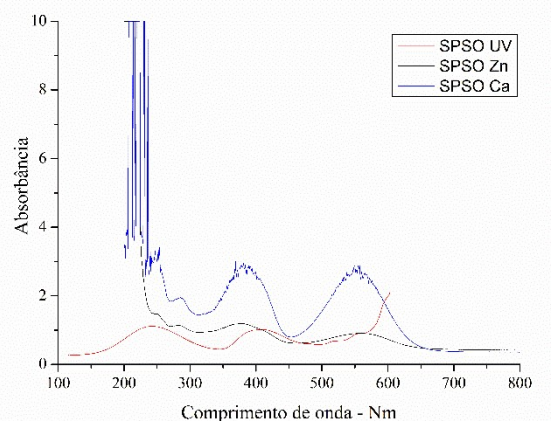


Figura 10 – Espectro UV-Vis do filme de PVA contendo SPSO sob diferentes condições (luz UV, Ca²⁺ e Zn²⁺).

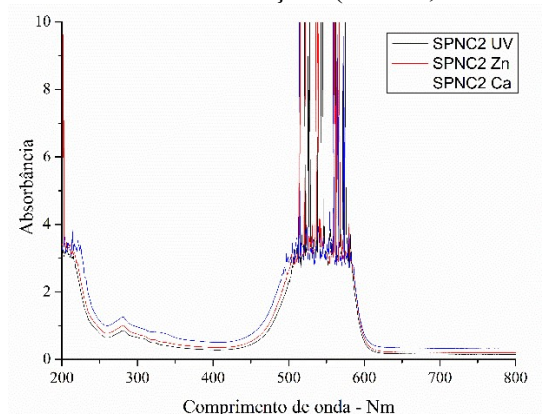


Figura 11 – Espectro UV-Vis do filme de PVA contendo SPNC2 sob diferentes condições (luz UV, Ca²⁺ e Zn²⁺).

Conclusões

Os resultados demonstram que os filmes de PVA contendo derivados de espiropiranos preservam o comportamento fotocromático típico desses compostos e exibem alterações espectrais na presença de Zn²⁺ e Ca²⁺. Embora nem todos os derivados tenham mostrado

respostas intensas, alguns apresentaram modificações significativas de absorção, sugerindo interação efetiva entre a forma merocianina e os íons metálicos. Essas análises indicam que a escolha adequada do substituinte nos espiropiranos pode direcionar seletividade e intensidade de resposta, tornando os filmes candidatos promissores para o desenvolvimento de sensores ópticos específicos. Estudos futuros devem explorar modificações estruturais direcionadas e outros metais de interesse ambiental e biomédico, visando ampliar a aplicabilidade desses materiais.

Agradecimentos

Este estudo foi conduzido com o suporte do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC). A autora expressa sua gratidão ao CNPq, Fapemig, ao Laboratório de Sistemas Poliméricos e Supramoleculares da Universidade Federal de Itajubá.

Referências

- DÜRR, H.; BOUAS-LAURENT, H. *Photochromism: molecules and systems*. Amsterdam: Elsevier, 2003.
- FERRARI, M.; ROSSI, E.; RIGHINI, M. *Photochromic behavior of spiropyrans in polymeric environments*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 382, p. 111937, 2019.
- KLAJN, R. Spiropyran-based dynamic materials. *Chemical Society Reviews*, v. 43, p. 148-184, 2014.
- KLAR, T. A.; KLAR, M. Photochromism of spiropyrans in polymer matrices. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 123, p. 197-201, 1999.
- MINKIN, V. I. Photo-, thermo-, solvato-, and electrochromic spiroheterocyclic compounds. *Chemical Reviews*, v. 104, n. 5, p. 2751-2776, 2004.
- PEPPAS, N. A.; MERRILL, E. W. Poly(vinyl alcohol) hydrogels: reinforcement of radiation-crosslinked networks by crystallization. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, v. 14, n. 2, p. 441-457, 1976.
- PÉREZ-TEJEDA, P.; SERRANO-ANDRÉS, L.; CANUTO, S. *Metal ion interactions with photochromic spiropyrans: a spectroscopic and theoretical study*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, n. 3, p. 1115-1123, 2011.
- RAYMO, F. M.; GIORDANI, S. Signal processing at the molecular level. *Journal of the American Chemical Society*, v. 124, n. 8, p. 2002-2003, 2002.
- YIN, J.; HU, Y.; YOON, J. *Fluorescent probes and bioimaging: alkali and alkaline earth metal ions*. *Chem. Soc. Rev.*, v. 44, n. 14, p. 4619-4644, 2015.