

OBTENÇÃO DE FIBRAS POLIMÉRICAS FUNCIONALIZADAS COM ESPIROPIRANOS PARA APLICAÇÃO COMO SENSOR DE VAPORES ORGÂNICOS

Daniel D. S. de Sá¹ (IC), Frederico B. de Sousa (PQ)¹¹Laboratório de Sistema Poliméricos e Supramoleculares, Instituto de Física e Química, Universidade Federal de Itajubá.**Palavras-chave:** Eletrofiliação. Espiropirano. Sensores. Solvatocromismo.**Introdução**

Como um dos métodos de tratamento de sistemas poliméricos, a técnica da eletrofiliação é capaz de produzir fibras com diâmetros que podem chegar a nanômetros a partir da aplicação de altas tensões em soluções poliméricas bombeadas a fluxo constante (HUANG et al., 2003). As fibras produzidas por meio dessa técnica apresentam flexibilidade, propriedades mecânicas elevadas e alta área de contato superficial (COSTA et al., 2012), possibilitando uma maior interação com espécies em vapor, por exemplo. Ademais, demonstram uma abrangência em suas aplicações pela possibilidade de funcionalização da superfície da fibra com espécies com características únicas, como as espiropiranos.

As espiropiranos referem-se a uma classe de compostos orgânicos que existem em duas formas moleculares estáveis, sua forma incolor e de anel fechado espiro (SP) e seu isômero de anel aberto, polar e colorido merocianina (MC), que podem ser convertidas reversivelmente uma à outra por meio de diferentes estímulos externos (KLAJN, 2014). Concedendo propriedades como fotocromismo e solvatocromismo a um material em que ela está inserida.

Caracterizando-se como a alteração da banda de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) de uma espécie química proporcionada pela diferença na polaridade do seu solvente, o solvatocromismo está entre as mais populares propriedades para materiais com base em espiropiranos (TIAN, 2014).

Nesse âmbito, foi proposto uma pesquisa para estudar as propriedades de hidrofiliabilidade e solvatocromismo de fibras poliméricas de policloreto de vinil (PVC) funcionalizadas com as espiropiranos SPCOOH, SPOH e SPOCH₃, e testar sua aplicação como sensores de vapores de tetrahidrofurano (THF), acetonitrila (ACN), acetona e etanol (EtOH). Estudou-se também o efeito que a adição de polimetilmetacrilato (PMMA), policaprolactona (PCL) e poliestireno (PS) causa na hidrofiliabilidade de fibras feitas a partir de blendas poliméricas com o PVC. Para isso, obteve-se as fibras por eletrofiliação, caracterizando-as por meio de técnicas de espectroscopia vibracional no infravermelho (IV) e microscopia ótica. O

estudo de hidrofiliabilidade foi realizado a partir de medidas de ângulo de contato, e as propriedades solvatocromicas das espiropiranos em solução foram analisadas por meio de espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis.

Metodologia

A obtenção de todas as fibras foram realizadas solubilizando os materiais de partida em 6 mL da mistura de N,N-dimetilformamida (DMF)/(THF) na proporção 1:1 e bombeando-os pelo equipamento de eletrofiliação, composto por uma bomba de infusão (Harvard Apparatus PHD 2000 Infusion) e um gerador de voltagem (Gamma High Voltage). As soluções foram preparadas a 25% (m/v) de PVC e 5% (m_n/m_{PVC}) caso houvesse a adição de outros compostos, onde n pode ser um dos polímeros diferentes a ser adicionado na blenda ou alguma das espiropiranos. Depois de totalmente solubilizados no mixer modelo IKA MS 3 digital, prosseguiu-se com a eletrofiliação das soluções. Os parâmetros utilizados no sistema de eletrofiliação encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros do sistema de eletrofiliação para obtenção das fibras.

Fibra	Fluxo (mL/h)	Tensão (kV)	Distância (cm)
PVC (a)	1,5	15	18
PVC/PCL	2,0	12	20
PVC/PMMA	1,5	12	24
PVC/PS	1,8	12	15
PVC/SPCOOH	1,5	15	18
PVC/SPOH	1,5	12	18
PVC/SPOCH ₃	1,5	15	18

Espectros vibracionais na região do IV foram obtidos para todas as fibras utilizando o equipamento espectrofotômetro com transformada de Fourier Perkin Elmer – Spectrum 100, acoplado com o acessório de reflectância total atenuada (região de 4000-650 cm⁻¹; resolução de 4 cm⁻¹, 32 leituras).

A morfologia da fibra foi analisada por meio do microscópio ótico Leica, modelo Leica DMLS, com a câmera AxioCam 105 Color da marca Zeiss. A partir das

imagens obtidas, foi medido o diâmetro em 10 regiões da fibra e calculado seus diâmetros médios.

As medidas do ângulo de contato foram realizadas no aparelho Krüss GmbH Germany, modelo FM40MK2 Easy Drop, em que foram adicionados gotas de água ultrapura tipo 1 (5 μ L) em 10 regiões diferentes e calculado a média e o desvio padrão das medidas.

As propriedades de absorção eletrônica das espiropiranos foram estudadas em solução de THF, ACN, acetona e EtOH por meio do espectrofotômetro Varian do modelo Cary 50 Scan com uma resolução de 1,5 nm e varredura na faixa de 200 a 800 nm, utilizando cubetas de quartzo com capacidade de 1,0 mL e caminho ótico de 10 mm para inserir as amostras.

Realizou-se os testes de sensoriamento das fibras utilizando uma bomba de vácuo para bombear cada um dos solventes contra uma região da fibra em sua forma MC, observando possíveis marcações.

Resultados e discussão

Obtenção das Fibras Poliméricas

As fibras PVC, PVC/PCL, PVC/PMMA e PVC/PS apresentaram coloração branca e rigidez estrutural marcante. O procedimento de eletrofição demonstrou-se estável ao ajustar os parâmetros do sistema, entretanto a presença de gotas ao longo da superfície da fibra ainda foi observado.

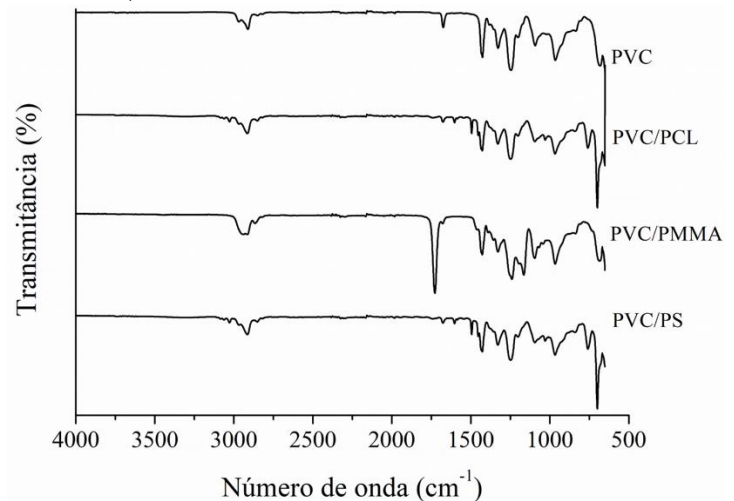
Para as fibras funcionalizadas, observou-se que a adição das espiropiranos à solução polimérica levou à formação de fibras mais uniformes e com menos gotas. Quanto aos seus aspectos visuais, as fibras PVC/SPCOOH, PVC/SPOH e PVC/SPOCH₃ demonstraram coloração rosa, rosa forte e azul claro em suas formas SP e roxo, lilás e azul escuro em suas formas MC, respectivamente. Com todas apresentando fluorescência sob radiação UV, exceto a PVC/SPOCH₃.

Espectroscopia de absorção no infravermelho

Afim de verificar a presença das espécies constituintes do material por meio da identificação de seus grupos funcionais característicos, foi utilizado da espectroscopia de absorção no IV. Analisando os espectros para as fibras de polímeros puros, representado pela Figura 1, observa-se uma banda diagnóstica do PVC no espectro de todas as fibras, referente ao estiramento da ligação C-Cl em 682 cm⁻¹. Quanto à fibra PVC/PMMA verifica-se a presença de bandas em 1722 e 1164 cm⁻¹, atribuídas ao estiramento da carbonila (ν C=O) e ao estiramento das ligações C-O respectivamente, confirmando a presença do PMMA. Para as fibras PVC/PCL e PVC/PS não foi possível confirmar a presença dos polímeros adicionados. Fato esse demonstrado pela ausência da banda referente

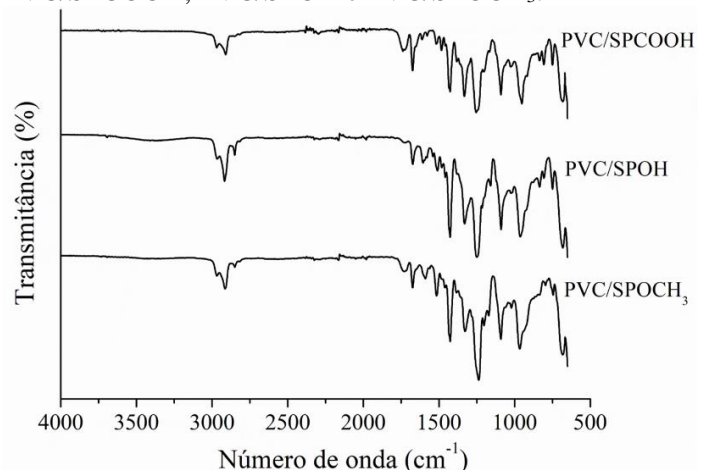
ao estiramento da carbonila na fibra PVC/PCL, e pela ausência das bandas características do grupo fenil na fibra PVC/PS, como as bandas na região de 1600-1475 referente aos estiramentos ν C=C. Tal resultado pode ser atribuído à baixa concentração dos polímeros na composição do material.

Figura 1 - Espectros de infravermelho para PVC, PVC/PCL, PVC/PMMA e PVC/PS.



Os espectros das fibras PVC/SPCOOH, PVC/SPOH e PVC/SPOCH₃ estão representados na Figura 2. Todas as fibras demonstram bandas indicadoras da presença das espiropiranos, como o estiramento do grupo nitro (ν -NO₂) das moléculas, na região de 1483 e 1332 cm⁻¹, e o estiramento simétrico de éteres aromáticos (ν_s C-O-C) em 1090 cm⁻¹. As bandas referente ao estiramento ν C=O em 1728 cm⁻¹ nas fibras PVC/SPCOOH e PVC/SPOCH₃ confirmam a presença das respectivas espiropiranos e a ausência da mesma na fibra PVC/SPOH, juntamente da presença de uma banda pouco intensa em 3300 cm⁻¹ referente ao estiramento ν O-H, faz o mesmo.

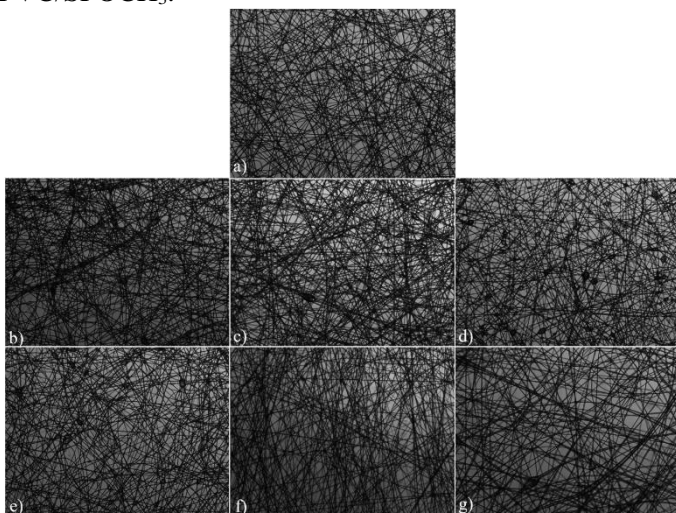
Figura 2 - Espectros de infravermelho para PVC/SPCOOH, PVC/SPOH e PVC/SPOCH₃.



Microscopia Ótica

Prosseguindo com a caracterização dos materiais produzidos, foram obtidas imagens das fibras por microscopia ótica com aproximação de 10 vezes (10X), representadas pela Figura 3. Analisando as imagens, observa-se que as fibras apresentam uniformidade na extensão de sua superfície porém com uma presença ainda considerável de gotas nas superfícies, indicando que o conjunto de parâmetros, mesmo que funcional, ainda pode ser otimizado. Por meio das mesmas imagens, obteve-se 10 medidas de diâmetro em regiões diferentes para cada fibra, e todas apresentaram um valor médio de $0,29 \mu\text{m} \pm 0,01$. Demonstrando que a adição de outros polímeros ou das espiropiranos não afetou significativamente o diâmetro da fibra produzida.

Figura 3 - Imagens obtidas por microscopia ótica para as fibras: a) PVC, b) PVC/PCL, c) PVC/PMMA, d) PVC/PS, e) PVC/SPCOOH, f) PVC/SPOH, g) PVC/SPOCH₃.



Ângulo de Contato

As propriedades de hidrofiliicidade das fibras foram estudadas a partir de medidas de ângulo de contato. Dentre as fibras de polímero puro, representado pela Tabela 2, foi possível observar que a adição de PMMA à fibra provocou a maior diminuição no valor de ângulo de contato, indicando um aumento na interação da fibra com a água. Analisando os valores obtidos para as fibras funcionalizadas com espiropirano em sua forma SP (*off*) e MC (*on*), representado pela Tabela 3, observa-se uma diminuição no valor de ângulo de contato para as três fibras quando isomerizadas para sua forma *on*, confirmando a característica polar da merocianina presente nos materiais.

Tabela 2 - Valores médios de ângulo de contato para as fibras PVC, PVC/PCL, PVC/PMMA, PVC/PS.

Fibra	Valor de ângulo de contato
PVC	137,4±3
PVC/PCL	138,8±2
PVC/PMMA	132,9±2
PVC/PS	136,4±4

Tabela 3 - Valores médios de ângulo de contato para as fibras PVC/SPCOOH, PVC/SPOH, PVC/SPOCH₃ em seus modos *on* e *off*.

Fibras	Valores de ângulo de contato
PVC/SPCOOH <i>off</i>	137,2±3
PVC/SPCOOH <i>on</i>	133,9,4±4
PVC/SPOH <i>off</i>	139,2±1
PVC/SPOH <i>on</i>	138,1±1
PVC/SPOCH ₃ <i>off</i>	139,3±2
PVC/SPOCH ₃ <i>on</i>	136,2±2

Espectroscopia de Absorção na região do UV-Vis

Para analisar o comportamento solvatocrômico da forma merocianina das três espécies de espiropiranos, obteve-se espectros de absorção no UV-Vis de cada espécie quando solubilizadas em THF, ACN, acetona e EtOH. A partir desses espectros, foi possível alinhar os dados de comprimento de onda (λ) correspondente ao máximo de absorção no visível de cada espécie em cada solvente, representado pela Tabela 4.

Tabela 4 - Valores de λ no máximo de absorção na região do visível para as três espiropiranos nos solventes THF, Acetona, ACN e EtOH

Solvente	λ_{SPOH} (nm)	λ_{SPCOOH} (nm)	λ_{SPOCH_3} (nm)
THF	576	585	598
Acetona	562	571	594
ACN	555	564	586
EtOH	542	546	571

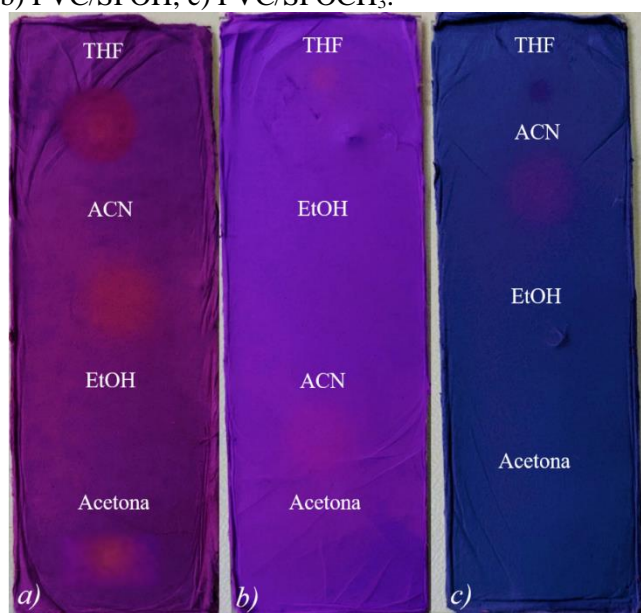
Os dados apresentados demonstram que os valores de λ no máximo de absorção no visível dos isômeros MC das espiropiranos diminuí conforme a polaridade do solvente em que a espécie está solubilizada aumenta, caracterizando um deslocamento hipsocrômico das

bandas de absorção no visível em função da polaridade do solvente.

Teste de Sensoriamento das Fibras para Vapores de Solventes Orgânicos

Por fim, para analisar a interação dos vapores dos solventes estudados com as fibras funcionalizadas em seu modo *on*, foi montado um sistema para ejetar o vapor dos solventes diretamente nas fibras em sua forma MC, levando ao resultado demonstrado na Figura 4.

Figura 4 - Fibras de PVC com espiropirano marcadas com vapores de solventes orgânicos. a) PVC/SPCOOH; b) PVC/SPOH; c) PVC/SPOCH₃.



O experimento mostrou que THF e ACN provocaram marcações visuais perceptíveis em todas as fibras, de cor laranja para PVC/SPCOOH e rosa para PVC/SPOH e PVC/SPOCH₃. Acetona foi percebida visualmente apenas na fibra PVC/SPCOOH, também como uma mancha laranja, e o EtOH não foi identificado em nenhuma das fibras. Tal fenômeno pode ser explicado pelo caráter apolar da matriz de PVC da fibra, que pode dificultar a interação da MC com um solvente de maior polaridade como o EtOH

Foi observado fluorescência de cor laranja em todas as regiões marcadas ao irradiar a fibra com luz UV, inclusive na região em contato com o THF e a ACN da fibra PVC/SPOCH₃, que não apresenta fluorescência alguma em regiões que não tiveram contato com os solventes.

Conclusões

Foram obtidas e caracterizadas fibras poliméricas de PVC funcionalizadas com as espécies de espiropiranos SPCOOH, SPOH e SPOCH₃, obtendo materiais funcionais para sensoriamento dos solventes THF, ACN e acetona. Ademais, foi também estudado as propriedades de hidrofiliidade das fibras funcionalizadas, assim como de fibras obtidas por blendas poliméricas de PVC com PCL, PMMA e PS, observando que a adição do PMMA ao material conduziu à uma maior interação do material com a água e que a forma *on* dos materiais apresentou maior hidrofiliidade que sua forma *off*.

Agradecimento

Agradeço ao meu orientador Frederico Barros de Sousa pela a atenção, paciência e por todos ensinamentos durante toda a pesquisa. Agradeço também ao grupo LSPS pelo apoio durante o projeto e aos órgãos de fomento Capes, CNPq e Fapemig pela oportunidade e pela bolsa fornecida.

Referências

- COSTA, Rodrigo G. F.; OLIVEIRA, Juliano E. de; PAULA, Gustavo F. de; PICCIANI, Paulo H. de S.; MEDEIROS, Eliton S. de; RIBEIRO, Cauê; MATTOSO, Luiz H. C.. Eletrofiiação de Polímeros em Solução: parte i. **Polímeros**, [S.L.], v. 22, n. 2, p. 170-177, 8 maio 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282012005000026>
- HUANG, Zheng-Ming; ZHANG, Y.-Z.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S.. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites Science And Technology**, [S.L.], v. 63, n. 15, p. 2223-2253, nov. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0266-3538\(03\)00178-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0266-3538(03)00178-7)
- KLAJN, Rafal. Spiropyran-based dynamic materials. **Chem. Soc. Rev.**, [S.L.], v. 43, n. 1, p. 148-184, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3cs60181a>
- TIAN, Weiguo; TIAN, Jintao. An insight into the solvent effect on photo-, solvato-chromism of spiropyran through the perspective of intermolecular interactions. **Dyes And Pigments**, [S.L.], v. 105, p. 66-74, jun. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.01.020>