

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM
QUÍMICA

Flávio Bastos Miguez

Estudo de Matrizes Poliméricas com Derivados de Espiropirano
Incorporados para Aplicações em Sensoriamento Químico

Flávio Bastos Miguez

Estudo de Matrizes Poliméricas com Derivados de Espiropirano
Incorporados para Aplicações em Sensoriamento Químico

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação
Multicêntrico em Química de Minas Gerais como
requisito para obtenção do grau de Doutor em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Frederico Barros de Sousa

Itajubá, 2023

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus pais e meu irmão por todo o apoio durante minha vida.

Ao meu orientador Frederico pela confiança, compreensão e orientação. A todos do grupo LSPS, em especial Jorge e Diego.

Aos Professores Luiz Fernando Cappa de Oliveira e Marcone de Oliveira do Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora pela atenção e suporte na realização das análises de MEV, Espectroscopia Raman e Espectrometria de Massas.

Ao Professor Roberto Shiguero Nobuyasu Junior do Instituto de Física e Química da Universidade Federal de Itajubá pelo suporte na realização das análises de fluorescência.

Ao laboratório Laremar do Departamento de Química e Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais pelo auxílio na realização das análises de Ressonância Magnética Nuclear e MEV.

Ao CNPq, BioSmart Nanotechnology e Doaplex Tecnologia, Pesquisa e Desenvolvimento S. A. pela bolsa e fomento à pesquisa recebidos durante o doutorado.

Aos órgãos de fomento CAPES, FAPEMIG e Finep.

Resumo

No presente trabalho é documentada a síntese e caracterização de seis derivados espiropiranos, com potencial de incorporação em matrizes poliméricas para sensoriamento de pH e íons lantanídeos. Entre as várias modificações estruturais possíveis que os espiropiranos podem estar sujeitos, os que contêm grupos alquilsulfonatos são comumente classificados como fotoácidos. Essas moléculas podem ser usadas para descrever o equilíbrio ácido/base e para modificar materiais em seu uso como sensores. Dois espiropiranos sintetizados contendo esse grupamento (denominados SON e SOH) tiveram suas propriedades ácido- e fotocromicas estudadas por meio de espectroscopia UV-vis, sendo notada a presença de seus isômeros dependentes do pH e da radiação no sistema em solução. Os outros quatro espiropiranos sintetizados (SPOH, SPOCH₃, SPCOOH e SPOCH₃M) contêm grupamentos ácido carboxílico ou álcool, sendo comumente mais utilizados para interação com íons metálicos. Esses dois conjuntos de derivados espiropiranos foram caracterizados estruturalmente por espectroscopia no infravermelho, espectroscopia Raman, ressonância magnética nuclear e espectrometria de massas. Para viabilizar aplicações práticas, é fundamental o uso de materiais como matrizes poliméricas que possuam alta área superficial, que interagem de forma mais eficiente com meios externos. Tais materiais podem ser obtidos por eletrofição, na qual os derivados espiropiranos foram incorporados em fibras eletrofiadas de poli-ε-caprolactona (PCL), polímero biocompatível, com o objetivo de detectar vapores ácidos e básicos e íons lantanídeos por mudanças colorimétricas. As fibras obtidas tiveram suas morfologias analisadas por microscopia eletrônica de varredura e análise de ângulo de contato. Com exceção do sistema PCL-SPOCH₃M, as demais fibras poliméricas de PCL contendo os derivados de espiropirano demonstraram propriedades de superfície compatíveis com sistemas hidrofóbicos. Os materiais voltados para detecção de vapores de ácidos e bases podem ser reversivelmente reutilizados de acordo com os resultados apresentados. Além disso, esses materiais demonstraram apresentar reversibilidade aos vapores de ácido e base. A combinação dos resultados, para as fibras contendo os demais espiropiranos, foi fundamental para identificar seletivamente e diferenciar, dentre todos os íons de lantanídeos, o La³⁺ e o Lu³⁺, tanto por mudanças macroscópicas (a olho nu), quanto por análises de espectroscopia de emissão.

Palavras-chaves: espiropirano; cromismo; sensor; eletrofição, polímero; lantanídeo

Abstract

This work reports on the synthesis and characterization of six spirocyclic derivatives with potential incorporation into polymeric matrices for pH and lanthanide ion sensing. Among the various possible structural modifications that spiropyrans can undergo, those containing alkylsulfonate groups are commonly classified as photoacids. These molecules can be used to describe the acid/base equilibrium and to modify materials for use as sensors. Two synthesized spiropyrans containing this group (SON and SOH) had their acid- and photochromic properties studied by UV-Vis spectroscopy, and their pH and radiation dependent isomers were observed in the system. The other four synthesized spiropyrans (SPOH, SPOCH₃, SPCOOH, and SPOCH₃M) contain carboxylic acid or alcohol groups, commonly used for their interaction with metal ions. These two spiropyran derivate groups were structurally characterized by infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, nuclear magnetic resonance, and mass spectrometry. To enable practical applications, it is essential to use materials such as high surface area polymeric matrices, which interact more efficiently with external media. Such materials can be obtained by electrospinning, in which the spiropyran derivatives were incorporated into biocompatible poly- ϵ -caprolactone (PCL) electrospun fibers with the aim of detecting acidic and basic vapors and lanthanide ions through colorimetric changes. The fibers obtained had their morphological aspects analyzed by scanning electronic microscopy and contact angle analysis. Apart from PLC-SPOCH₃M fiber, the remaining PCL fibers containing spiropyran derivates showed surface properties compatible with hydrophobic systems. Materials designed for the detection of acid and base vapors can be reversibly reused according to the presented results. Moreover, these fibers showed efficient reversibility between acid and base vapors. The combination of results, containing the remaining spiropyrans, was fundamental to selectively identify and differentiate between all lanthanide ions, La³⁺ and Lu³⁺, by changes macroscopic changes (visible to the naked eye) and by emission analysis.

Keywords: spiropyran; chromism; sensor; electrospinning; polymer; lanthanide

Lista de Abreviações

ACN_{d3} – Acetonitrila deuterada

CLAE – Cromatografia líquida de alta eficiência

DCM – Diclorometano

DMF – Dimetilformamida

DMSO_{d6} – Dimetilsulfóxido deuterado

FT-IR – Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier

MC – Merocianina

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MS – Espectrometria de Massas

PCL – Policaprolactona

Q-TOF – Quadrupole time-of-flight

RMN – Ressonância magnética nuclear

SP – Espiro

UV-vis – Ultravioleta-visível

ZP – Potencial zeta

ν_{as} – Estiramento assimétrico

ν_s – Estiramento simétrico

Lista de Figuras

- Figura 1.1: Fontes, poluição e efeitos dos poluentes orgânicos persistentes na saúde humana e no meio ambiente. Adaptado de *Journal of Environmental Management* com permissão da editora Elsevier (NEGRETE-BOLAGAY et al., 2021)..... 3
- Figura 1.2: Ilustração da propriedade fotocromica do diariletano modificado com rodamina B e sua cor e fluorescência na presença de diferentes íons metálicos. Adaptado de *Tetrahedron* com permissão da editora Elsevier (ZHAO et al., 2020)..... 7
- Figura 1.3: Equilíbrios entre algumas possíveis formas de um espiropirano desconsiderando estabilidades relativas entre as espécies..... 9
- Figura 1.4: Representação estrutural do MBSP (DESHPANDE et al., 2018)..... 11
- Figura 1.5: Estrutura do derivado espiropirano (a) e sua utilização na identificação colorimétrica de íons cobre (b). Adaptado de *ChemistrySelect*, com permissão da editora Wiley (LI et al., 2022). 12
- Figura 1.6: Comportamento baseados em controle de radiação de hidrogéis modificados com espiropiranos. Adaptado de *Journal of the American Chemical Society*, com permissão da editora American Chemical Society (LI et al., 2020). 13
- Figura 1.7: Esquema geral de um equipamento de eletrofição. 15
- Figura 1.8: Imagens de fibras poliméricas de Polietilenoglicol modificadas com um derivado espiropirano utilizadas em testes para sensoriamento de íons metálicos com método de screening. Adaptado de *Molecules* sem necessidade de permissão (Creative Commons Attribution) da editora MDPI (MACHADO; ALEXIS; DE SOUSA, 2019). 16
- Figura 1.9: Aplicação do papel funcionalizado em diferentes pHs. Adaptado de *Carbohydrate Polymers*, com permissão da editora Elsevier (ABDOLLAHI et al., 2018)..... 19
- Figura 1.10: Imagens do MBSP antes e após ser exposto à vapores de HCl e amônia no (a) modo visual e (b) modo de fluorescência. Adaptado de *Macromolecules* com permissão da editora American Chemical Society (KEYVAN RAD et al., 2020)..... 20
- Figura 1.11: (a) Estrutura do derivado de espiropirano utilizado no trabalho. (b) O derivado se encontra solubilizado em A = Branco, sais de acetato de B = Hg^{2+} , C = Al^{3+} , D = Cr^{3+} , E = Fe^{3+} , F = Cu^{2+} , G = Rb^{+} , H = Sm^{3+} , I = Zn^{2+} , J = K^{+} , K = Gd^{3+} , L = Pb^{2+} , M = Ca^{2+} , N = Ni^{2+} , O = Cd^{2+} , P = Fe^{2+} , Q = Mg^{2+} , R = Pd^{2+} , S = Na^{+} , T = Cs^{+} , U = Li^{+} , V = Ba^{2+} , W = Co^{2+} , X = Sr^{2+} .

(c) Papel com espiropirano adsorvido e os mesmo íons citados acima. Adaptado de Chemosensor sem necessidade de permissão (Creative Commons Attribution) da editora MDPI (KUMAR et al., 2019).	21
Figura 1.12: Mudança de coloração na matriz com exposição a íon cobre em amostras de sangue em concentrações diferentes em ppm (a) 77,2, (b) 61,8, (c) 49,4, (d) 32,4, (e) 21,6, (f) 14,7, (g) 13,1, (h) 11,6, (i) 9,7, (j) 8,2, (k) 6,5, (l) 4,9, (m) 3,9, (n) 2,9, (o). Reproduzido de Environmental Research com permissão da editora Elsevier (RANI et al., 2023).....	22
Figura 1.13: Representação estrutural dos derivados de espiropirano SOH, SON, SPOH, SPOCH ₃ , SPCOOH e SPOCH ₃ M na forma espiro (SP).....	23
Figura 2.1: Reação geral de síntese do SOH e SON.....	27
Figura 2.2: Reação geral de síntese do SPOH.	27
Figura 2.3: Representação estrutural dos intermediários da segunda etapa de síntese do SPOH.	28
Figura 2.4: Reação da primeira etapa para obtenção do iodeto de 2,3,3-trimetil-1-propil-3H-indólio.	29
Figura 2.5: Reação da segunda etapa de síntese do SPCOOH.	29
Figura 2.6: Etapas de reação de síntese do SPOCH ₃	30
Figura 2.7: Reação da síntese do SPOCH ₃ M.....	31
Figura 3.1: Espectro de ¹ H-RMN do SOH (a) e SON (b) a 400 MHz em DMSO _{d6}	40
Figura 3.2: Espectro de massas do derivado espiropirano SOH.....	42
Figura 3.3: Espectro de massas do derivado espiropirano SON.....	43
Figura 3.4: Equilíbrios em meio aquoso entre os isômeros SP, SPH ⁺ , MC e MCH ⁺ baseados em acidez/basicidade e/ou irradiação de luz visível, para as espécies SOH e SON.....	44
Figura 3.5: Espectros de absorção na região do UV-vis em solução aquosa do SOH com pH ajustado para 2,2, no escuro (vermelho) e após 5 minutos de irradiação de luz visível (preto). ..	45
Figura 3.6: Espectros de absorção na região do UV-vis em solução aquosa do SON com pH ajustado para 2,2, no escuro (vermelho) e após 5 minutos de irradiação de luz visível (preto). ..	46
Figura 3.7: Espectro de absorção na região do UV-vis em solução aquosa do SOH, valor de pH aproximado de 4,5, no escuro (vermelho) e após 5 minutos de irradiação de luz visível (preto).....	47

Figura 3.8: Espectro de absorção na região do UV-vis em solução aquosa do SON, valor de pH aproximado de 4,5, no escuro (vermelho) e após 5 minutos de irradiação de luz visível (preto).....	47
Figura 3.9: Espectro de absorção na região do UV-vis em solução aquosa do SOH com pH ajustado para 7,5, no escuro (vermelho) e após 5 minutos de irradiação de luz visível (preto). ..	48
Figura 3.10: Espectro de absorção na região do UV-vis em solução aquosa do SON com pH ajustado para 7,5, no escuro (vermelho) e após 5 minutos de irradiação de luz visível (preto). ..	49
Figura 3.11: Espectro de absorção na região do UV-vis em solução aquosa do SOH com pH ajustado para 11,5, no escuro (vermelho) e após 5 minutos de irradiação de luz visível (preto). ..	49
Figura 3.12: Espectro de absorção na região do UV-vis em solução aquosa do SON com pH ajustado para 11,5, no escuro (vermelho) e após 5 minutos de irradiação de luz visível (preto). ..	50
Figura 3.13: Titulação ácido-base do SOH utilizando solução de NaOH 1,0 mol.L ⁻¹ como titulante em função de pH. Fotos tiradas das soluções aquosas nos pH indicados.	51
Figura 3.14: Titulação ácido-base do SON utilizando solução de NaOH 1,0 mol.L ⁻¹ como titulante em função de pH. Fotos tiradas das soluções aquosas nos pH indicados.	52
Figura 3.15: Titulação ácido-base do SOH utilizando solução de NaOH 1,0 mol.L ⁻¹ como titulante em função da condutividade.	53
Figura 3.16: Titulação ácido-base do SON utilizando solução de NaOH 1,0 mol.L ⁻¹ como titulante em função de condutividade.	53
Figura 3.17: Titulação ácido-base do SOH utilizando solução de NaOH 1,0 mol.L ⁻¹ como titulante em função do potencial zeta.....	54
Figura 3.18: Titulação ácido-base do SON utilizando solução de NaOH 1,0 mol.L ⁻¹ como titulante em função do potencial Zeta.	55
Figura 3.19: Espectros de Infravermelho (a) SON, (b) PCL-SON, (c) SOH, (d) PCL-SOH, (e) PCL entre 2000-650 cm ⁻¹	56
Figura 3.20: Espectros Raman do (a) SON, (b) SOH, (c) PCL-SON, (d) PCL-SOH, (e) PCL entre 3500-500 cm ⁻¹	60
Figura 3.21: Espectros Raman do (a) SON, (b) SOH, (c) PCL-SON, (d) PCL-SOH, (e) PCL entre 1750-750 cm ⁻¹	61
Figura 3.22: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as fibras de PCL com magnificação de (a) 1000x e (b) 3000x.	62

Figura 3.23: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as fibras de PCL-SOH com magnificação de (a) 1000x e (b) 3000x.....	62
Figura 3.24: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as fibras de PCL-SON com magnificação de (a) 1000x e (b) 3000x.....	63
Figura 3.25: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as fibras de PCL após exposição com (a) vapor de ácido e (b) vapor de base com magnificação de 1000x. .	64
Figura 3.26: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as fibras de PCL-SOH após exposição com (a) vapor de ácido e (b) vapor de base com magnificação de 1000x.....	64
Figura 3.27: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as fibras de PCL-SON após exposição com (a) vapor de ácido e (b) vapor de base com magnificação de 1000x.....	65
Figura 3.28: Distribuição dos diâmetros das nanofibras de PCL puro antes e depois de 30 minutos de exposição aos vapores de ácido ou base.....	65
Figura 3.29: Distribuição dos diâmetros das nanofibras de PCL-SOH antes e depois de 30 minutos de exposição aos vapores de ácido ou base.....	66
Figura 3.30: Distribuição dos diâmetros das nanofibras de PCL-SON antes e depois de 30 minutos de exposição aos vapores de ácido ou base.....	66
Figura 3.31: (a) Esquema geral de como é calculado o ângulo (θ), imagens do tensiômetro óptico, utilizando injeções de 5 μ l de água Milli-Q [®] , para as fibras de (b) PCL puro, (c) PCL-SOH e (d) PCL-SON.	68
Figura 3.32: (a) configuração montada para vapores de ácido/base, exposição das fibras de PCL-SON à vapores de HCL 37 % e NH ₄ OH 28 % por (b) 10 segundos e (c) 10 minutos, e (d) exposição das fibras de PCL-SOH à vapores de HCl e NH ₄ OH por 10 minutos.	70
Figura 3.33: Imagens do experimento de reversibilidade de detecção de vapores de ácido e base para o (a) PCL-SON e (b) PCL-SOH. A estrela representa a posição das lâminas de vidro em relação aos frascos contendo o ácido ou base.	71
Figura 4.1: Espectros de ¹ H-RMN do SPOH (a) e SPOCH ₃ (b) a 400 MHz em DMSO _{d6}	74
Figura 4.2: Espectros de ¹ H-RMN do SPCOOH (a) em ACN _{d3} e SPOCH ₃ M (b) em DMSO _{d6} a 400 MHz.....	75
Figura 4.3: Espectro de correlação (¹ H/ ¹ H COSY) do espiropirano SPOH.	78

Figura 4.4: Espectro de correlação ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HMBC) do espiropirano SPOH.	79
Figura 4.5: Espectro de correlação ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HSQC) do espiropirano SPOH.	80
Figura 4.6: Espectro de massas do derivado espiropirano SPOCH ₃	81
Figura 4.7: Espectro de massas do derivado espiropirano SPCOOH.	82
Figura 4.8: Espectro de massas do derivado espiropirano SPOCH ₃ M.	82
Figura 4.9: Espectro de absorção na região do UV-vis em acetonitrila do SPOH após irradiação de luz ultravioleta (preto) e após irradiação com luz visível (vermelho).	84
Figura 4.10: Espectro de absorção na região do UV-vis em acetonitrila do SPOCH ₃ após irradiação de luz ultravioleta (preto) e após irradiação com luz visível (vermelho).	84
Figura 4.11: Espectro de absorção na região do UV-vis em acetonitrila do SPCOOH após irradiação de luz ultravioleta (preto) e após irradiação com luz visível (vermelho).	85
Figura 4.12: Espectro de absorção na região do UV-vis em acetonitrila do SPOCH ₃ M após irradiação de luz ultravioleta (preto) e após irradiação com luz visível (vermelho).	85
Figura 4.13: Imagens de MEV do PCL-SPOCH ₃ (a e b), PCL-SPCOOH (c e d) e PCL-SPOCH ₃ M (e e f).	87
Figura 4.14: Imagens do tensiômetro ótico, utilizando injeções de 5 μl de água Milli-Q [®] , para as fibras de PCL-SPOCH ₃ (a) antes e (b) após radiação UV, PCL-SPCOOH (c) antes e (d) após radiação UV e PCL-SPOCH ₃ M (e).....	89
Figura 4.15: Imagens tiradas de um vídeo com tempos diferentes do PCL-SPOCH ₃ M após ser exposto a radiação UV. (a) Antes do contato da gota, (b) tempo 0 s, (c) tempo 2 s, (d) tempo 20 s, (e) tempo 45 s e (f) tempo 65 s.....	90
Figura 4.16: Da esquerda para a direita, fotos do PCL-SPOCH ₃ , PCL-SPCOOH, PCL-SPOCH ₃ M (sob radiação UV) e modelo da distribuição das gotas de solução de lantanídeos na superfície das fibras.	92
Figura 4.17: Espectros de absorção na região do UV-vis obtidos em soluções de acetonitrila. Titulação do íon La^{3+} realizada com (a) SPOCH ₃ , (b) SPCOOH, (c) SPOCH ₃ M. Titulação do íon Lu^{3+} realizada com (d) SPOCH ₃ , (e) SPCOOH, (f) SPOCH ₃ M. Curvas azuis representam os espiropiranos puros e as curvas vermelhas representam a última adição de cada respectivo íon lantanídeo.....	94
Figura 4.18: Espectros de absorção na região do UV-Vis para (a) SPOCH ₃ - La^{3+} pelo método de Job e (b) curva do gráfico de Job para o SPOCH ₃ - La^{3+} ($[\text{La}]^{3+}/([\text{La}]^{3+} + [\text{SPOCH}_3]) = 0,32$).	

Espectros de absorção na região do UV-Vis para (c) SPOCH₃-Lu³⁺ pelo método de Job e (d) curva do gráfico de Job para o SPOCH₃-Lu³⁺ ($[\text{Lu}^{3+}]/([\text{Lu}^{3+}] + [\text{SPOCH}_3]) = 0,34$). 96

Figura 4.19: Espectros de absorção na região do UV-Vis para (a) SPOCH₃M-La³⁺ pelo método de Job e (b) curva do gráfico de Job para o SPOCH₃M-La³⁺ ($[\text{La}^{3+}]/([\text{La}^{3+}] + [\text{SPOCH}_3\text{M}]) = 0,32$). Espectros de absorção na região do UV-Vis para (c) SPOCH₃M-Lu³⁺ pelo método de Job e (d) curva do gráfico de Job para o SPOCH₃M-Lu³⁺ ($[\text{Lu}^{3+}]/([\text{Lu}^{3+}] + [\text{SPOCH}_3\text{M}]) = 0,40$). 96

Figura 4.20: Espectros de emissão para as fibras (a) PCL-SPOCH₃, (b) PCL-SPCOOH e (c) PCL-SPOCH₃M, com La³⁺ e Lu³⁺. Soluções de La³⁺ e Lu³⁺ foram utilizadas com concentração de 1 mg/mL dos respectivos sais de nitrato. 98

Figura 4.21: Espectros de emissão do PCL-SPOCH₃ com (a) La³⁺ e (b) Lu³⁺, do PCL-SPCOOH com (c) La³⁺ e (d) Lu³⁺, do PCL-SPOCH₃M com (e) La³⁺ e (f) Lu³⁺. Imagens das fibras de PCL-SPOCH₃ (superior), PCL-SPCOOH (meio) e PCL-SPOCH₃M (inferior). Em cada fibra os íons La³⁺ estão na coluna da esquerda e Lu³⁺ na coluna da direita..... 100

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Parâmetros utilizados para obter fibras eletrofiadas de PCL.	35
Tabela 3.1: Deslocamentos químicos de ^1H -RMN para os hidrogênios dos derivados espiropiranos SOH e SON, incluindo número de hidrogênios e multiplicidade.	41
Tabela 3.2: Valores de número de onda para os principais modos vibracionais presentes nos compostos SON, PCL-SON, SOH, PCL-SOH, PCL.	56
Tabela 3.3: Distribuição média dos diâmetros das fibras.	67
Tabela 4.1: Deslocamentos químicos de ^1H -RMN para os hidrogênios dos derivados espiropiranos SPOH, SPOCH ₃ , SPCOOH e SPOCH ₃ M incluindo número de hidrogênios e multiplicidade.	76
Tabela 4.2: Comprimento de onda máximo para o isômero MC dos derivados espiropiranos em solução de acetonitrila após irradiação com luz ultravioleta.	83
Tabela 4.3: Medidas de ângulo de contato das fibras de PCL contendo os derivados espiropiranos SPOCH ₃ , SPCOOH ou SPOCH ₃ M antes e após a exposição à radiação UV.	90
Tabela 4.4: Comprimento de onda da emissão máxima para os três sistemas de fibras.	97

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	2
1.1 Metais e poluição.....	2
1.2 Espiropiranos	8
1.3 Materiais.....	12
1.4 Sensoriamento	16
1.4.1 Sensores de pH	17
1.4.2 Sensores de íons.....	20
1.5 Objetivos	23
1.5.1 Objetivo Geral	23
1.5.2 Objetivos Específicos	24
2. MATERIAIS E MÉTODOS	26
2.1 Síntese dos espiropiranos.....	26
2.2 Espectroscopia na região do infravermelho por refletância total atenuada	31
2.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de Hidrogênio (^1H) e Carbono (^{13}C) de todos os derivados espiropiranos	31
2.4 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do ultravioleta-visível (UV-vis).	32
2.5 Espectroscopia Raman.....	32
2.6 Espectrometria de Massas (MS).....	33
2.7 Análises de propriedades dos espiropiranos	34
2.7.1 Titulação ácido base	34
2.8 Obtenção e propriedades das fibras poliméricas	34
2.8.1 Obtenção das fibras pelo processo de eletrofiação	34
2.8.2 Ângulo de contato.....	35
2.8.3 Microscopia eletrônica de varredura	35

2.8.4	Análises de sensoriamento de vapores de ácido e base	36
2.8.5	Triagem de lantanídeos.....	36
2.8.5	Fluorescência em estado estacionário.....	37
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES: SENSORIAMENTO QUÍMICO DE pH.....	39
3.1	Caracterização estrutural dos espiropiranos SON e SOH por análise de espectroscopia de ressonância magnética nuclear	39
3.2	Caracterização estrutural dos espiropiranos SON e SOH por Espectroscopia de Massas	42
3.3	Caracterização eletrônica dos espiropiranos por espectroscopia de absorção na região do UV-vis	43
3.4	Titulações potenciométricas e medidas de potencial zeta dos espiropiranos SON e SOH	50
3.5	Caracterização estrutura dos espiropiranos e materiais poliméricos por espectroscopia de absorção na região do infravermelho	55
3.6	Caracterização estrutural dos derivados espiropiranos SOH e SON e dos materiais poliméricos por espectroscopia Raman.....	58
3.7	Caracterização morfológica dos materiais poliméricos por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	61
3.8	Caracterização de propriedades de superfície por medidas de ângulo de contato da gota de água.....	67
3.9	Testes de sensoriamento de vapores de ácido e base	69
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES: SENSORIAMENTO QUÍMICO DE ÍONS LANTANÍDEO.....	73
4.1	Caracterização estrutural dos espiropiranos SPOH, SPOCH ₃ , SPCOOH e SPOCH ₃ M por análise de espectroscopia de ressonância magnética nuclear	73
4.2	Caracterização estrutural dos espiropiranos SPOCH ₃ , SPCOOH e SPOCH ₃ M por Espectroscopia de Massas	81

4.3 Caracterização eletrônica dos espiropiranos SPOCH ₃ , SPCOOH e SPOCH ₃ M por Espectroscopia de absorção na região do UV-vis	83
4.4 Caracterização morfológica dos materiais poliméricos por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	86
4.5 Caracterização de propriedades de superfície por medidas de ângulo de contato da gota de água.....	88
4.6 Triagem de lantanídeos nas fibras modificadas com espiropiranos	91
4.7 Estudo da interação dos espiropiranos com La ³⁺ e Lu ³⁺ em solução	93
4.8 Estudo da seletividade das fibras aos íons La ³⁺ e Lu ³⁺ por espectroscopia de fluorescência.....	97
5. CONCLUSÕES	102
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1 Metais e poluição

Uma problemática global relacionada à poluição dos recursos naturais consiste na quantidade excessiva de metais, incluindo metais potencialmente tóxicos, a presença de poluentes orgânicos persistentes na água de rios e lagos, e poluentes orgânicos voláteis são questões que tem que se agravado drasticamente nas últimas décadas (AGRAWAL; SINGHAL; SHARMA, 2021; NEGRETE-BOLAGAY et al., 2021; SUN et al., 2021; ZHOU et al., 2020). Esses poluentes podem ser provenientes tanto de fontes naturais ou como ações antropogênicas (Figura 1.1). As contribuições de fontes naturais incluem interações com rochas e minérios contendo metais e atividades vulcânicas, como baixas emissões contínuas, erupções vulcânicas e emissões em larga escala (ALI; KHAN; ILAHI, 2019; NAGGAR; KHALI; GHORAB, 2018).

Quando se trata de fontes antropogênicas, essa questão está geralmente relacionada ao descarte inadequado de resíduos industriais, sendo que a mineração é um dos principais setores industriais a serem consideradas, especialmente porque desempenha um papel central nas economias dos países desenvolvidos e em desenvolvimento. Essa atividade está atrelada a uma forte presença de metais pesados, que são liberados pela extração mineral e transportados por rios e riachos, os quais podem ser dissolvidos na água ou em partes de sedimentos (VÉLEZ-PÉREZ et al., 2020). Esses metais tendem a se infiltrar nas águas subterrâneas e também podem causar escassez de água, inibir o crescimento das plantas devido à erosão do solo e causar sérios problemas de saúde para os animais e comunidades humanas (BIRN; SHIPTON; SCHRECKER, 2018).

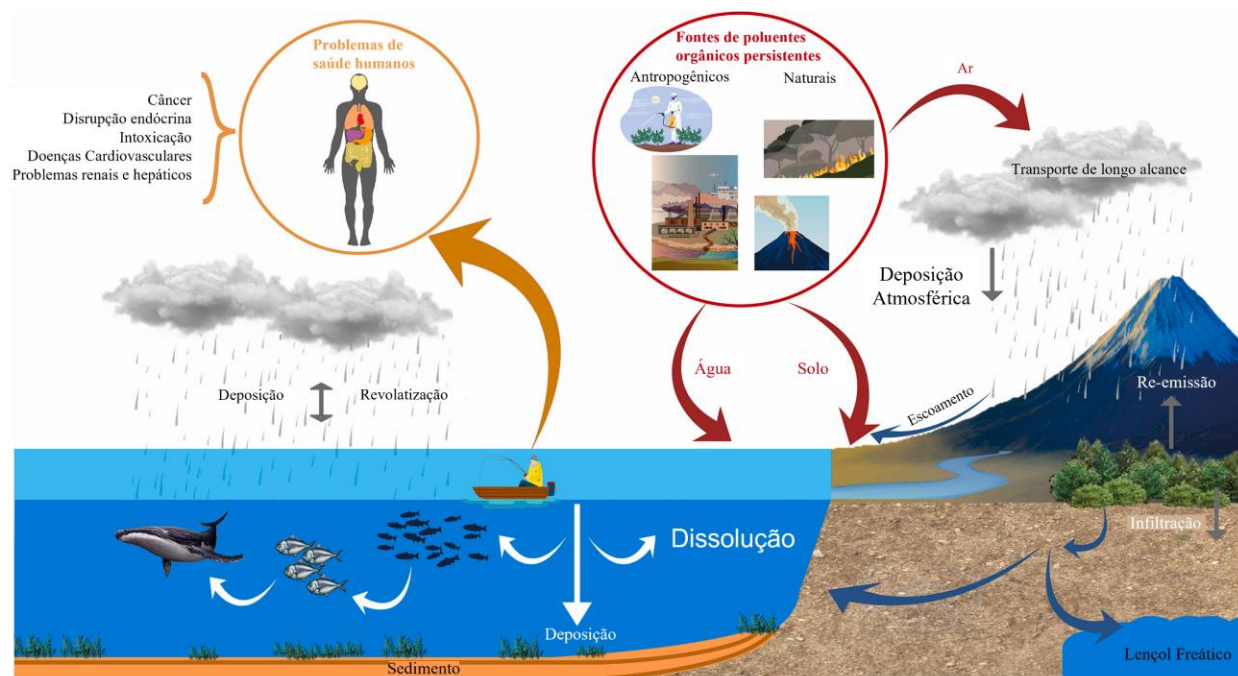


Figura 1.1: Fontes, poluição e efeitos dos poluentes orgânicos persistentes na saúde humana e no meio ambiente. Adaptado de Journal of Environmental Management com permissão da editora Elsevier (NEGRETE-BOLAGAY et al., 2021).

Face a todos os problemas relacionados à presença destes poluentes no ambiente, governos e agências internacionais dispõem de legislações rigorosas, visando garantir água de qualidade suficiente destinada para o consumo humano. Nesse contexto, agências brasileiras como o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), instituíram valores máximos de concentrações para diferentes contaminantes, incluindo os metais pesados. Dentre estes limites toleráveis destacam-se, por exemplo, 0,2 $\mu\text{g/L}$ para mercúrio total e 50,0 $\mu\text{g/L}$ para cobre total em águas que podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano após tratamento simples (CONAMA 357/2005). No caso de agências internacionais, a Organização Mundial da Saúde (OMS) disponibiliza diretrizes para qualidade de água potável, tendo como nível de concentração seguro para o mercúrio na ordem de 6,0 $\mu\text{g/L}$, e de 2,0 mg/L para o cobre (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2017).

A importância do monitoramento de metais pesados tem ganhado atenção no Brasil, principalmente devido aos recentes desastres ambientais envolvendo o rompimento de barragens de mineração, que resultaram na contaminação de grandes rios por quantidades abundantes de

metais pesados, como cobre, ferro, chumbo, manganês, entre outros. Sabe-se que esse tipo de poluente, além de não ser biodegradável, tem a capacidade de se bioacumular em organismos vivos, podendo seriamente afetar a saúde humana como consequência desse fator (BRIFFA; SINAGRA; BLUNDELL, 2020; MARENGONI et al., 2013; USMAN; AL-GHOUTI; ABU-DIEYEH, 2019). Apesar de muitos desses compostos fazerem parte de mecanismos biológicos importantes, alguns podem ser tóxicos mesmo em concentrações baixas, causando doenças, mutações e levando ao óbito por envenenamento (TCHOUNWOU et al., 2012).

Além dos poluentes mais conhecidos, os lantanídeos, também chamados de elementos de terras raras, tornaram-se cruciais na tecnologia moderna, no entanto, a maior parte da produção ocorre em apenas alguns países, tornando cada vez mais difícil atender à crescente demanda. Essa classe de metal é usada em vários processos industriais, incluindo fabricação de eletrônicos, tecnologias de energia renovável e produção de catalisadores, entre outros (BALARAM, 2019).

As fontes de elementos de terras raras podem incluir minas antigas, sedimentos do leito do oceano e resíduos eletrônicos e industriais gerados pelo homem. A poluição por lantanídeos geralmente está associada a atividades humanas, como mineração, refino e processamento dessas fontes. Os resíduos gerados por essas atividades podem conter altas concentrações desses elementos, que podem contaminar o solo e a água. Outras causas incluem a descarga de efluentes industriais contendo elementos de terras raras em corpos d'água e a disposição inadequada de resíduos eletrônicos, que também podem conter elementos de terras raras (BREWER; DROR; BERKOWITZ, 2022).

O gadolínio é um dos lantanídeos mais estudados no ambiente devido às suas amplas utilizações como agente de contraste para a imagem por ressonância magnética em diagnósticos médicos. Embora tenha usos benéficos na área médica, existem várias ameaças à saúde humana associadas à sua poluição, principalmente em fontes de água (RAMALHO et al., 2016; TELGMANN; SPERLING; KARST, 2013). Outros lantanídeos apresentam questões semelhantes, por exemplo, o lantânio, que é usado como catalisador na indústria de refino de petróleo e como parte de baterias de hidreto de níquel-metal, mostrou ser tóxico para espécies de invertebrados do solo e alga de água doce (AHARCHAOU et al., 2020; LI; VERWEIJ; VAN GESTEL, 2018).

A remediação de metais em geral depende das características do local, como: concentração, formas dos poluentes, meio contaminado e uso final dos recursos (MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001). Metodologias de remediação para águas de mina podem ser geralmente categorizadas em tratamentos ativos e tratamentos passivos. As tecnologias ativas utilizam energia elétrica, processos químicos e procedimentos mecanizados que requerem monitoramento e manutenção constantes. Métodos de tratamentos ativos apresentam algumas vantagens, como recuperação de metais, alta qualidade e consistência da água remediada (THISANI; KALLON; BYRNE, 2021). Os sistemas passivos costumam usar métodos naturais envolvendo processos geoquímicos, físicos e biológicos, energia natural, como gradiente topográfico, energia metabólica e fotossíntese para impulsionar os processos de remediação, tendo como maior vantagem o baixo custo operacional e de manutenção (SKOUSEN et al., 2017). Assim, técnicas passivas como troca iônica, adsorção, precipitação e filtração por membrana são frequentemente usadas para a remoção de metais pesados de águas residuais (BARAKAT, 2011).

Em águas naturais, o comportamento dos metais depende de suas respectivas especiações, que incluem íons livres, complexos inorgânicos, complexos híbridos orgânicos-inorgânicos, matéria particulada e metais adsorvidos ou incorporados em coloides. A formação de complexos metálicos depende diretamente da concentração de todos os componentes dissolvidos, do pH, da força iônica da solução e da temperatura (NAMIEŚNIK; RABAJCZYK, 2010). Íons livres de metais podem se ligar com matéria orgânica, principalmente ácidos húmicos, formando complexos que podem ser dissolvidos, e fazem parte de processos que regulam as concentrações de metais disponíveis para organismos vivos (TIPPING, 2002). A complexidade dessas interações torna difícil medir a distribuição das formas químicas. O conhecimento das especiações é importante devido a distribuição relativa das diferentes formas que controla a interação dos metais com organismos, incluindo os seus possíveis efeitos tóxicos. Por exemplo, metais dissolvidos, em especial íons livres de metais, têm sido relacionados com a ecotoxicidade de água doce (HEIJERICK; DE SCHAMPHELAERE; JANSSEN, 2002; TESSIER; TURNER, 1996). Mais recentemente, foi descoberto que a concentração prevista para se ligar à ácidos húmicos pode ser um bom substituto para prever o impacto em organismos aquáticos (HE; VAN GESTEL, 2015; STOCKDALE et al., 2010).

Diante da gravidade do problema de poluição, os países emergentes e desenvolvidos têm buscado de forma constante e devem encontrar maneiras de identificar e reduzir rapidamente a concentração de metais pesados em ambientes aquáticos e evitando efeitos prejudiciais para a saúde. Uma das principais limitações para os países subdesenvolvidos é a falta de capacidade econômica para desenvolver e aplicar novas tecnologias de remediação e sensoriamento (CHOWDHURY et al., 2016).

Como um exemplo de tecnologia para o sensoriamento destes contaminantes em solução, (ZHAO et al., 2020) e colaboradores realizaram a síntese de um sensor fotocromico fluorescente a base de uma molécula de diarileno modificada com rodamina B, como representada na Figura 1.2. Essa molécula é considerada um *switch* molecular, capaz de obter respostas colorimétricas à prótons e à íons metálicos, sob estímulos de radiação. O sistema obtido pelos pesquisadores mostra uma mudança de cor visível a olho nu, de incolor para rosa, e intensa fluorescência na presença de íons Hg^{2+} . Diversos outros íons metálicos foram testados, sendo observada mudanças apenas para os íons de mercúrio (II), mostrando que esse sistema pode ser utilizado como um sensor colorimétrico e fluorescente de mercúrio (II) com alta sensibilidade e seletividade, com limite de detecção de concentração na ordem de $0,13 \text{ mmol.L}^{-1}$.

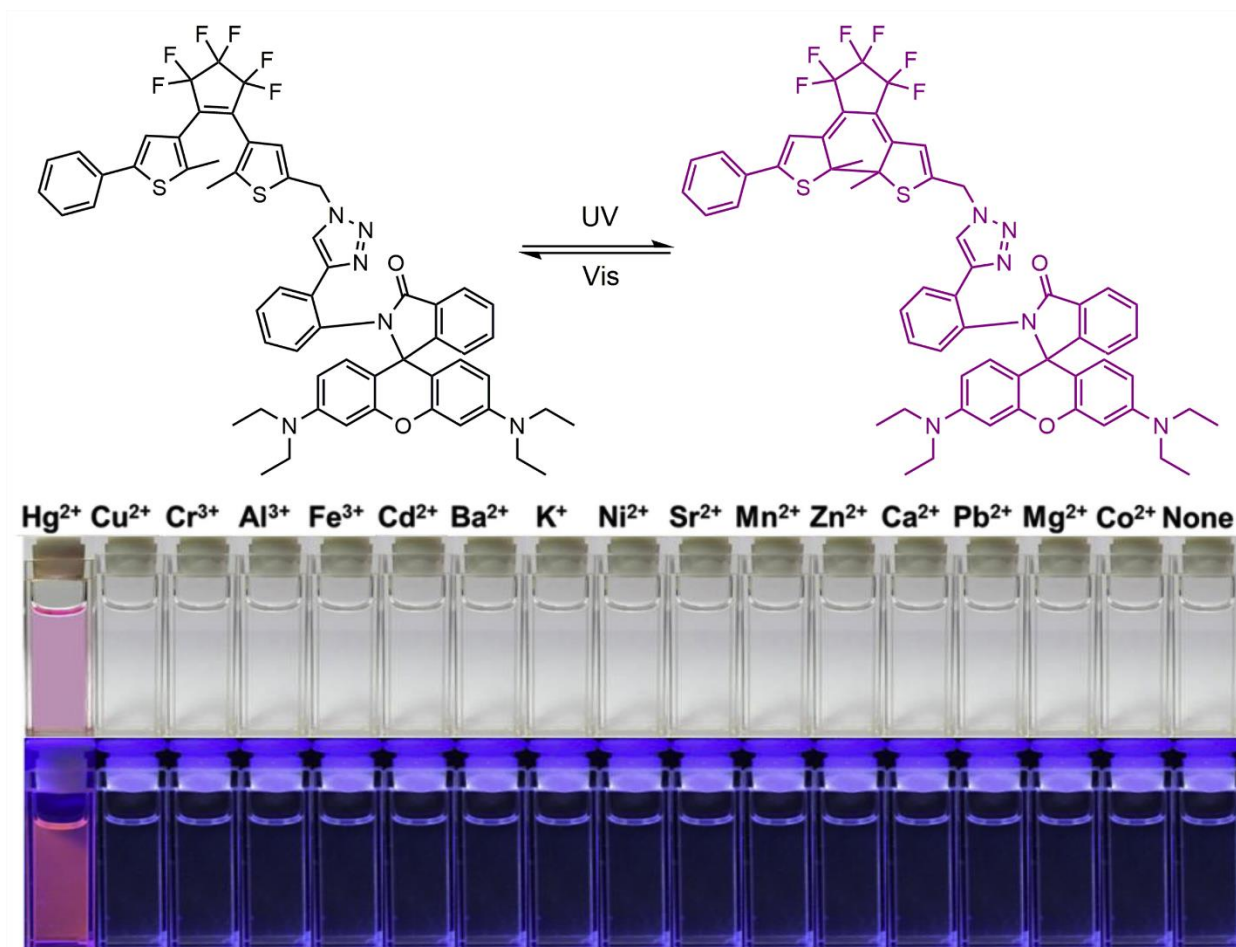


Figura 1.2: Ilustração da propriedade fotocromica do diarilieteno modificado com rodamina B e sua cor e fluorescência na presença de diferentes íons metálicos. Adaptado de Tetrahedron com permissão da editora Elsevier (ZHAO et al., 2020).

Desta forma, o estudo de moléculas capazes de formar materiais dinâmicos possui um grande potencial, em contraste com materiais tradicionais, que em sua grande maioria são estáticos no aspecto de função e forma. Para a química de materiais, os materiais dinâmicos contendo moléculas crômicas dispõem de várias vantagens comparados com os materiais estáticos, como por exemplo, controle de propriedades de interesse pode ser moduladas com sistemas *on* e *off* pelo controle de estímulos externos e respostas distintas dependendo do tipo de estímulo.

1.2 Espiropiranos

O fenômeno de fotocromismo é definido como a conversão reversível de uma espécie química entre duas formas isoméricas, induzido pela absorção de radiação eletromagnética, que resulta numa mudança no espectro de absorção, ou seja, sua coloração (BAMFIELD; HUTCHINGS, 2010). Os processos químicos envolvidos na isomerização de moléculas orgânicas fotocromicas incluem reações pericíclicas, transferência intramolecular de hidrogênios, grupos e elétrons. Os sistemas fotocromicos mais comuns são baseados em processos unimoleculares como isomerizações *cis-trans*, comparados a processos bimoleculares, como reações de foto-dimerização (DÜRR; BOUAS-LAURENT, 2003).

Moléculas fotocromicas são comumente classificadas de acordo com o deslocamento que ocorre no espectro de absorção. Por exemplo, quando a forma A é incolor ou amarela pálida e a forma B possui cor mais deslocadas para o vermelho, isso é referido como fotocromismo positivo. Quando $\lambda_{\text{máx}}(\text{A}) > \lambda_{\text{máx}}(\text{B})$, o fotocromismo é dito como inverso ou negativo. A presença de formas coloridas antes da influência da radiação é denominada fotocromismo reverso, comparado com o fotocromismo normal no qual amostras incolores se transformam em coloridas quando expostos a luz (BAMFIELD; HUTCHINGS, 2010).

A família dos espiropiranos é uma das classes de moléculas orgânicas que apresentam propriedades crômicas mais extensivamente estudadas desde a descoberta das suas propriedades fotocromicas em 1952 (BAKER et al., 1952) por Fischer e Hirshberg. Esses pesquisadores observaram que a irradiação de várias soluções de espiropiranos com luz ultravioleta causava uma mudança de cor nas soluções, sendo relatada também a reversibilidade do processo de isomerização com a utilização de luz amarela.

Os espiropiranos são formados por pelo menos dois ciclos interligados por um átomo, geralmente um carbono quaternário. A isomerização estrutural que ocorre nessa classe de molécula é reversível, entre o isômero espiro (SP) incolor de anel fechado e o isômero colorido de anel aberto com um sistema extensivo de elétrons π conjugados, chamado merocianina (MC) (Figura 1.3) (KLAJN, 2014). A transformação estrutural de SP para MC é devido a clivagem do anel pirano seguido de uma rotação molecular (CRANO et al., 1996; ERCOLE; DAVIS; EVANS, 2010; MINKIN, 2004). A exposição a luz UV causa a clivagem heterolítica da ligação espiro C-O o que possibilita a formação de uma estrutura plana, conseqüentemente, os sistemas π

das duas partes da molécula, previamente isolados, tornam-se conjugados. O que faz o isômero MC apresentar cores intensas é possibilidade do sistema conjugado de absorver fótons de radiação visível, sendo observado como um deslocamento da absorção UV na região do espectro visível (DÜRR; BOUAS-LAURENT, 2003). Na Figura 1.3 estão representadas algumas estruturas em equilíbrio de um espiropirano entre os isômeros SP e MC mais comumente descritos na literatura. Entretanto, sabe-se que outros intermediários podem existir em solução de acordo com estudos computacionais desses compostos (COTTONE et al., 2000; SHENG et al., 2004).

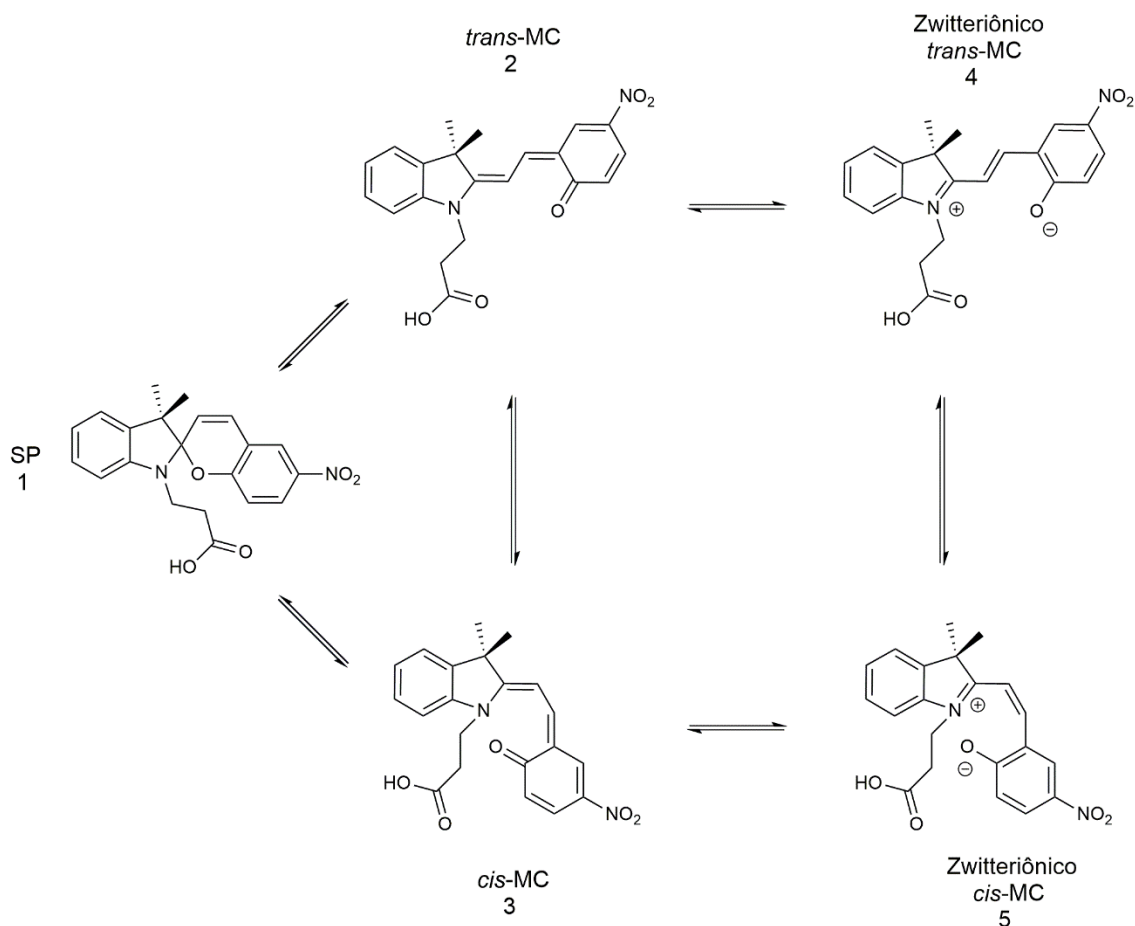


Figura 1.3: Equilíbrios entre algumas possíveis formas de um espiropirano desconsiderando estabilidades relativas entre as espécies.

O isômero representado pela molécula 1 é um espiropirano na forma SP (anel fechado), sendo que a sua isomerização para as formas *trans*-MC (2) ou *cis*-MC (3) de anel aberto depende

do tipo de estímulo aplicado e das condições do ambiente no qual este se encontra. Isto é devido a uma das características dos espiropiranos de serem sensíveis a diversos estímulos, como ao solvente, pH do meio e estímulos mecânicos, por exemplo (KLAJN, 2014). O isômero *trans*-MC é o mais comum de ser encontrado, uma vez que seus sítios de ligação estão mais disponíveis para formar ligações e/ou interações intermoleculares com outras espécies. Porém ambos os isômeros MC (*cis* e *trans*) podem coexistir em equilíbrio em solução, sendo este deslocado de acordo com os estímulos aplicados, como mudanças no pH e polaridade do solvente. Há também o equilíbrio entre as formas neutras do isômero MC e as suas respectivas formas zwitteriônicas, de 2 para 4 e 3 para 5, esse equilíbrio é geralmente ditado por características específicas dos solventes nos quais o espiropirano está solubilizado, como polaridade e capacidade de formação de ligações de hidrogênio. A Figura 1.3 apresenta alguns dos possíveis equilíbrios existentes para os isômeros dessa molécula, entretanto, podem ser encontrados outros equilíbrios que não estão representados acima, envolvendo por exemplo, formas protonadas do composto (KLAJN, 2014; WOJTYK et al., 2007).

A existência destas espécies químicas protonadas nos espiropiranos pode ser mais bem evidenciada por exemplo para derivados alquilsulfonados, geralmente solúveis em água, ao contrário da grande maioria dos derivados espiropiranos, e devido as suas propriedades e características, são classificados como fotoácidos (ABEYRATHNA; LIAO, 2017). Os fotoácidos são moléculas capazes de reversivelmente passarem por um processo de fotodissociação por prótons e reassociação térmica, sendo o estado excitado fortemente ácido, porém reversível (SHI et al., 2011). Esta subclasse de espiropiranos é capaz de isomerizar-se em presença de ácidos e bases, possibilitando sua aplicação em sistemas de sensoriamento de vapores ou meios alcalinos ou ácidos (GENOVESE; ATHANASSIOU; FRAGOULI, 2015).

Os espiropiranos se destacam das outras classes de moléculas fotocromicas devido aos seus isômeros, SP e MC, possuírem propriedades físico-químicas extremamente distintas. Essas diferenças incluem para o isômero MC seu maior volume molecular, devido a significativa mudança estrutural comparado ao isômero SP (PANAIOTOV et al., 1991), um aumento considerável no momento de dipolo elétrico, associado à separação de carga que ocorre na isomerização de SP para MC (BLETZ et al., 2002; SHEN et al., 2009). Além de outras diferenças interessantes, é válido destacar a maior afinidade do isômero MC a outros compostos

zwitteriônicos e íons metálicos. Essa afinidade é geralmente atribuída à presença do grupo fenolato na forma MC, que é capaz de se ligar e/ou interagir a diversos íons, incluindo metais, possuindo então capacidade de coordenação que não está presente no isômero SP (FEUERSTEIN et al., 2019).

Tendo em consideração essa propriedade, certos trabalhos vêm sendo realizados utilizando espiropiranos modificados para a identificação de metais específicos em meio aquoso, como foi demonstrado recentemente por Deshpande e colaboradores em (DESHPANDE et al., 2018), a síntese de um espiropirano (Figura 1.4) e sua utilização como um sensor de íons Pb^{2+} em soluções aquosas.

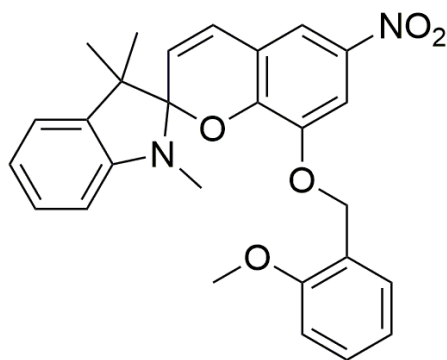


Figura 1.4: Representação estrutural do MBSP (DESHPANDE et al., 2018).

De forma similar, modificações mais complexas nas estruturas desses compostos podem dar origem a derivados interessantes, como o apresentado na Figura 1.5, e utilizados na identificação seletiva de íons Cu^{2+} em soluções aquosas contendo etanol. Nesse estudo, foram realizados testes de competição entre os íons de cobre e outros íons de interesse, como cálcio, zinco, chumbo e diversos outros (LI et al., 2022).

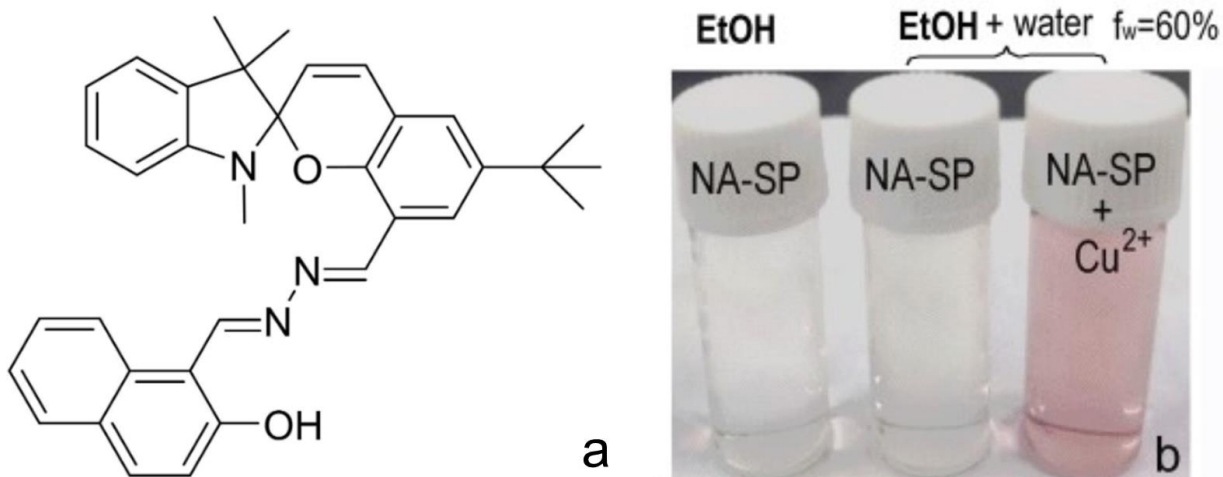


Figura 1.5: Estrutura do derivado espiropirano (a) e sua utilização na identificação colorimétrica de íons cobre (b). Adaptado de ChemistrySelect, com permissão da editora Wiley (LI et al., 2022).

Diversos estudos da literatura demonstram que as propriedades fotocromáticas dos espiropiranos são dependentes de sua estrutura eletrônica, sendo que a grande maioria desses trabalhos são conduzidos em solução (BALDRIGHI et al., 2016; CARDANO; DEL CANTO; GIORDANI, 2019; KHO; SHIN, 2017; MIGUEZ et al., 2019; TREVINO et al., 2021). Entretanto, para serem utilizados em aplicações práticas, é necessário a utilização de matrizes sólidas com viabilidade mecânica entre outras propriedades (KIM et al., 2015; MACHADO; ALEXIS; DE SOUSA, 2019; MO et al., 2017).

1.3 Materiais

Materiais poliméricos desempenham um papel importantes na nossa sociedade, nos fornecendo a oportunidade de criar, proteger e modificar as funcionalidades de objetos do cotidiano. Suas propriedades são frequentemente determinadas pela sua estrutura química, composição e topografia de superfície do material. Polímeros modificados para serem sensíveis a estímulos são uma classe de polímeros capazes de passarem por mudanças físicas e/ou químicas em resposta a pequenas mudanças externas no ambiente em que se encontram. O desenvolvimento de materiais poliméricos sensíveis a estímulos gerou um grande interesse em

várias áreas da química nos últimos anos incluindo sistemas de liberação de moléculas bioativas e desenvolvimento de sensores (HAJEBI et al., 2019; KOCAK; TUNCER; BÜTÜN, 2017; WEI et al., 2017).

O comportamento dos espiroiranos e de matrizes poliméricas estão interconectados em diversos níveis: as características do polímero em si e o modo de incorporação da molécula fotocromica, seja por ligação covalente ou dissolução no polímero hospedeiro, podem ter influências no comportamento fotocromico do material final (LI et al., 2020) (Figura 1.6). Micro e nano propriedades das matrizes, como por rigidez local, polaridade, volume disponível, assim como as interações intermoleculares cadeia-cadeia podem também afetar na eficiência e propriedades das interconversões fotocromicas.

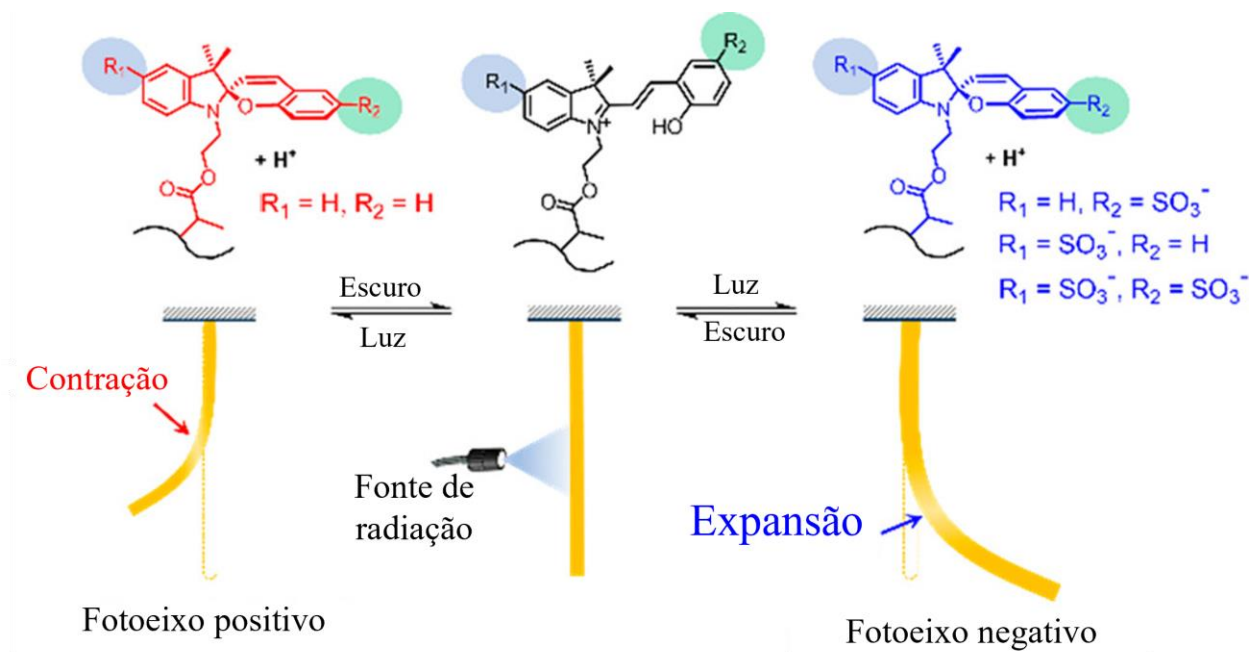


Figura 1.6: Comportamento baseado em controle de radiação de hidrogéis modificados com espiroiranos. Adaptado de Journal of the American Chemical Society, com permissão da editora American Chemical Society (LI et al., 2020).

Como um conceito geral, as transições fotocromicas são mais lentas em uma matriz polimérica em comparação quando em solução (KEYVAN RAD; BALZADE; MAHDAVIAN, 2022; WU et al., 2010; ZHU et al., 2006). Esse efeito pode ser atribuído principalmente a diminuição da movimentação segmentar das cadeias macromoleculares e do volume livre

limitado da matriz polimérica em comparação com solução. O ambiente da matriz impõe restrições espaciais ao limitar a mobilidade das moléculas e por consequência a sua capacidade de isomerizar. Além disso, a agregação das moléculas dentro do meio sólido pode influenciar a cinética e propriedades espectrais. Krongauz descreveu estes aspectos de efeito da matriz com uma investigação do comportamento de espiropiranos e azobenzenos, tendo estudos publicados que compõem muito dos primeiros trabalhos conduzidos de moléculas fotocromicas em matrizes poliméricas (DÜRR; BOUAS-LAURENT, 2003). A continuação dos estudos de cinéticas de descoloração térmica foi essencial para proporcionar o sensoriamento das dinâmicas de polímeros, assim como para possibilitar que as propriedades do material fossem otimizadas para o *switching* fotocromico (RICHERT, 1988; SUCH et al., 2003).

Polímeros podem ser processados e obtidos de diversas maneiras, por exemplo, filmes, partículas, membranas e fibras (STUART et al., 2010). Devido ao crescente interesse em materiais que possibilitam a formação de sistemas com grande área superficial, é destacado a utilização de fibras poliméricas. O que diferencia as fibras poliméricas das outras formas de polímeros são a sua maior área superficial, excelente desempenho mecânico e boa flexibilidade em funcionalidades de superfície (HUANG et al., 2003). Fibras poliméricas podem ser produzidas em várias técnicas, como trefilagem, separação de fases, automontagem e eletrofiação. Dentre essas técnicas, a eletrofiação possui vantagens excepcionais em comparação com as outras técnicas, em aspectos de eficiência, continuidade, reprodutibilidade e aplicabilidade (ALGHORAIBI; ALOMARI, 2018).

A descoberta dessa técnica não atraiu muita atenção até a sua investigação mais fundamental, no qual o mecanismo de formação das fibras de eletrofiação foi estudado por Reneker e outros pesquisadores depois da década de 1990 (FANG; RENEKER, 1997; RENEKER; CHUN, 1996; SRINIVASAN; RENEKER, 1995). Atualmente essa técnica é aplicada amplamente em nanocompositos, sistemas de liberação de fármacos, engenharia de tecido, nano-eletrodos, sensores e diversas outras áreas (DING; WANG; YU, 2019).

A configuração básica para eletrofiação é relativamente simples: uma seringa contendo solução polimérica é conectada a uma agulha, uma gota se forma na ponta da agulha devido a tensão superficial da solução. Quando uma alta tensão é aplicada, o corpo da gota se torna carregada. Para superar a tensão superficial, um jato líquido sairá da superfície, a gota esticada

pela força eletrostática é denominada como cone de Taylor. Então o jato sofre um processo de flexão e alongamento durante o período de queda até o coletor, o diâmetro das fibras diminuirá até que todo o solvente evapore, e o jato líquido se solidifica em fibras.

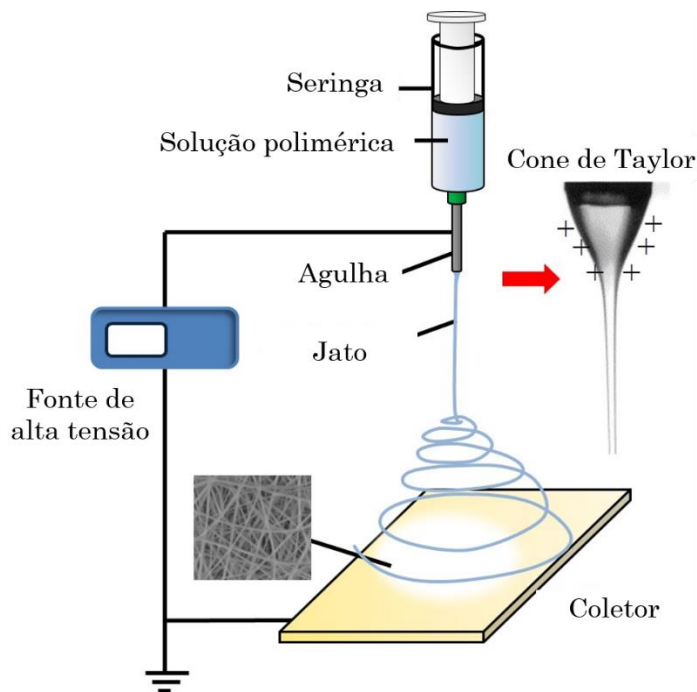


Figura 1.7: Esquema geral de um equipamento de eletrofição.

A morfologia das fibras eletrofiadas é controlada por vários parâmetros, como a concentração da solução polimérica, o diâmetro da agulha, a distância da agulha até o coletor, a tensão aplicada e o fluxo da solução. O número de fibras por unidade de área pode ser facilmente modificado através do controle do tempo de coleta e volume de solução utilizada. As fibras obtidas por eletrofição podem abranger até quatro ordens de magnitude de diâmetro (de 1 nm a 1 mm), nos quais temos uma grande variedade de características para encontrar a mais adequada para diferentes aplicações. Um exemplo disso é a utilização de fibras poliméricas modificadas com moléculas fotocrômicas para sensoriamento de metais, como foi o caso do estudo publicado por Machado e colaboradores no qual foi utilizado um polímero de polietilenoglicol esterificado com um derivado espiropirano. A técnica de eletrofição foi utilizada para produzir fibras desse polímero e o material foi capaz de obter respostas colorimétricas e de fluorescência para diversos íons metálicos (MACHADO; ALEXIS; DE SOUSA, 2019).

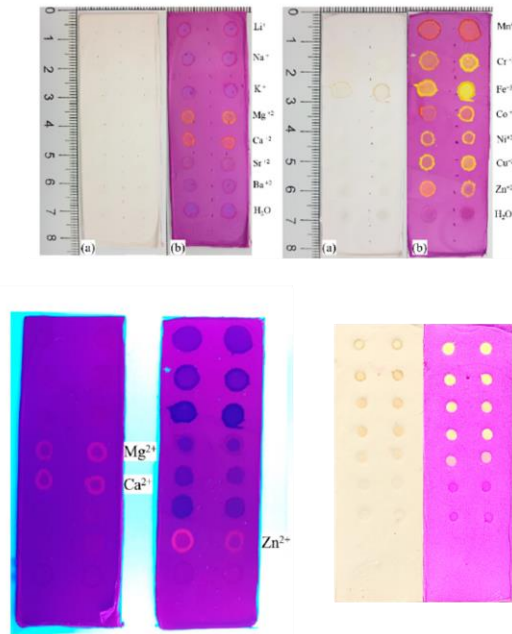


Figura 1.8: Imagens de fibras poliméricas de Polietilenoglicol modificadas com um derivado espiropirano utilizadas em testes para sensoriamento de íons metálicos com método de *screening*. Adaptado de *Molecules* sem necessidade de permissão (Creative Commons Attribution) da editora MDPI (MACHADO; ALEXIS; DE SOUSA, 2019).

1.4 Sensoriamento

Uma definição clássica de um sensor químico foi publicada na revista da IUPAC, a *Pure and Applied Chemistry*, pela divisão de Química Analítica, uma tradução livre seria: “Um sensor químico é um dispositivo que transforma informações químicas, desde a concentração de um componente específico da amostra até a análise total da composição, em um sinal analiticamente útil. A informação química, citada acima, pode ser originada de uma reação química do analito ou de uma propriedade física do sistema investigado” (HULANICKI; GLAB; INGMAN, 1991).

Tendo em vista toda a problemática de poluição que foi abordada na seção 1.1, um tema que tem igual importância à remediação, é o sensoriamento dos compostos poluentes. O monitoramento de íons pode se fundamentar em grande parte na utilização de métodos analíticos tradicionais, sabendo que eles podem trazer medidas confiáveis e precisas. No entanto, os métodos tradicionais mais conhecidos no geral enfrentam problemas inevitáveis, como alto custo

de equipamento e operação, assim como as limitações dos seus usos em ambientes fora de laboratórios controlados.

Como resultado, é de suma importância a existência de metodologias alternativas capazes de detectarem qualitativamente e quantitativamente poluentes tóxicos em ambientes naturais com precisão, seletividade e com respostas em tempo real. Em comparação, métodos colorimétricos para detecção de íons tem recebido uma atenção crescente devido às suas notáveis vantagens, especialmente na detecção rápida e no local. Mais especificamente, pode-se destacar alguns aspectos; permite detecção rápida por meio de observação a olho nu, sem a necessidade de instrumentos complexos, pode ser aplicado como técnica analítica no campo devido as suas características portáteis no caso de materiais e fácil operação, o que torna os métodos mais acessíveis a não profissionais da área. Com essas vantagens em mente, vários estudos têm sido publicados, propondo a elaboração de novos materiais para a detecção de íons, o que merece uma discussão mais aprofundada focando no tema do trabalho atual.

1.4.1 Sensores de pH

A capacidade de medir o pH é necessária para determinar certas propriedades químicas e o comportamento de um material. Controlar o pH é fundamental para controlar e evitar reações químicas indesejadas, bem como otimizar reações desejadas. Embora os sensores de pH de eletrodo de vidro possam fornecer medições precisas, rápidas e confiáveis do pH, eles também têm algumas desvantagens, como materiais delicados e a necessidade de calibração frequente (GENOVESE; ATHANASSIOU; FRAGOULI, 2015).

Tendi isso em vista, sensores colorimétricos para vapores ácidos ou básicos e pH são de grande importância, pois permitem uma mudança visual na cor da substância, além de uma resposta rápida (KEYVAN RAD et al., 2020). Apesar dos espiropiranos poderem muitas vezes serem utilizados de forma direta em solução, a ligação covalente ou a incorporação de espiropiranos em matrizes poliméricas pode aumentar a resistência à fadiga fotoquímica, melhorar a eficiência do composto e sua sensibilidade (KEYVAN RAD et al., 2020; KLAJN, 2014).

Dispositivos poliméricos contendo moléculas crômicas estão se tornando mais populares como uma alternativa de baixo custo aos instrumentos analíticos tradicionais bem estabelecidos, podendo ser montados como filmes, compósitos ou fibras. Entre esses sistemas, as fibras geralmente apresentam uma vantagem valiosa, uma alta relação área superficial/volume devido ao seu pequeno diâmetro. Em um estudo publicado por Genovese et al. (2017), foram comparados sistemas compostos de filmes e fibras contendo um derivado de espiropirano para detecção de gás para ácido acético e fórmico, observando uma redução de 25 % no tempo de resposta para o material de fibra em comparação com o filme, de mesma composição.

Os espiropiranos também podem ser utilizados para modificação de polímeros, como o caso de um trabalho por Abdollahi et al. (2018), em que um derivado espiropirano contendo um grupamento acrilato de etila foi utilizado em uma reação de copolimerização com monômeros de metil metacrilato, produzindo nanopartículas funcionalizadas. Essas nanopartículas por sua vez foram misturadas em uma polpa de celulose para se obter um papel responsivo a estímulos externos. Além de uma melhora na resistência a fadiga fotocrômica, que é o processo de degradação natural das moléculas fotocrômicas quando expostas repetidamente a radiação, foi observado também boas respostas colorimétricas a mudanças de pH em solução, como apresentado na Figura 1.9. O material também foi testado quanto a resistência a ambientes de degradação hidrolíticos, e devido a utilização de celulose como base do material, este se mostrou altamente resistente, o que é relevante para possíveis reutilizações em pHs extremos.

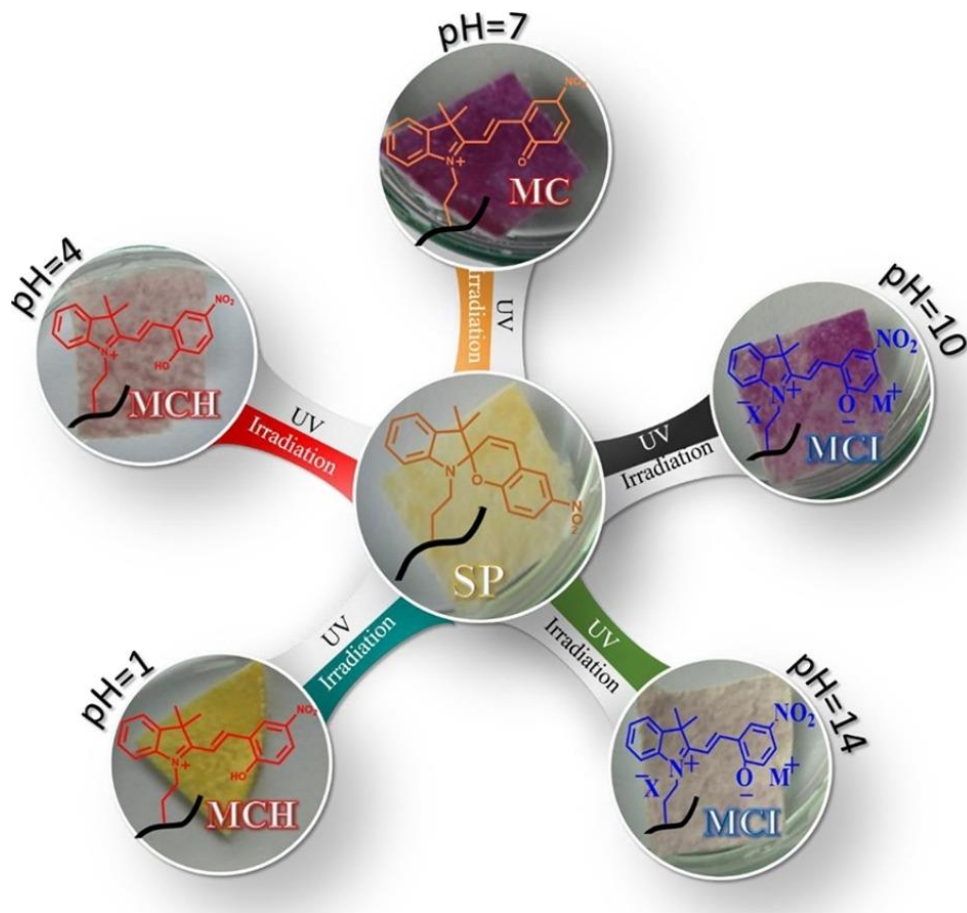


Figura 1.9: Aplicação do papel funcionalizado em diferentes pHs. Adaptado de Carbohydrate Polymers, com permissão da editora Elsevier (ABDOLLAHI et al., 2018).

Como foi mencionado na seção anterior, as fibras trazem diversas vantagens para sistemas focados em aplicações de sensoriamento, e foi a forma obtida por Keyvan Rad et al. (2020). Neste trabalho um derivado espiroirano foi utilizado em uma copolimerização por emulsão com dois monômeros, o metil metacrilato e butil acrilato. O copolímero chamado de MBSP foi solubilizado em dimetilformamida e pelo processo de eletrofiação foram obtidas fibras do MBSP, que por sua vez foi testado quanto às suas propriedades fotocromicas, e por vapores de ácido e base, o ácidocromismo. Foram utilizados ácido clorídrico e amônia como fontes dos vapores, sendo observado mudanças claras na coloração entre o meio básico e ácido, como mostrado na Figura 1.10.

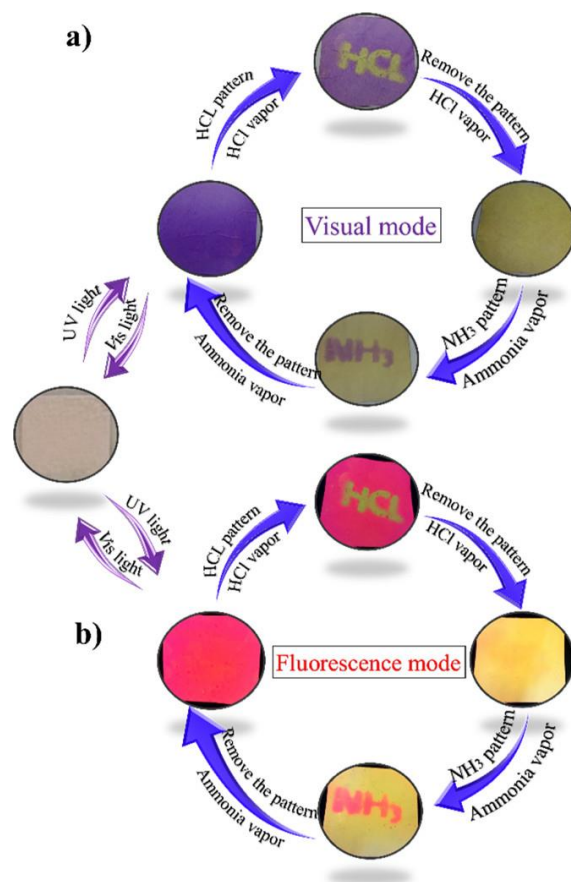


Figura 1.10: Imagens do MBSP antes e após ser exposto à vapores de HCl e amônia no (a) modo visual e (b) modo de fluorescência. Adaptado de *Macromolecules* com permissão da editora American Chemical Society (KEYVAN RAD et al., 2020).

1.4.2 Sensores de íons

No caso de sensoriamento de íons em geral, grande parte dos estudos publicados na literatura com espiropiranos são realizados em solução, sem a utilização de uma matriz sólida (TREVINO et al., 2021; WANG et al., 2019), então ainda há um grande interesse em expandir os estudos da literatura nesta área.

As moléculas fotocrômicas não necessariamente demandam de incorporações complexas em matrizes sólidas para viabilizar sua aplicação, uma abordagem mais simples é adsorção do espiropirano em uma matriz, como foi o caso abordado por Kumar et al. (2019) em que um derivado espiropirano contendo um contra íon *p*-toluenosulfonato (Figura 1.11a) foi avaliado quanto o seu potencial de sensoriamento de íons mercúrio (Hg^{2+}). O estudo em questão abordou

as mudanças de cores tanto em solução quanto no estado sólido. Na Figura 1.11b, podemos ver o derivado espiropirano solubilizado em diversos íons metálicos, e na presença do íon mercúrio a solução perde completamente sua coloração. Os pesquisadores fizeram uma adsorção em fitas de papéis de filtro, mergulhando-as em solução contendo o espiropirano estudado, após um processo de secagem eles mergulham as fitas de papel de filtro em soluções contendo os mesmos íons testados, e novamente se observa o desaparecimento da coloração em presença dos íons mercúrio (Figura 1.11c). Esse sistema mostra que é possível a detecção de íons mercúrio a olho nu, com limite de detecção de $20 \mu\text{mol.L}^{-1}$.

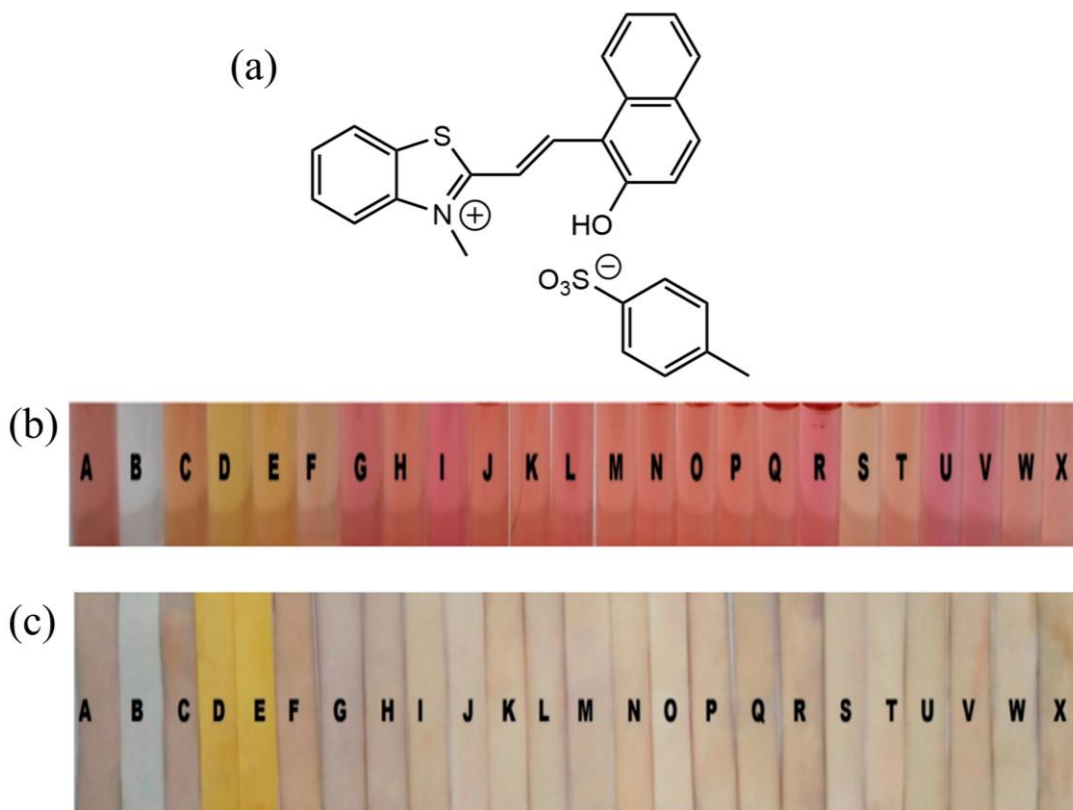


Figura 1.11: (a) Estrutura do derivado de espiropirano utilizado no trabalho. (b) O derivado se encontra solubilizado em A = Branco, sais de acetato de B = Hg^{2+} , C = Al^{3+} , D = Cr^{3+} , E = Fe^{3+} , F = Cu^{2+} , G = Rb^{+} , H = Sm^{3+} , I = Zn^{2+} , J = K^{+} , K = Gd^{3+} , L = Pb^{2+} , M = Ca^{2+} , N = Ni^{2+} , O = Cd^{2+} , P = Fe^{2+} , Q = Mg^{2+} , R = Pd^{2+} , S = Na^{+} , T = Cs^{+} , U = Li^{+} , V = Ba^{2+} , W = Co^{2+} , X = Sr^{2+} . (c) Papel com espiropirano adsorvido e os mesmo íons citados acima. Adaptado de Chemosensor sem necessidade de permissão (Creative Commons Attribution) da editora MDPI (KUMAR et al., 2019).

Estudos atuais também buscam aplicar esses tipos de materiais para fins biológicos, como identificação de íon em amostras de sangue. No caso do estudo publicado por Rani e colaboradores, um derivado espiropirano foi incorporado por adsorção em nanopartículas de polipropileno e testado em diversas concentrações de cobre em amostras de sangue, como representado na Figura 1.12. O material demonstrou alta sensibilidade e seletividade mesmo com a presença de possíveis interferentes sendo possível sua lavagem para reutilização (RANI et al., 2023).

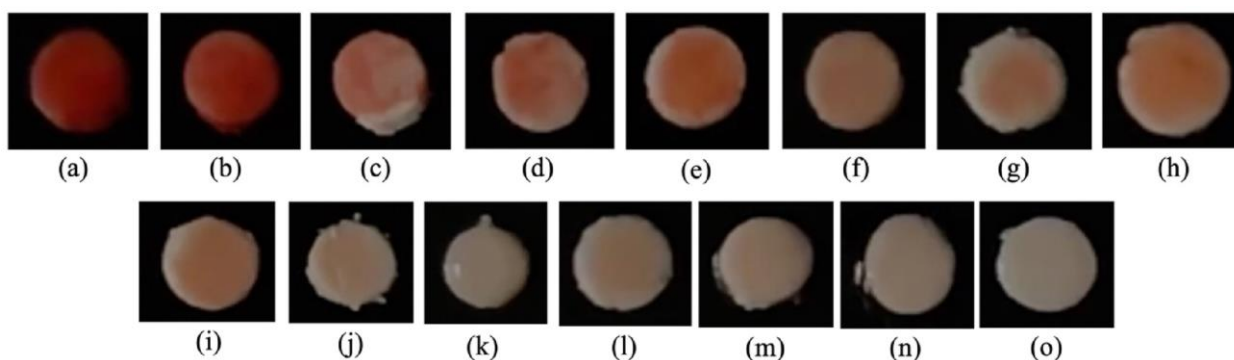


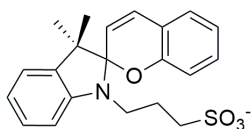
Figura 1.12: Mudança de coloração na matriz com exposição a íon cobre em amostras de sangue em concentrações diferentes em ppm (a) 77,2, (b) 61,8, (c) 49,4, (d) 32,4, (e) 21,6, (f) 14,7, (g) 13,1, (h) 11,6, (i) 9,7, (j) 8,2, (k) 6,5, (l) 4,9, (m) 3,9, (n) 2,9, (o). Reproduzido de Environmental Research com permissão da editora Elsevier (RANI et al., 2023).

Mesmo existindo estudos publicados na literatura na área de sensoriamento para identificação de íons de forma geral, ainda há uma grande lacuna na literatura sobre incorporações desses derivados mais robustas em matrizes sólidas assim como o sensoriamento de íons poluentes emergentes, como o caso dos lantanídeos.

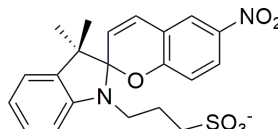
1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo Geral

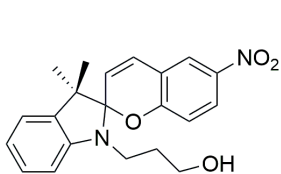
A partir do exposto objetiva-se neste trabalho o desenvolvimento de sensores químicos de pH e íons lantanídeo baseados em fibras poliméricas de policaprolactona fotocrômicas utilizando os espiroiranos representados na Figura 1.13.



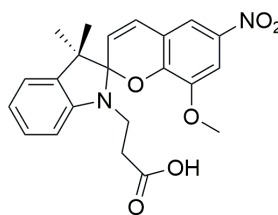
SOH



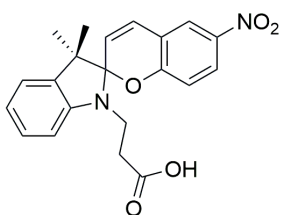
SON



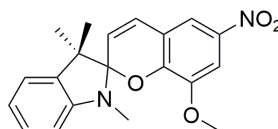
SPOH



SPOCH₃



SPCOOH



SPOCH₃M

Figura 1.13: Representação estrutural dos derivados de espiroirano SOH, SON, SPOH, SPOCH₃, SPCOOH e SPOCH₃M na forma espiro (SP).

1.5.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar os derivados espiropiranos citados acima.
- Caracterizar os derivados SON e SOH por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR), espectroscopia Raman, espectroscopia eletrônica (UV-Vis), medidas de potencial zeta (ZP), espectrometria de massas e ressonância magnética nuclear (RMN de ^{13}C e ^1H).
- Caracterizar os derivados SPOH, SPOCH₃, SPCOOH e SPOCH₃M por espectroscopia eletrônica (UV-Vis), espectrometria de massas e ressonância magnética nuclear (RMN de ^{13}C e ^1H).
- Avaliar mudanças colorimétricas macroscópicas dos espiropiranos com relação a diferentes estímulos externos.
- Realizar a formação das fibras poliméricas fotocromicas em sistema monoaxial através da técnica de eletrofiação com os espiropiranos sintetizados e o polímero policaprolactona (PCL).
- Caracterizar morfologicamente as fibras preparadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ângulo de contato.
- Investigar a potencial capacidade das fibras contendo SON ou SOH quanto à identificação seletiva de vapores de meios ácidos e básicos.
- Investigar a potencial capacidade das fibras contendo SPOCH₃, SPCOOH e SPOCH₃M quanto a identificação de íons lantanídeos.

CAPÍTULO 2
MATERIAIS E MÉTODOS

2. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente Capítulo 2 serão apresentados as metodologias de síntese dos seis derivados espiropiranos abordados na tese assim como os metodologias de análise para os espiropiranos e seus respectivos materiais com policaprolactona. Todos os reagentes e solventes citados nesse capítulo foram obtidos comercialmente e utilizados sem purificação prévia, a menos que indicado.

2.1 Síntese dos espiropiranos

A metodologia de síntese para os SON e SOH seguiu de acordo com a literatura (SHI et al., 2011), divididas em duas etapas: primeiramente, 2,3,3-trimetilindoleína é adicionado a 1,3-propanosultona com razão molar 1:1, sob agitação magnética, sendo mantido o aquecimento a 90 °C por 4 horas em atmosfera de nitrogênio. O produto dessa etapa (2,3,3-trimetil-1-(3-propilsulfonato)-3*H*-indólio), obtido como um sólido de coloração púrpura foi filtrado e lavado com éter etílico a frio, sendo utilizado na próxima etapa sem purificação adicional (Figura 2.1). Ao final da primeira etapa, obteve-se sólidos de cor púrpura com rendimento de 90 % para o SOH e 85 % para o SON, obtidos separadamente e ambos utilizados apenas para a segunda etapa de síntese dos respectivos espiropiranos

Para a segunda etapa de obtenção do SOH e SON, o produto da etapa anterior foi adicionado ao 2-hidroxibenzaldeído (para obtenção do SOH) ou 2-hidroxi-5-nitrobenzaldeído (para obtenção do SON) e na razão molar de 1:1 em etanol anidro. A reação foi mantida em refluxo, com aquecimento de 79 °C e agitação magnética por 16 horas. O produto final da reação de obtenção do SOH foi isolado por filtração como um sólido laranja com rendimento de 74 %. O produto final da reação de obtenção do SON foi também isolado por filtração, como um sólido verde, com rendimento de 78 %. Ambos os rendimentos foram satisfatórios e esperados de acordo com a literatura utilizada.

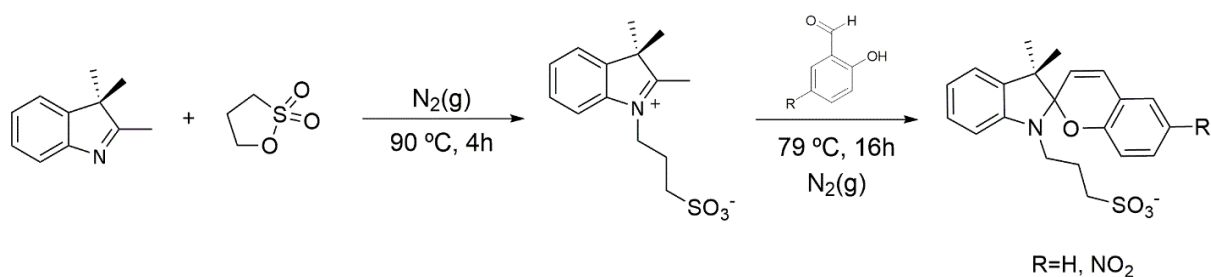


Figura 2.1: Reação geral de síntese do SOH e SON.

A síntese do SPOH foi adaptada da literatura (RAYMO; GIORDANI, 2001), dividida em 3 etapas: Inicialmente, 2,3,3-trimetilindoleína é adicionado ao 3-bromo-1-propanol na razão molar de 1:1, utilizando acetonitrila como solvente, sob agitação constante, mantendo refluxo com aquecimento à 82 °C por 24 horas em atmosfera de nitrogênio. Após esse período o solvente foi retirado por rota-evaporação em pressão reduzida, o produto foi obtido como um sólido de coloração púrpura e foi utilizado na próxima etapa sem purificação adicional (Figura 2.2).

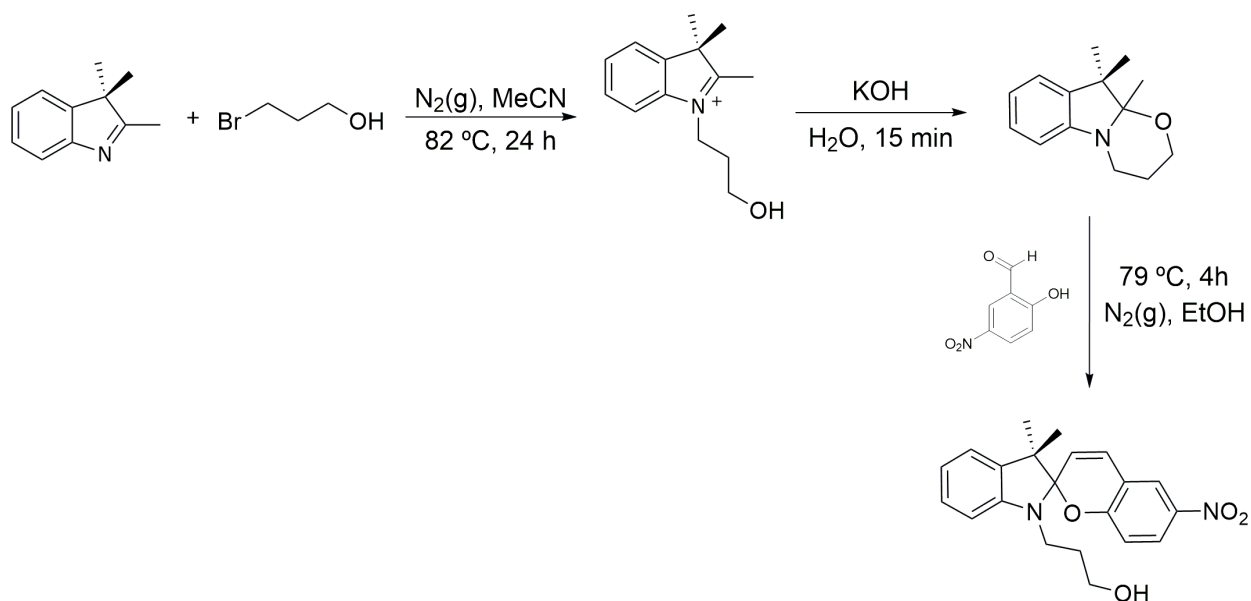


Figura 2.2: Reação geral de síntese do SPOH.

A segunda etapa consistiu em reagir o sólido obtido anteriormente com KOH em razão molar de 1:1,5 em água com agitação durante 15 minutos. Em seguida foi realizada a extração

líquido/líquido com éter etílico. A fase orgânica foi concentrada por rota-evaporação em pressão reduzida sendo obtido como produto um óleo vermelho.

Por fim, o óleo obtido foi adicionado ao 2-hidroxi-5-nitrobenzaldeído em razão molar de 1:1 em etanol anidro, sendo mantido refluxo e agitação por 4 horas em atmosfera de nitrogênio. O produto final da reação, isolado por filtração, foi lavado com etanol e obtido como um sólido vermelho escuro com rendimento de 7 %. O baixo rendimento encontrado pode estar relacionado a dois fatores: falta de purificação do produto nas primeiras duas etapas e a diferença de estrutura dos compostos com relação ao procedimento da literatura (Figura 2.3). De forma geral, a quebra de ligações em anéis de seis membros necessita de mais energia do que em anéis de cinco membros, o que pode ter dificultado a terceira etapa de síntese e causado uma diminuição no rendimento final da reação.

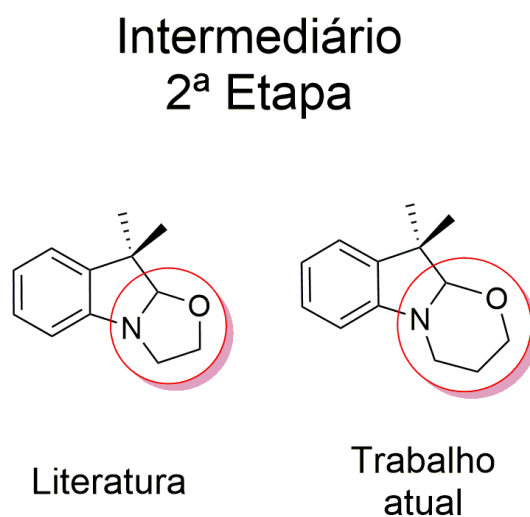


Figura 2.3: Representação estrutural dos intermediários da segunda etapa de síntese do SPOH.

A metodologia de síntese para o SPCOOH seguiu de acordo com a literatura (FISSI et al., 1995), sendo que a mesma foi dividida em duas etapas. A etapa inicial é caracterizada pela reação entre a 2,3,3-trimetilindoleína e o ácido iodopropan-3-óico, com razão molar 1:1, sob agitação, aquecimento a 100 °C e atmosfera de nitrogênio com duração de 3 horas (Figura 2.4), ao final da reação obtém-se um sólido de coloração violeta escura, sendo o mesmo dissolvido em água destilada e em seguida lavado com clorofórmio. A evaporação da água resulta em um

sólido bege com rendimento de 87 % e nomenclatura Iodeto de 1-(2-carboxietil)-2,3,3-trimetil-3*H*-indólio, que foi utilizado na segunda etapa sem necessidade de purificação adicional.

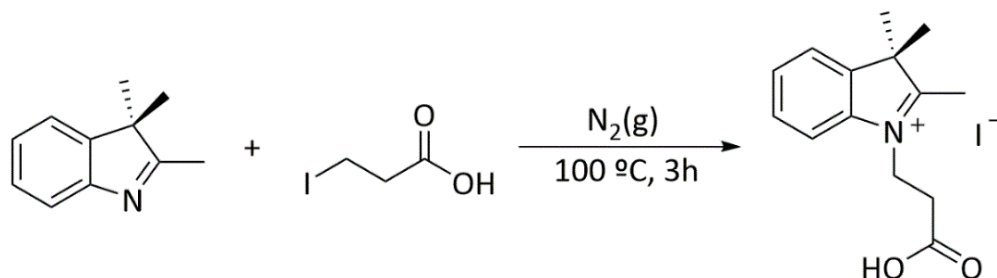


Figura 2.4: Reação da primeira etapa para obtenção do iodeto de 2,3,3-trimetil-1-propil-3*H*-indólio.

A segunda etapa consiste em reagir o produto da primeira etapa, o iodeto citado acima, e o 2-hidroxi-5-nitrobenzaldeído em presença de metil-piperidina com razão molar 1:1. Os três reagentes foram dissolvidos em 2-butanona e a solução é colocada sob refluxo a 80 °C por 3 horas (Figura 2.5). Após esse período a solução foi deixada em repouso por 24 horas sendo observado a formação de cristais e precipitado na forma de pó, ele foi filtrado e lavado com metanol, obtendo-se o SPCOOH com rendimento satisfatório final de 66 %.

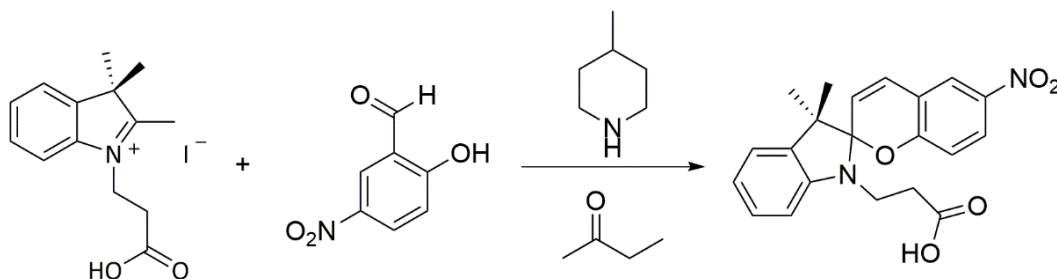


Figura 2.5: Reação da segunda etapa de síntese do SPCOOH.

Para a síntese do SPOCH₃, um derivado inédito de espiropirano, uma combinação de metodologias da literatura foram adaptadas (FEUERSTEIN et al., 2019; FISSI et al., 1995), consistindo de duas etapas: na primeira parte é realizada a reação entre a 2,3,3-trimetilindoleína e o ácido iodopropan-3-oico, com razão molar de 1:1, sob agitação, aquecimento a 100 °C e atmosfera de nitrogênio com duração de 3 horas (Figura 2.6), ao final da reação foi obtido um sólido de coloração violeta escura, sendo o mesmo dissolvido em água destilada e em seguida lavado com clorofórmio. A evaporação em pressão reduzida da água resultou em um sólido bege

com rendimento de 91 %, que foi utilizado na segunda etapa, sem necessidade de purificação adicional.

A segunda etapa consiste em reagir o sólido obtido com o 3-metoxi-5-nitrosalicilaldeído em presença de metil-piperidina com razão molar de 1:1:1. A reação utilizou a 2-butanona como solvente e a solução foi colocada sob refluxo a 80 °C por 4 horas em atmosfera de nitrogênio. Após esse período a solução foi deixada em repouso por 48 horas em baixas temperaturas, sendo observado a formação de cristais com coloração roxa, o precipitado foi filtrado e lavado com acetona a frio, obtendo-se o SPOCH₃ de coloração verde acinzentado com rendimento final de 44 %. Embora o rendimento para a SPOCH₃ tenha sido inferior aos demais (SOH e SON) este valor está de acordo com outras metodologias descritas na literatura para a obtenção de derivados de espiropirano (WIMBERGER; ANDRÉASSON; BEVES, 2022; ZHANG et al., 2019).

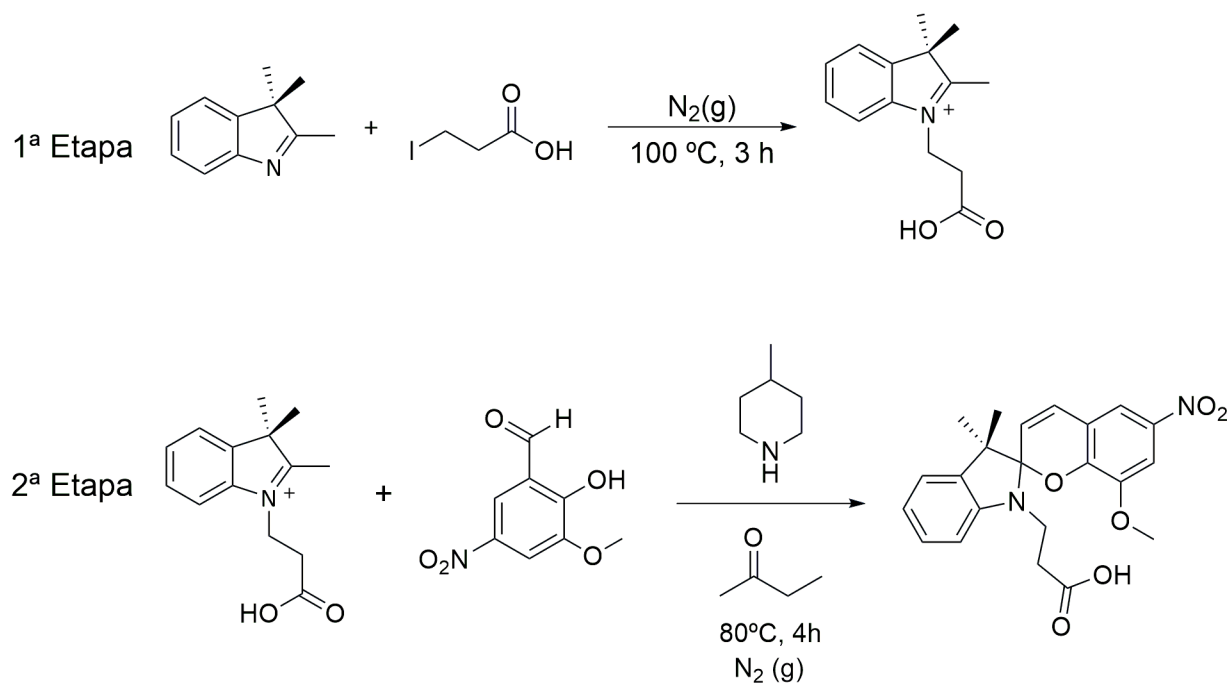


Figura 2.6: Etapas de reação de síntese do SPOCH₃.

O SPOCH₃M foi sintetizado de acordo com a literatura, sem modificações (FEUERSTEIN et al., 2019). A reação consiste em etapa única entre o 1,3,3-trimetil-2-metilenoindoleina e o 3-metoxi-5-nitrosalicilaldeído, com razão molar 1:1, sob agitação magnética, com refluxo e

aquecimento a 80 °C por 5 horas. O solvente utilizado na reação foi o etanol anidro, que posteriormente o período de reação é removido por evaporação em pressão reduzida. O produto é então recristalizado em quantidades reduzidas de etanol, filtrado e lavado com água, obtendo-se o SPOCH₃M como um sólido verde amarelado com rendimento final de 96 %. Este rendimento está de acordo com a metodologia de base utilizada.

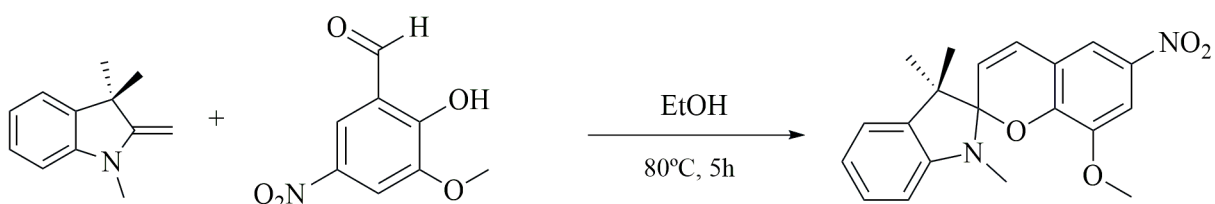


Figura 2.7: Reação da síntese do SPOCH₃M.

2.2 Espectroscopia na região do infravermelho por refletância total atenuada

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos à temperatura ambiente utilizando um espectrofotômetro com transformada de Fourier (FT-IR) acoplado com o acessório de refletância total atenuada (Perkin Elmer – Spectrum 100) para os derivados SON e SOH e os seus respectivos sistemas poliméricos. Foram feitas 16 leituras com uma resolução de 4 cm⁻¹, com varredura na faixa de 4000 a 650 cm⁻¹ para cada análise. Todas as medidas foram realizadas na Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), e todas as amostras foram utilizadas no estado sólido, previamente secas pressão reduzida para evitar influências de solventes.

2.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de Hidrogênio (¹H) e Carbono (¹³C) de todos os derivados espiropiranos

Os espectros de RMN de ¹H e ¹³C foram obtidos para todos os derivados espiropiranos sintetizados em um espectrômetro Bruker ONEBAY ASCEND 400 ou Bruker ASCEND600-NEO em uma frequência de ressonância de 400 ou 600 MHz, respectivamente, a 27 °C e em um tubo de quartzo de 5 mm. As análises foram realizadas no LAREMAR do Departamento de

Química da Universidade Federal de Minas Gerais em Belo Horizonte (MG). Para todas as amostras DMSO_{d6} foi utilizado como solvente, com exceção do SPCOOH em que foi utilizado ACN_{d3} .

2.4 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do ultravioleta-visível (UV-vis)

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível dos espiropiranos foram obtidos utilizando um espectrofotômetro Varian do modelo Cary 50 Scan, com uma resolução de 1,5 nm e uma varredura na faixa de 200 a 800 nm. Todas as medidas foram realizadas na UNIFEI, utilizando cubetas de quartzo com capacidade de 1,5 mL e caminho ótico de 10 mm ou capacidade de 5,0 mL e caminho ótico de 10 mm, sendo todas as amostras analisadas em solução e temperatura ambiente.

Para os espiropiranos SOH e SON todas as análises utilizaram soluções preparadas com 7,0 mg do respectivo derivado em 25,0 mL de água Milli-Q® e pHs ajustados com soluções de HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e NaOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Para os espiropiranos SPOH, SPOCH_3 , SPCOOH e SPOCH_3M as análises foram preparadas com 0,5 mg do respectivo derivado em 5,0 mL de acetonitrila e espectros foram obtidos com influência de radiação ultravioleta (365 nm) ou radiação visível (430-660 nm)

Para o experimento de Job utilizando os espiropiranos SPOCH_3 e SPOCH_3M , soluções estoque de espiropiranos e íons de lantanídeos foram preparadas em uma concentração de $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ em acetonitrila. Uma série de soluções com frações molares variáveis de cada espiropirano e cada íon de lantanídeo foram preparadas misturando as soluções estoque em volumes iguais com frações molares de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 e 0,9, sempre totalizando fração molar de 1,0, e seus espectros de absorção foram medidos.

2.5 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras de espiropiranos SON e SOH e suas respectivas fibras poliméricas foram coletados em um espectrômetro RFS 100 FT-Raman Bruker equipado com

um detector de germânio usando nitrogênio líquido como refrigerante e excitado com um feixe de 1064 nm de um laser NdYAG. As amostras foram colocadas em pequenos copos de alumínio; a luz do laser, com potência de 50-100 mW, foi introduzida e focada na amostra, e a radiação espalhada foi coletada a 180 °. Para cada espectro, uma média de 256 varreduras foram coletadas com uma resolução de 4 cm⁻¹ no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹. Cada espectro foi obtido pelo menos duas vezes para garantir a reprodutibilidade da intensidade e posição do número de onda. Todas as medidas foram realizadas presencialmente no Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

2.6 Espectrometria de Massas (MS)

As análises de massa para os espiropiranos SON, SOH, SPOCH₃, SPCOOH e SPOCH₃M foram realizadas em um sistema 6530 Accurate-Mass Q-TOF equipado com fonte Dual AJS ESI e um instrumento de cromatografia líquida de alto desempenho 1260 Infinity II como sistema de injeção, ambos da Agilent Technologies. Durante as análises a temperatura ambiente a 23 °C foi controlada por meio de ar-condicionado. O nível de umidade da sala foi monitorado por um Termo-higrômetro Digital e permaneceu dentro da faixa de 56-60 %. Antes das análises, foi realizada uma calibração de massa usando solução de calibração Agilent no modo Standard (3200 m/z) Extended Dynamic Range (2 GHz) seguido de limpeza do sistema MS com uma solução comercial de lavagem Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) contendo acetonitrila, ciclohexano, diclorometano e álcool isopropílico, usando um fluxo de 0,4 mL.min⁻¹ por 15 min. Cada amostra (15,0 µL) foi injetada diretamente através do sistema HPLC usando uma fase móvel composta por acetonitrila e ácido fórmico (99,5:0,5 % v/v) a uma taxa de fluxo de 0,4 mL.min⁻¹. Os dados foram coletados no modo ESI positivo operado em varredura completa de m/z 100 – 1000 a uma taxa de varredura de 1 espectro.seg⁻¹. A voltagem capilar foi ajustada em +3,5 kV e a voltagem do fragmentador foi ajustada em 70 V. A pressão do nebulizador foi mantida a 50 psig, gás de secagem a 350 °C com vazão de 12 L.min⁻¹ e gás de bainha a 325 °C com taxa de fluxo de 11 L.min⁻¹. Todas as medidas foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

2.7 Análises de propriedades dos espiropiranos

2.7.1 Titulação ácido base

Titulações ácido-base foram realizadas para os derivados de espiropirano SON e SOH. Os espiropiranos SON (a $0,16 \text{ mmol.L}^{-1}$) ou SOH (a $0,18 \text{ mmol.L}^{-1}$) foram dissolvidos em água Milli-Q[®] e então essas soluções foram acidificadas usando HCl para pH 2,2 para SOH e 2,5 para SON. Alíquotas de NaOH foram adicionadas gradativamente e o pH elevado até 12,0.

Titulações semelhantes foram realizadas para adquirir medidas de condutividade elétrica (k) e potencial zeta (ZP). Os valores do ZP foram obtidos através de medidas de mobilidade eletroforética (EM) usando a equação de Smoluchowski (XU, 1993). Valores de EM foram obtidos por meio da técnica de micro-eletroforése com laser doppler, com ângulo de espalhamento de 173° com o aparelho Malvern Zetasizer Nano ZS. Simultaneamente, valores de k também foram obtidos. A titulação e a homogeneização foram realizadas na velocidade de agitação de 150 rpm usando um agitador magnético a 27°C . Imediatamente após cada injeção de titulante, as amostras foram retiradas com uma seringa e inseridas em um capilar de células dobradas descartáveis (DPS1060) na qual suas medidas de ZP e k foram obtidas a 25°C , após 30 s de tempo de equilíbrio usando um sistema Peltier acoplado no Zetasizer. Os valores de ZP e k foram determinados pela média de cinco medidas independentes, cada uma obtida como a média de 10 contagens. Com o objetivo de verificar mudanças macroscópicas e inferir sobre possíveis aplicações práticas dos derivados de espiropirano, as cores das soluções de ambas as moléculas (SON e SOH) foram registradas em diferentes valores de pH durante as titulações.

2.8 Obtenção e propriedades das fibras poliméricas

2.8.1 Obtenção das fibras pelo processo de eletrofição

As fibras de PCL (massa molecular = 43.000 Da) foram preparadas usando uma solução de 30 % em peso em DMF/DCM (8,5:1,5 vol) contendo de 0,5 a 2,0 % em peso de SON (PCL-SON) ou SOH (PCL-SOH) ou 5,0 % em peso de SPCOOH (PCL-SPCOOH), SPOCH₃ (PCL-SPOCH₃) ou SPOCH₃M (PCL-SPOCH₃M). Todas as fibras foram obtidas usando uma bomba de infusão Harvard Apparatus PHD 2000 e um gerador de voltagem Gamma High Voltage. Os

parâmetros de eletrofiação são apresentados na Tabela 2.1. O ajuste dos parâmetros é feita durante o processo com auxílio de um microscópio ótico para verificar se a morfologia das fibras se encontra sem gotas e sem partículas, podendo ser necessário alterar os parâmetros dezenas de vezes até a sua otimização.

Tabela 2.1: Parâmetros utilizados para obter fibras eletrofiadas de PCL.

Fibras	Taxa de fluxo da solução (mL/h)	Distância até o coletor (cm)	Diferença de potencial (kV)
PCL	5,0	19	15
PCL-SOH-2,0%	1,3 e 2,0	12 e 18	10 e 14
PCL-SON-2,0%	1,2 e 2,0	13 e 19	11 e 14
PCL-SOH-1,0%	2,0	15	14
PCL-SON-1,0%	1,8	23	14
PCL-SOH-0,5%	4,0	15	12
PCL-SON-0,5%	2,0	20	14
PCL-SPCOOH-5,0%	2,5	17	15
PCL-SPOCH₃-5,0%	2,0	18	14
PCL-SPOCH₃M-5,0%	2,5	17	15

2.8.2 Ângulo de contato

A hidrofobicidade das fibras foi investigada na superfície superior das fibras eletrofiadas usando um sistema de medição de ângulo de contato G10 (Krüss GmbH) por meio do método de gota séssil, à temperatura ambiente, usando 10 x 5 µL gotas de Milli-Q[®] água para cada amostra de fibra. Os valores apresentados na seção de discussão foram obtidos pelo cálculo do desvio padrão e da média aritmética dos 10 ângulos obtidos da análise.

2.8.3 Microscopia eletrônica de varredura

As observações morfológicas e microanálises químicas das fibras poliméricas contendo SON ou SOH foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Phenom ProX,

ThermoFischer Scientific). O detector de MEV utilizado foi BSE (Back-scattered Electron Detector). Não foi necessário tratamento prévio para essas amostras. Para as amostras das fibras contendo SPOCH₃, SPCOOH ou SPOCH₃M foi utilizado o microscópio FEI TECNAI G2 e Quanta 200 FEG-FEI operado em 5 kV. Amostras secas foram cobertas com 5 nm de camada de ouro utilizando BAL-TC MC5010. Os diâmetros de todas as fibras foram medidos a partir de imagens MEV usando pelo menos 20 medições de cada três micrografias diferentes, usando o software de análise ImageJ.

2.8.4 Análises de sensoriamento de vapores de ácido e base

Para os testes de sensoriamento para vapores de ácido e de base, foram colocadas lâminas de microscópio, as quais foram utilizadas como suporte para depositar as fibras poliméricas durante o processo de eletrofição. As faces das lâminas contendo as fibras de PCL contendo SON ou SOH foram colocadas diretamente sobre aberturas de frascos de vidro contendo 5 mL de ácido clorídrico (HCl) 37 % e hidróxido de amônio (NH₄OH) 28 % por diferentes períodos de tempo. Imagens foram registradas das faces superiores das lâminas de vidro, evidenciando a interação do material polimérico com ambos os vapores. Como controle, foi realizado um experimento nas mesmas condições descritas para as soluções de ácido e base com água Milli-Q®, no qual nenhuma variação foi observado nos materiais.

2.8.5 Triagem de lantanídeos

Para a triagem dos íons de lantanídeos nas fibras de PCL contendo SPCOOH, SPOCH₃ ou SPOCH₃M, foram testados todos os elementos, com exceção do Promécio (radioativo). As soluções foram preparadas com sais de nitratos dos lantanídeos em etanol, com concentração de 3,0 mg.mL⁻¹ referente aos respectivos sais. Gotas de 2,5 µl de cada solução foram depositadas em cada placa contendo a fibra.

2.8.5 Fluorescência em estado estacionário

Soluções foram preparadas com espiropiranos em uma concentração de $0,05 \text{ mmol.L}^{-1}$ e íons lantanídeos (La^{3+} ou Lu^{3+}) a $0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ em acetonitrila. Experimentos de fotoluminescência foram realizados em solução de acetonitrila, excitados com um laser de diodo comercial com comprimento de onda $\lambda_{\text{excitação}} = 405 \text{ nm}$ e os espectros foram coletados através de uma fibra ótica conectada ao espectrômetro compacto USB2000 da Ocean Optics. O mesmo sistema e laser de excitação foram utilizados para as análises das fibras em estado sólido.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÕES: SENSORIAMENTO QUÍMICO DE pH

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES: SENSORIAMENTO QUÍMICO DE pH

No presente Capítulo 3 serão abordados a caracterização estrutural dos espiropiranos SON e SOH por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H -RMN), espectroscopia na região do Infravermelho, espectrometria de massas e espectroscopia Raman. As propriedades acidocrômica dos derivados foram explorados por espectroscopia de absorção na região do UV-vis e titulações potenciométricas analisando variações de pH, condutividade e potencial zeta. Posteriormente a incorporação dos derivados em fibras de PCL foram avaliados a capacidade dos materiais em serem utilizados como sensores colorimétricos de variação de pH com vapores de ácido e base.

3.1 Caracterização estrutural dos espiropiranos SON e SOH por análise de espectroscopia de ressonância magnética nuclear

As Figura 3.1a e Figura 3.1b mostram os espectros de ^1H -RMN para SOH e SON, respectivamente, incluindo suas estruturas químicas inseridas e com os hidrogênios numerados, para quais as análises foram realizadas em dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6). Os resultados encontrados corroboram os dados da literatura (BERTON et al., 2020) e estão de acordo com os resultados apresentados nas seções seguintes de caracterização estrutural (Espectroscopia na região do Infravermelho, Espectroscopia Raman e Espectrometria de Massas). As atribuições dos deslocamentos químicos dos hidrogênios, de ambos derivados SON e SOH, estão apresentadas na Tabela 3.1, assim como o número de hidrogênios e a multiplicidade. Sinais que poderiam estar relacionados com possíveis impurezas são comuns de serem observados em derivados espiropiranos devido aos equilíbrios entre diversos isômeros que podem existir em solução, como relatado na literatura (BERTON et al., 2020; FEUERSTEIN et al., 2019).

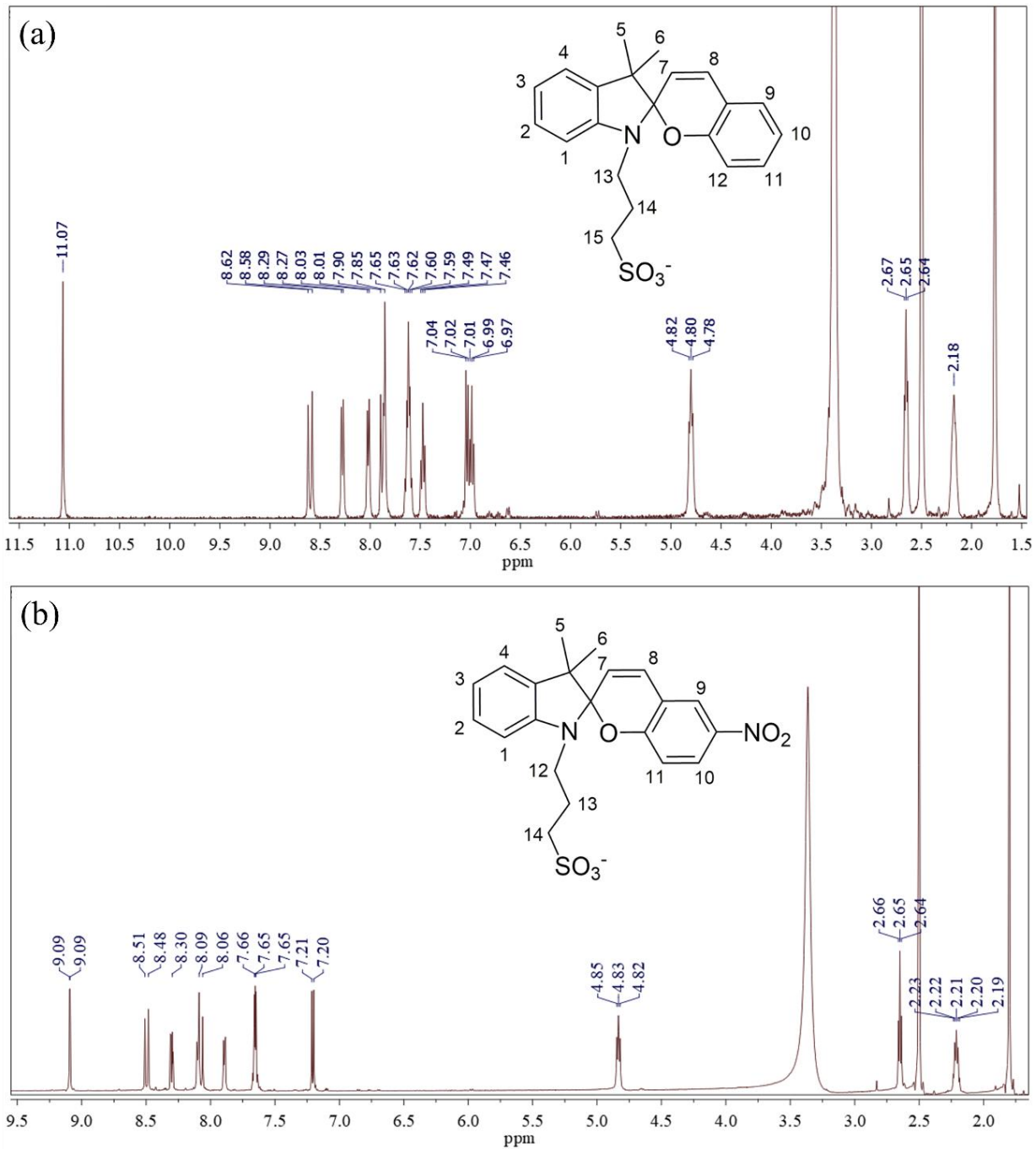


Figura 3.1: Espectro de ¹H-RMN do SOH (a) e SON (b) a 400 MHz em DMSO_{d6}.

Tabela 3.1: Deslocamentos químicos de ^1H -RMN para os hidrogênios dos derivados espiropiranos SOH e SON, incluindo número de hidrogênios e multiplicidade.

Hidrogênio	SOH	SON
1	8,02 (1H) <i>d</i>	8,10 (1H) <i>m</i>
2-3	7,62 (2H) <i>m</i>	7,65 (2H) <i>m</i>
4	7,85 (1H) <i>s</i>	7,89 (1H) <i>m</i>
5-6	1,77 (6H) <i>s</i>	1,80 (6H) <i>s</i>
7	7,88 (1H) <i>d</i>	8,07 (1H) <i>d</i>
8	8,60 (1H) <i>d</i>	8,50 (1H) <i>d</i>
9	7,03 (1H) <i>d</i>	9,09 (1H) <i>s</i>
10	6,99 (1H) <i>t</i>	8,31 (1H) <i>dd</i>
11	7,47 (1H) <i>t</i>	7,20 (1H) <i>d</i>
12	8,30 (1H) <i>d</i>	4,83 (2H) <i>t</i>
13	4,80 (2H) <i>t</i>	2,21 (2H) <i>m</i>
14	2,18 (2H) <i>m</i>	2,65 (2H) <i>t</i>
15	2,65 (2H) <i>t</i>	-----

Os sinais encontrados próximos do deslocamento químico (δ) 2,5 são referentes ao solvente utilizado, DMSO_{d6} , e em 3,3 referente a água presente no sistema (GOTTLIEB; KOTLYAR; NUDELMAN, 1997).

3.2 Caracterização estrutural dos espiropiranos SON e SOH por Espectroscopia de Massas

Os espectros de massas dos derivados espiropiranos SOH e SON estão apresentados respectivamente nas Figura 3.2 e Figura 3.3, nas quais estão destacados os fragmentos de maior relevância para a análise. Para a análise do SOH, um pico de íon molecular M-1 pode ser encontrado em 383,2 m/z , sendo esse pico comumente encontrado em moléculas contendo aminas, que é o caso do SOH, devido à quebra da ligação C-H do Carbono diretamente ligado ao átomo de Nitrogênio. Para o SON foi observado um pico M+2 em 431,1 m/z (SON + 2H⁺). Esses valores apresentados estão de acordo com as estruturas propostas dos compostos.

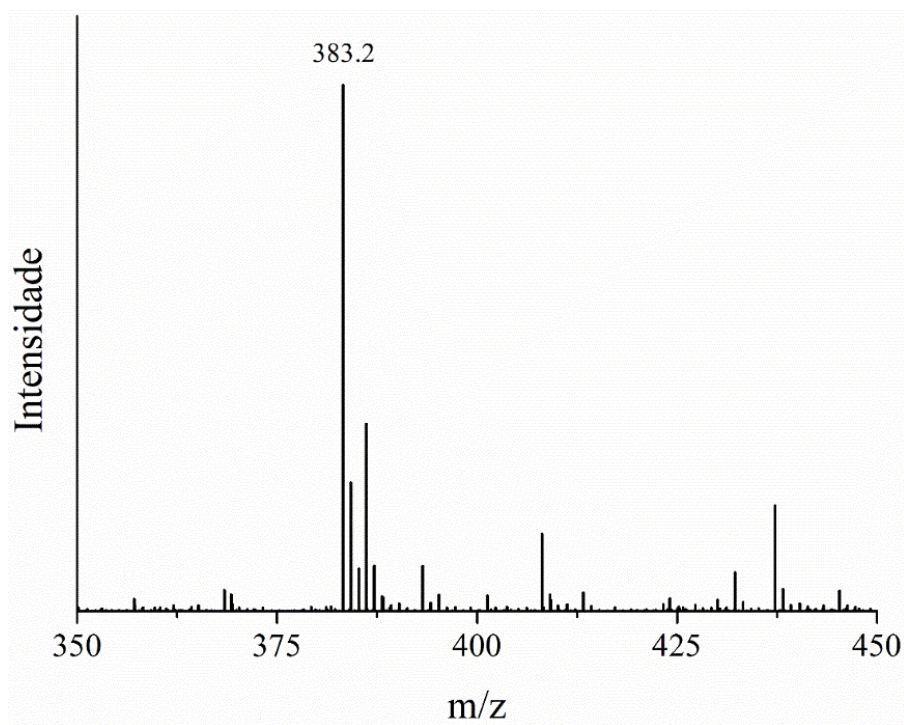


Figura 3.2: Espectro de massas do derivado espiropirano SOH.

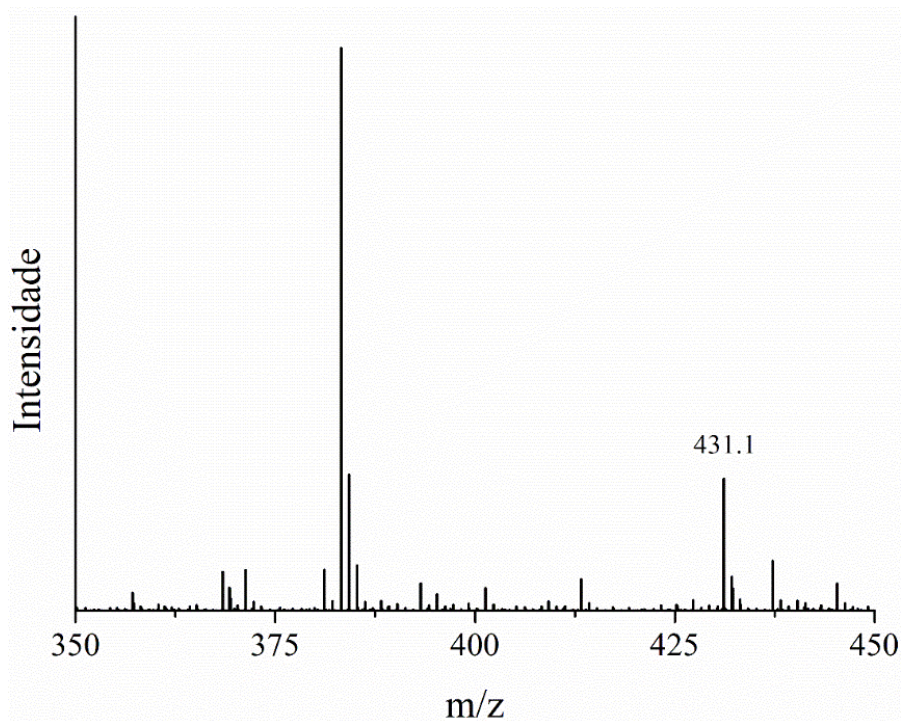


Figura 3.3: Espectro de massas do derivado espiropirano SON.

3.3 Caracterização eletrônica dos espiropiranos por espectroscopia de absorção na região do UV-vis

Além das análises de caracterização estrutural que foram descritas nos tópicos anteriores, os derivados espiropiranos, SOH e SON, também foram analisados por meio da técnica de espectroscopia de absorção na região do UV-vis para avaliar suas propriedades eletrônicas. Os fotoácidos SON e SOH, ao contrário da maioria dos espiropiranos (incluindo o SPOH e o SPOCH₃), são solúveis em água e exibem coloração imediatamente após sua solubilização (BERTON et al., 2021). Esta evidência macroscópica implica que os isômeros merocianina (MC e MCH⁺) podem ser favorecidos em solução aquosa em detrimento dos isômeros SP e SPH⁺. O equilíbrio entre esses quatro isômeros para os derivados que apresentam propriedades de fotoácidos está apresentado abaixo na Figura 3.4.

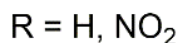
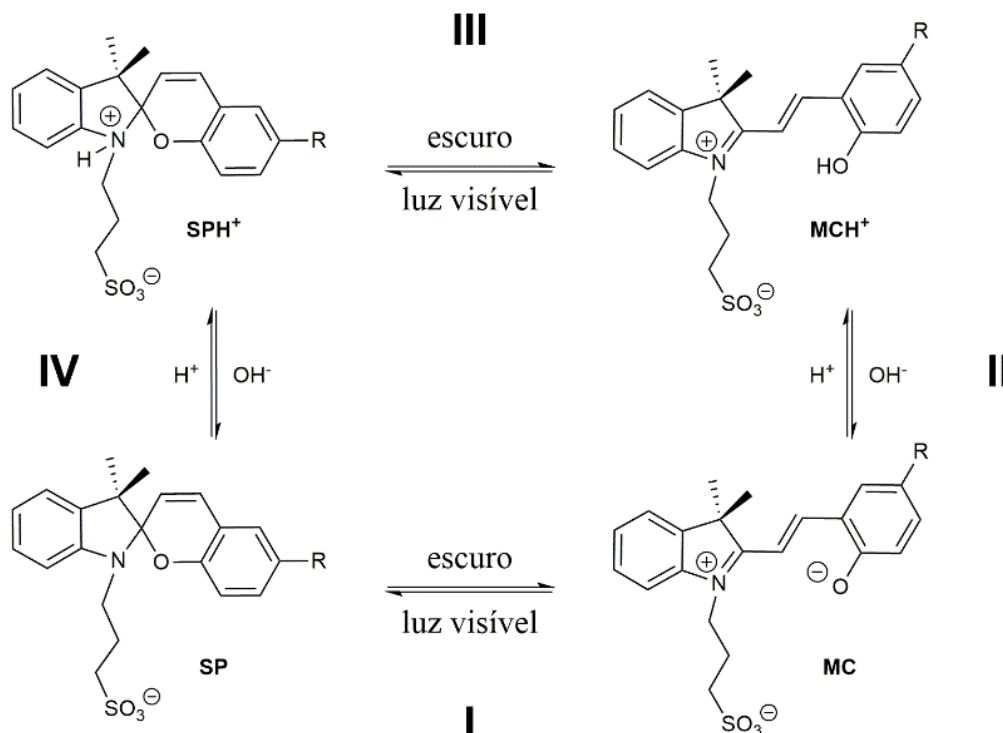


Figura 3.4: Equilíbrios em meio aquoso entre os isômeros SP, SPH⁺, MC e MCH⁺ baseados em acidez/basicidade e/ou irradiação de luz visível, para as espécies SOH e SON.

A Figura 3.5 mostra os espectros UV-vis do SOH em soluções aquosas, em pH 2,2, logo após a dissolução do mesmo no escuro (curva preta) e após 5 minutos de exposição direta à radiação do espectro visível (curva vermelho). Nesta faixa de pH é encontrada de forma majoritária a espécie MCH⁺, que é caracterizada no espectro por uma banda larga com seu comprimento de onda máximo (λ_{max}) em 424 nm. No mesmo espectro podemos evidenciar também a presença de uma banda em 315 nm que aparece como um ombro da banda citada acima, podendo ser atribuída ao isômero *cis*-MCH⁺, esta conformação pode ser melhor visualizada na estrutura 5 da Figura 1.3 na seção de Introdução. Já após a irradiação de luz visível notamos uma diminuição significativa na absorvância da sua principal banda na região do visível com $\lambda_{\text{max}} = 424$ nm. Esse comportamento é comum e esperado para os espiropiranos sulfonados conforme descrito na literatura, em que espécies SP e SPH⁺ podem ser observadas (SCHNURBUS et al., 2020).

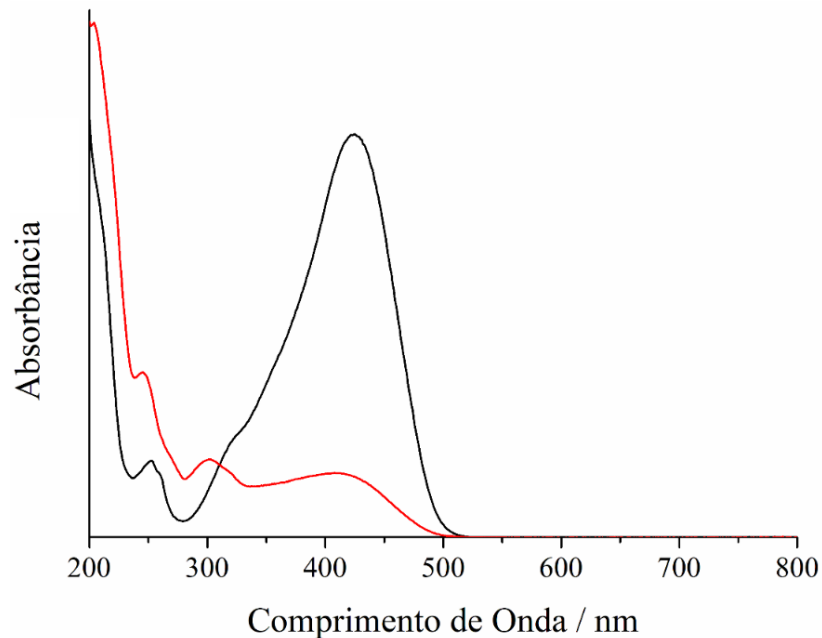


Figura 3.5: Espectros de absorção na região do UV-vis em solução aquosa do SOH com pH ajustado para 2,2, no escuro (vermelho) e após 5 minutos de irradiação de luz visível (preto).

Nas mesmas condições para o espiropirano SON (Figura 3.6), a banda atribuída ao isômero MCH^+ é evidenciada no seu λ_{max} em 407 nm, levemente deslocado quando comparado ao mesmo sistema no SOH. Esse deslocamento pode ser explicado principalmente devido à presença do grupo retirador de elétrons NO_2 na parte benzopirano da molécula. A presença do isômero *cis*- MCH^+ pode ser observada pela banda em $\lambda_{max} = 312$ nm. De forma semelhante a irradiação com luz na região do visível reduz significativamente a banda com λ_{max} em 407 nm.

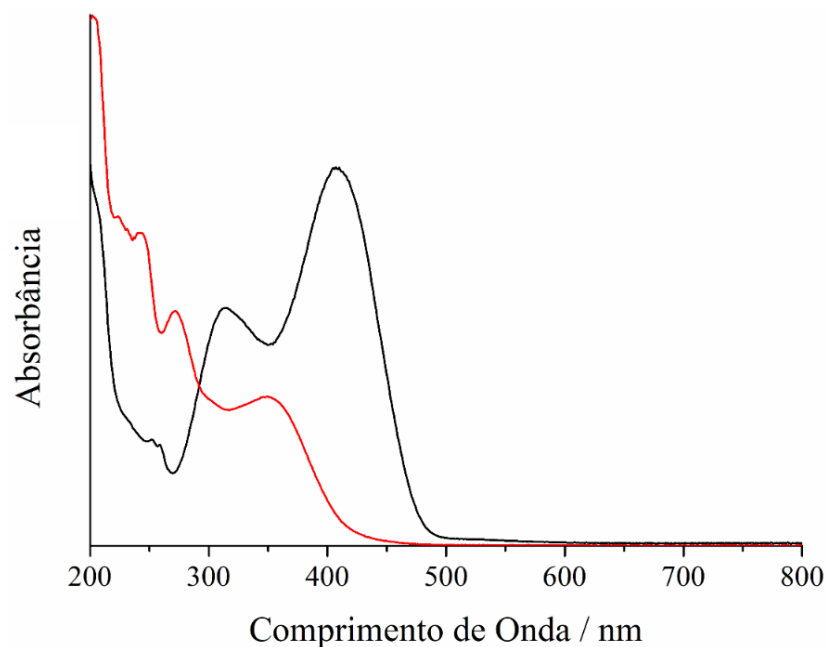


Figura 3.6: Espectros de absorção na região do UV-vis em solução aquosa do SON com pH ajustado para 2,2, no escuro (vermelho) e após 5 minutos de irradiação de luz visível (preto).

Não é notado nenhuma diferença nos espectros para o derivado SOH em pH 4,5 (Figura 3.7) em comparação com os espectros em pH 2,2, indicando que essa mudança de pH não é o suficiente para deslocar os equilíbrios entre as espécies em solução. Por outro lado, vemos diferenças significativas nos espectros do espiropirano SON em pH 4,5 (Figura 3.8) quando comparado aos espectros em pH 2,2. Pode-se observar em pH 4,4 uma banda com máximo de absorção em 506 nm, atribuída ao isômero MC que está em equilíbrio com o isômero MCH^+ . Com irradiação de luz visível novamente vemos uma diminuição na absorção das bandas na região do visível, com o surgimento de novas bandas relacionadas aos isômeros SP/SPH⁺ abaixo de 300 nm.

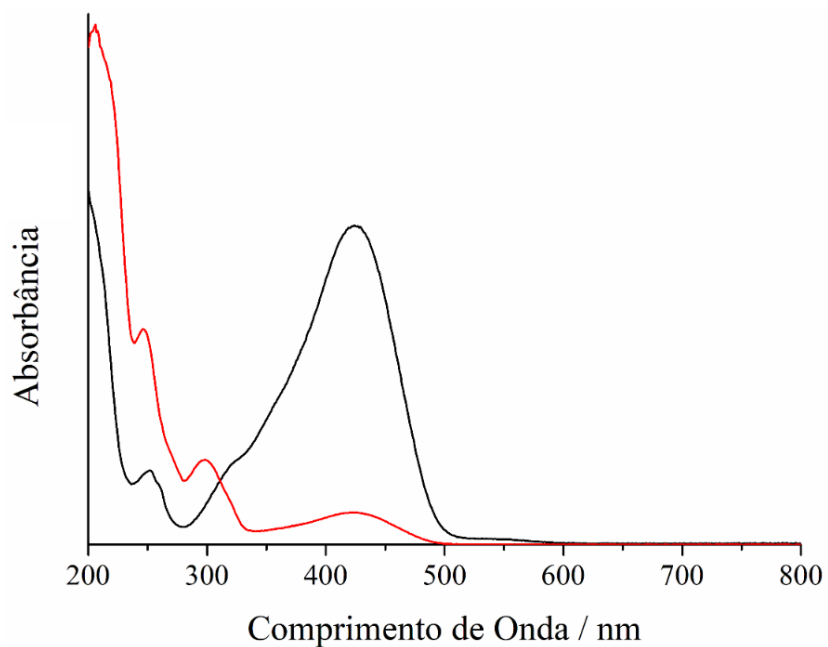


Figura 3.7: Espectro de absorção na região do UV-vis em solução aquosa do SOH, valor de pH aproximado de 4,5, no escuro (vermelho) e após 5 minutos de irradiação de luz visível (preto).

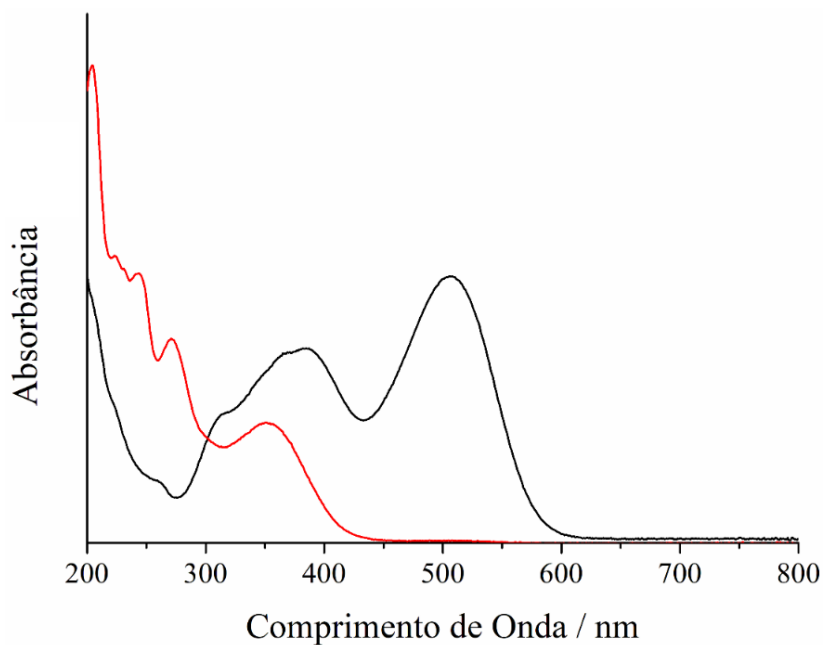


Figura 3.8: Espectro de absorção na região do UV-vis em solução aquosa do SON, valor de pH aproximado de 4,5, no escuro (vermelho) e após 5 minutos de irradiação de luz visível (preto).

Para o SOH, em pH próximo ao ponto de equivalência (pH 7,5, Figura 3.9) e em meio alcalino (pH 11,5, Figura 3.11) notamos o surgimento de uma nova banda em 534 nm, comumente atribuída ao isômero MC. Poucas mudanças são observadas para o SON com o aumento do pH (pH 7,5, Figura 3.10 e pH 11,5, Figura 3.12), mas nota-se que outras bandas relacionadas aos isômeros MC e MCH^+ sofrem pequenos deslocamentos, com máximo de absorção em 366 nm (pH 7,5) e 388 nm (pH 11,5).

Ao contrário do que foi discutido com relação aos equilíbrios entre isômeros com controle de radiação, em valores altos de pH, a radiação visível não parece afetar o equilíbrio entre as espécies em solução para o SOH. Para todas as soluções do SON, a radiação visível desloca o equilíbrio para favorecer por completo os isômeros SP e SPH^+ . Especificamente para valores altos de pH, SON e SOH apresentam comportamentos diferentes relacionados a influência de luz visível, o que pode estar relacionado a presença do grupo NO_2 , no SON, que contribui para estabilizar o ânion fenolato via efeito mesomérico.

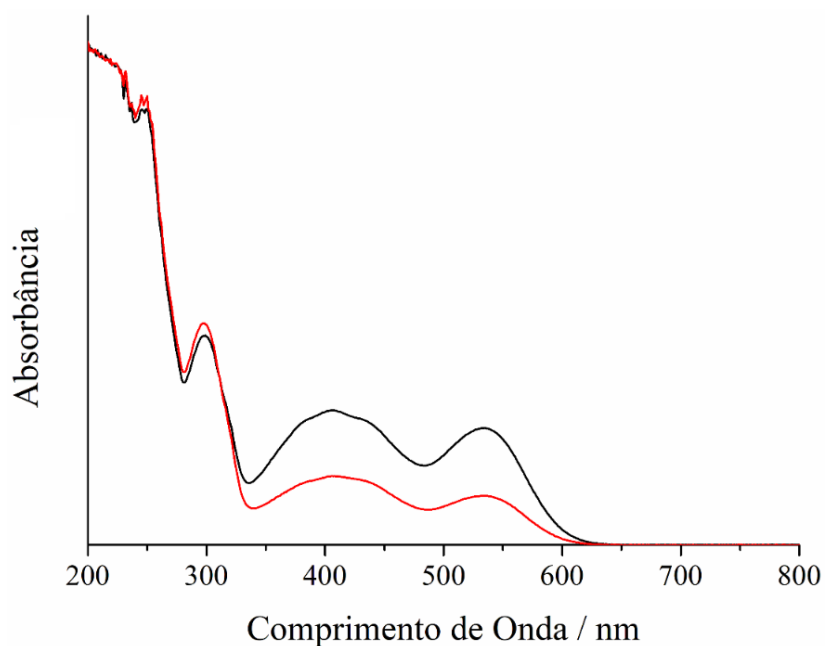


Figura 3.9: Espectro de absorção na região do UV-vis em solução aquosa do SOH com pH ajustado para 7,5, no escuro (vermelho) e após 5 minutos de irradiação de luz visível (preto).

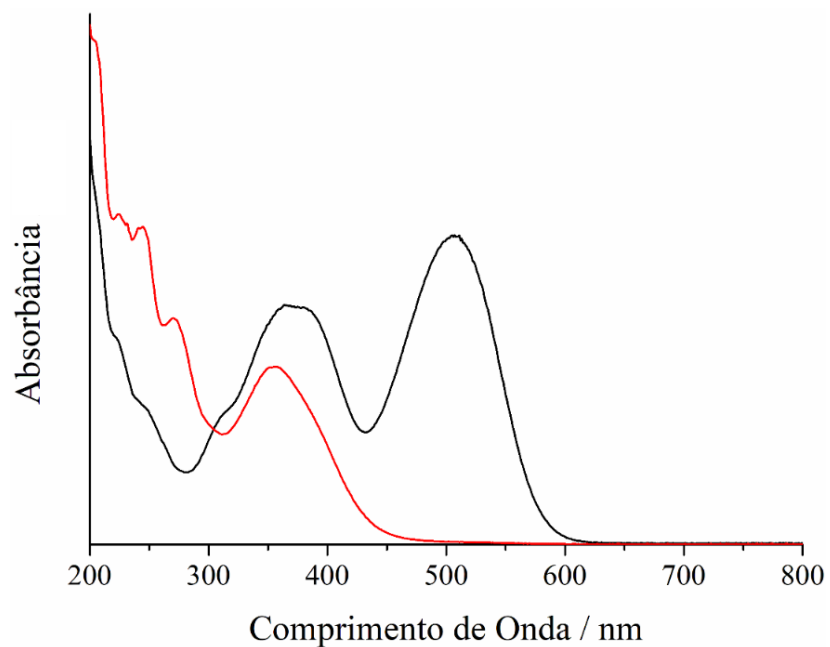


Figura 3.10: Espectro de absorção na região do UV-vis em solução aquosa do SON com pH ajustado para 7,5, no escuro (vermelho) e após 5 minutos de irradiação de luz visível (preto).

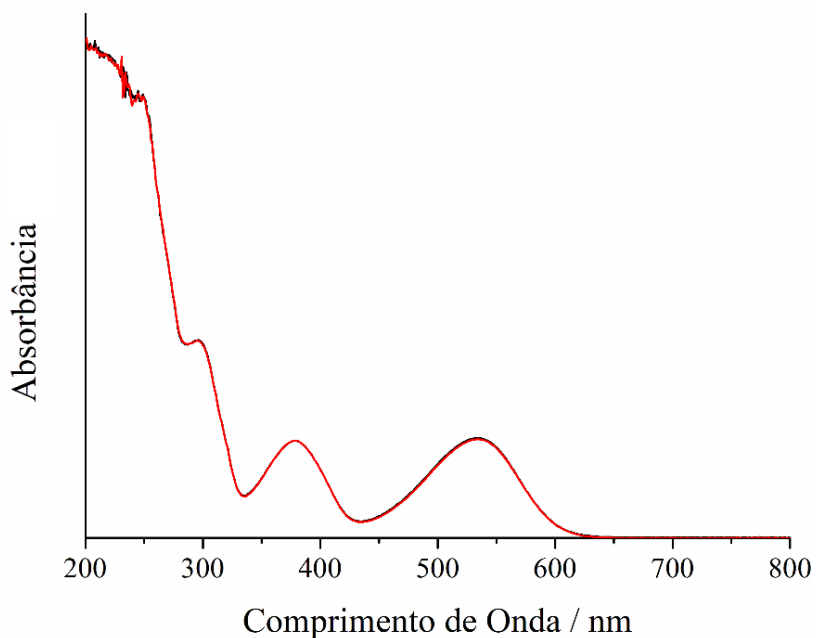


Figura 3.11: Espectro de absorção na região do UV-vis em solução aquosa do SOH com pH ajustado para 11,5, no escuro (vermelho) e após 5 minutos de irradiação de luz visível (preto).

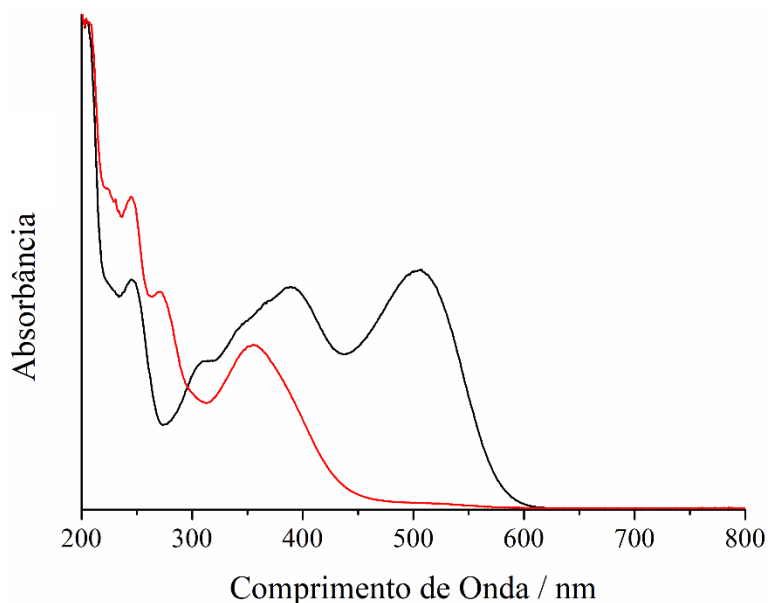


Figura 3.12: Espectro de absorção na região do UV-vis em solução aquosa do SON com pH ajustado para 11,5, no escuro (vermelho) e após 5 minutos de irradiação de luz visível (preto).

3.4 Titulações potenciométricas e medidas de potencial zeta dos espiropiranos SON e SOH

Além da análise de espectroscopia de absorção na região do UV-visível, foram realizadas titulações ácido-base potenciométricas, condutimétricas e de potencial zeta para os espiropiranos SON e SOH, a fim de fornecer maior compreensão sobre os fatores que afetam o equilíbrio entre as espécies MCH^+ , MC e SP ou SPH^+ . O pH no ponto de equivalência para SOH foi encontrado em pH 6,5 e para SON em pH 6,6, estando de acordo com outros dados da literatura dos fotoácidos (BERTON et al., 2020).

As Figura 3.13 e Figura 3.14 mostram as titulações potenciométricas, nas quais pode ser observado o perfil de sigmoide usual, do ambiente químico ácido ao básico, na titulação com NaOH. As fotos presentes nas figuras também indicam as mudanças de cor com o aumento do pH. Dado o que pode ser observado nas mudanças de cor à medida que o pH aumenta, o SOH não só poderia ser usado em solução como indicador de pH para diferenciar ambientes ácidos e básicos, mas também para contrastar variações menores. Com um pH altamente ácido a cor do SOH começa como um amarelo claro e muda para um leve tom de laranja em pH 5,3, escurece

até alcançar pH neutro, que depois passa para rosa em meio alcalino. O mesmo comportamento não é observado em SON com a mesma sensibilidade colorimétrica, que possui um grupo retirador de elétrons (NO_2) na região do benzopirano.

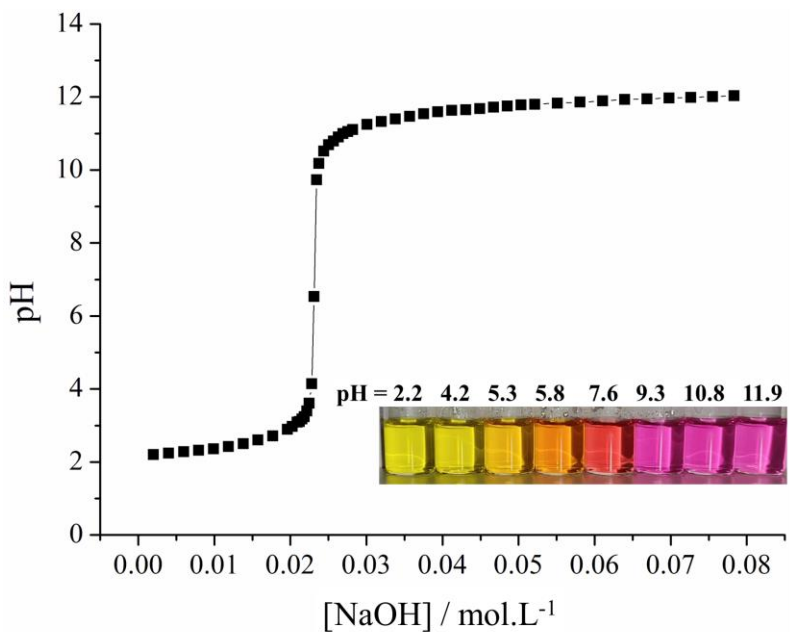


Figura 3.13: Titulação ácido-base do SOH utilizando solução de NaOH 1,0 mol.L⁻¹ como titulante em função de pH. Fotos tiradas das soluções aquosas nos pH indicados.

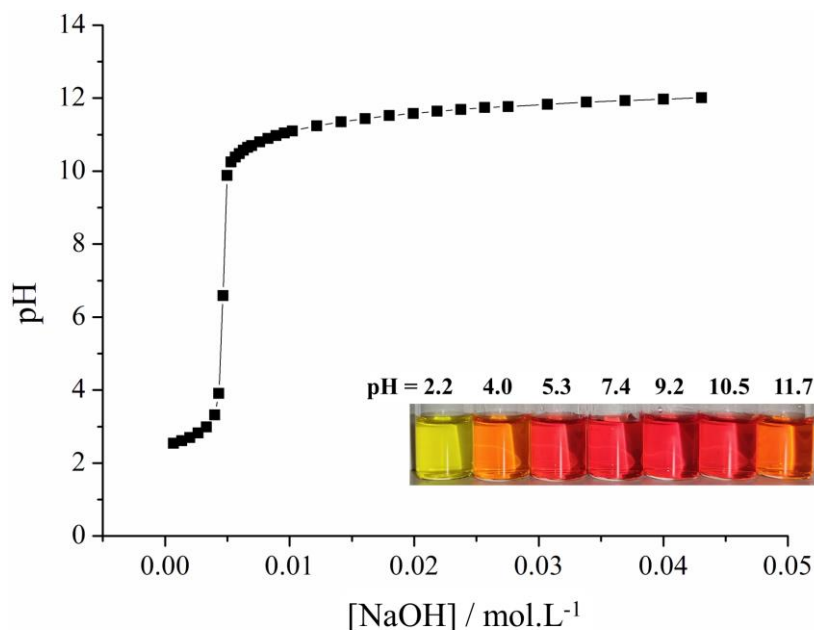


Figura 3.14: Titulação ácido-base do SON utilizando solução de NaOH 1,0 mol.L⁻¹ como titulante em função de pH. Fotos tiradas das soluções aquosas nos pH indicados.

A condutividade elétrica é uma propriedade não seletiva que reflete a concentração iônica global de uma dada solução (ZHANG et al., 2020). As Figura 3.15 e Figura 3.16 mostram que as curvas exibiram um perfil condutométrico típico semelhante ao das titulações ácido-base, para a qual a curva pode ser dividida em duas ramificações. A primeira e descendente seção, caracterizou-se pela reação entre ânions OH⁻ com cátions H⁺ livres, além da desprotonação dos derivados SOH ou SON catiônicos. Para a segunda seção da curva, foi observado um aumento na condutividade, sendo caracterizada pelo aumento da concentração de OH⁻ e Na⁺ livres durante a titulação. No mínimo das curvas, o ponto de equivalência é observado e estes valores são próximos àqueles observados para as titulações potenciométricas, corroborando as observações anteriores sobre os equilíbrios entre as espécies protonadas ou não dos isômeros SP e MC.

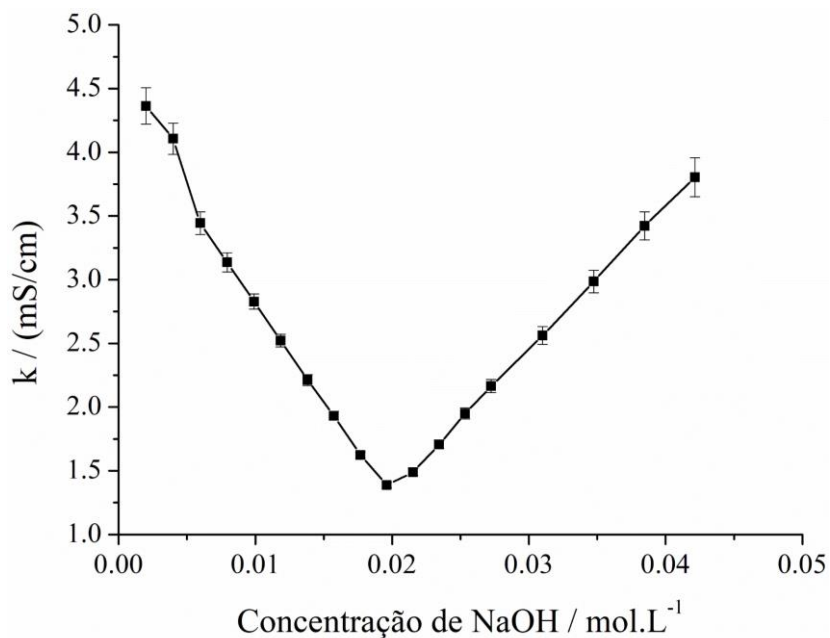


Figura 3.15: Titulação ácido-base do SOH utilizando solução de NaOH 1,0 mol.L⁻¹ como titulante em função da condutividade.

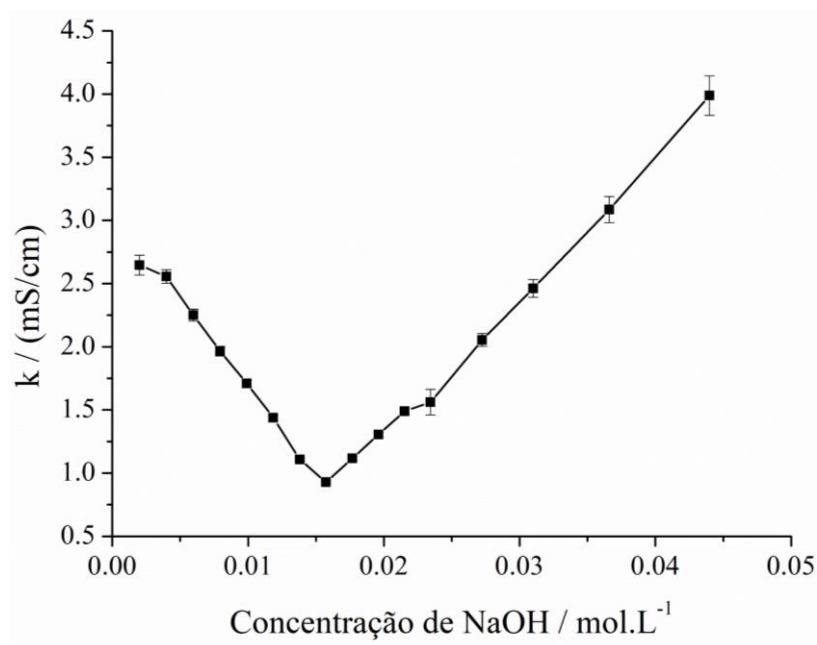


Figura 3.16: Titulação ácido-base do SON utilizando solução de NaOH 1,0 mol.L⁻¹ como titulante em função de condutividade.

Finalmente, o efeito da titulação de NaOH nos derivados SOH e SON ionizado e solvatado foi monitorado por titulações de ZP (Figura 3.17 e Figura 3.18). Como pode ser observado, os espiropiranos apresentaram um ZP inicial positivo, devido aos estados protonados das moléculas. No entanto, durante a titulação, os valores de ZP permanecem relativamente constantes até o ponto de equivalência, a partir do qual ocorre uma diminuição expressiva dos valores de ZP. Essa redução ocorre cruzando o ponto de concentração de NaOH (ou pH) onde $ZP = 0$. Mais uma vez é possível observar que o ponto de equivalência é ligeiramente menor para SON do que para SOH, o que tem sido atribuído ao efeito mesomérico causada pela presença do grupo nitro no SON, dando origem a uma base conjugada mais estável.

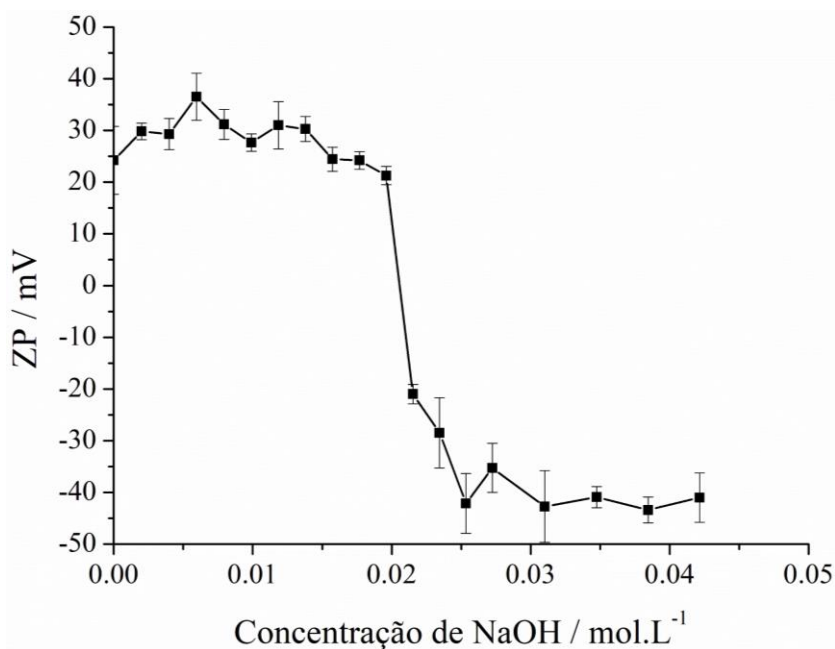


Figura 3.17: Titulação ácido-base do SOH utilizando solução de NaOH 1,0 mol.L⁻¹ como titulante em função do potencial zeta.

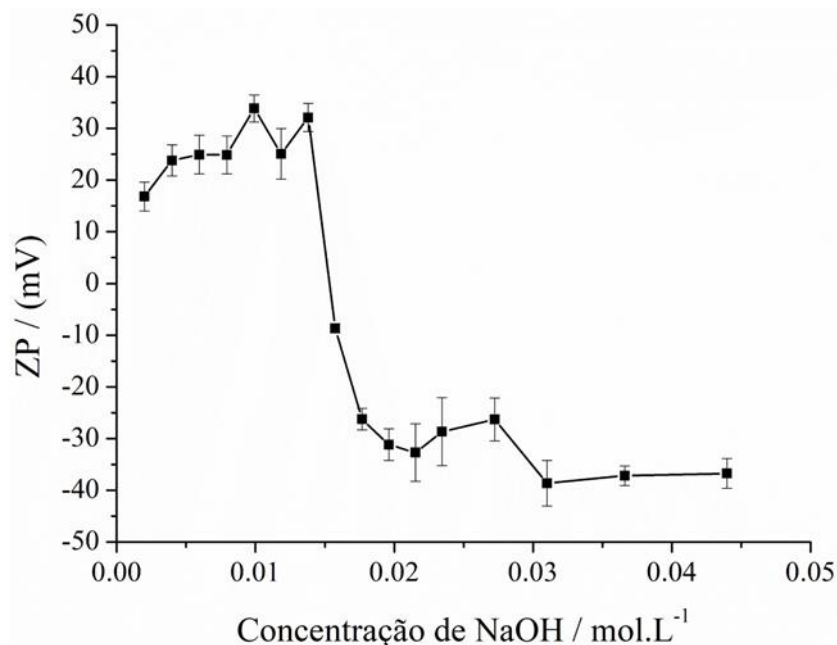


Figura 3.18: Titulação ácido-base do SON utilizando solução de NaOH 1,0 mol.L⁻¹ como titulante em função do potencial Zeta.

3.5 Caracterização estrutura dos espiropiranos e materiais poliméricos por espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A análise de espectroscopia de absorção no infravermelho se baseia na capacidade das moléculas em absorver frequências energéticas que correspondem às vibrações características de suas ligações químicas presentes nas estruturas moleculares (PAVIA et al., 2015). É uma técnica de análise química qualitativa que traz informações principalmente relacionadas aos grupos funcionais presentes, e é isso que será majoritariamente explorado nessa seção. Os principais intuitos da utilização desta técnica são a corroboração das caracterizações estruturais apresentadas nas seções anteriores e a identificação dos espiropiranos na matriz polimérica deste trabalho, fibras obtidas por eletrofiação utilizando o polímero PCL.

Os espectros de absorção na região do infravermelho correspondente aos compostos SON, PCL-SON, SOH, PCL-SOH e PCL puro estão apresentados na Figura 3.19. As principais atribuições relacionadas aos modos vibracionais dos compostos estão descritas na Tabela 3.2.

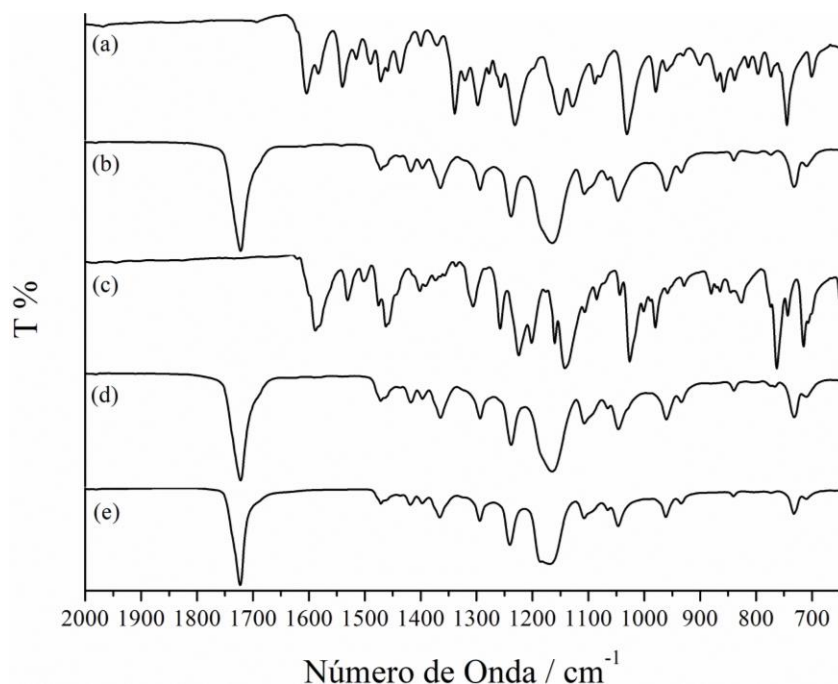


Figura 3.19: Espectros de Infravermelho (a) SON, (b) PCL-SON, (c) SOH, (d) PCL-SOH, (e) PCL entre 2000-650 cm^{-1} .

Tabela 3.2: Valores de número de onda para os principais modos vibracionais presentes nos compostos SON, PCL-SON, SOH, PCL-SOH, PCL.

Modos Vibracionais	SON	PCL-SON	SOH	PCL-SOH	PCL
ν (-C=O Éster)	N/A	1722 cm^{-1}	N/A	1722 cm^{-1}	1723 cm^{-1}
ν_s (C-O-C Ar.)	1031 cm^{-1}	N/A	1026 cm^{-1}	N/A	N/A
ν_{as} (C-O-C Ar.)	1257 cm^{-1}	N/A	1258 cm^{-1}	N/A	N/A
ν_s (C-O-C Éster)	N/A	1165 cm^{-1}	N/A	1165 cm^{-1}	1169 cm^{-1}
ν_{as} (C-O-C Éster)	N/A	1238 cm^{-1}	N/A	1238 cm^{-1}	1240 cm^{-1}
ν_s (-NO ₂)	1340 cm^{-1}	N/A	N/A	N/A	N/A
ν_{as} (-NO ₂)	1540 cm^{-1}	N/A	N/A	N/A	N/A
ν_s (-SO ₃)	1153 cm^{-1}	N/A	1142 cm^{-1}	N/A	N/A
ν_{as} (-SO ₃)	1299 cm^{-1}	N/A	1306 cm^{-1}	N/A	N/A
ν (C=C Ar.)	1605 cm^{-1}	N/A	1590 cm^{-1}	N/A	N/A
ν (=C-H Ar. 4H)	746 cm^{-1}	N/A	763 cm^{-1}	N/A	N/A
ν (=C-H Ar. 2H)	858 cm^{-1}	N/A	N/A	N/A	N/A

Primeiramente, analisando apenas os espectros para os espiropiranos SON e SOH, as diferenças esperadas que poderiam ser observadas por essa técnica são: (i) a presença de bandas referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos (ν_s e ν_{as}) do grupo nitro ($-\text{NO}_2$) no SON e (ii) a deformação angular (ν) da ligação C-H em anéis aromáticos referentes a 2 hidrogênios adjacentes devido à presença do grupo nitro no anel benzopirano, que não estão presentes no derivado SOH. Ambas as diferenças foram observadas, com ν_s e ν_{as} das ligações N-O respectivamente em 1340 e 1540 cm^{-1} , e o dobramento fora do plano referente aos 2 hidrogênios adjacentes em 858 cm^{-1} .

Outro grupo funcional de interesse que pode ser evidenciado pela espectroscopia no infravermelho é o sulfonato ($-\text{SO}_3^-$), contendo estiramentos simétricos em 1153 e 1142 cm^{-1} , e estiramentos assimétricos em 1299 e 1306 cm^{-1} para o SON e SOH, respectivamente. Pode-se destacar também modos vibracionais referentes aos anéis aromáticos presentes nos espiropiranos, o estiramento C=C na região próxima a 1600 cm^{-1} para ambos, e os estiramentos do éter aromático nas regiões próximas a 1030 e 1260 cm^{-1} para os estiramentos simétricos e assimétricos, respectivamente. Esses resultados condizem com o esperado de acordo com as estruturas propostas para os compostos, e serão correlacionados com outras técnicas de caracterização apresentadas em seções posteriores neste texto.

Com o intuito de caracterizar as fibras poliméricas obtidas por eletrofiação a base de PCL, primeiramente serão apresentados a caracterização do polímero por espectroscopia de infravermelho. O PCL é um poliéster de cadeia alifática, os modos vibracionais que diferem dos possíveis modos encontrados nos espiropiranos são os relacionados ao grupamento éster. Primeiramente se destaca o estiramento da carbonila ($-\text{C}=\text{O}$) encontrado em 1723 cm^{-1} para o PCL puro, e os estiramentos simétricos e assimétricos do C-O-C respectivamente em 1169 e 1240 cm^{-1} . Não foi observado nenhuma mudança significativa nos valores de número de onda para os modos vibracionais das fibras de PCL-SON e PCL-SOH com relação ao PCL puro. Isso de certa forma era esperado, considerando que não foi realizado nenhuma reação de modificação dos polímeros, apenas uma incorporação dos espiropiranos na matriz polimérica, e também baseado nas proporções de massas utilizadas no processo de eletrofiação, os espiropiranos não foram capazes de alterar os espectros.

Esperava-se observar nas fibras de PCL contendo espiropiranos bandas referentes aos modos vibracionais específicos dos respectivos espiropiranos, entretanto, devido à baixa concentração, não foi possível verificar a presença dos compostos nas fibras pela técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier no modo ATR. Levando isso em consideração, foram realizadas análises dos materiais por espectroscopia Raman, apresentados na seção 3.6.

3.6 Caracterização estrutural dos derivados espiropiranos SOH e SON e dos materiais poliméricos por espectroscopia Raman

Ao se comparar as técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia Raman, podemos diferenciar os princípios teóricos da seguinte forma: a espectroscopia no infravermelho é uma forma de espectroscopia vibracional que se baseia na absorção da radiação, na região do infravermelho do espectro eletromagnético, em quantidades e frequências distintas correspondentes as frequências de vibração das ligações químicas em uma molécula, ou seja, os sinais são dependentes de uma mudança no momento de dipolo pelas vibrações (SCHRADER, 1995).

Por outro lado, a espectroscopia Raman é dependente de uma mudança na polarizabilidade de uma molécula, é uma técnica capaz de medir frequências relativas nas quais uma amostra espalha radiação. O fenômeno de espalhamento de luz pode ser descrito em termos de radiação eletromagnética produzida por dipolos oscilantes na molécula e pelo campo eletromagnético da radiação incidente. O espalhamento dos fótons inclui de forma majoritária o espalhamento Rayleigh (elástico) e uma fração pequena de espalhamento Raman (inelástico). O momento de dipolo induzido mencionado ocorre como uma consequência da polarizabilidade da molécula, sendo essa a capacidade da densidade eletrônica dessa molécula ser deformada por um campo eletromagnético externo. A intensidade dos sinais produzidos no detector do equipamento depende então da intensidade da fonte de radiação, da polarizabilidade da molécula e da concentração dos grupos com modos vibracionais ativos (GARDINER; GRAVES, 1989). Por esse motivo, considerando os resultados apresentados abaixo, podemos assumir que a polarizabilidade dos espiropiranos é significativamente maior do que da policaprolactona.

Os espectros Raman para os derivados de espiropirano e as respectivas matrizes poliméricas (SON, SOH, PCL-SON, PCL-SOH e PCL) estão representados na Figura 3.20 (na região entre 3500-500 cm^{-1}). Além disso, a região de 1750-750 cm^{-1} dos espectros Raman está representado na Figura 3.21 para melhor visualização das bandas. As principais bandas vibracionais são discutidas abaixo. As Figura 3.20a e Figura 3.20b apresentam os espectros para o SON e o SOH, respectivamente; em ambos os espectros pode-se observar uma banda na região entre 1245 e 1270 cm^{-1} com a mesma intensidade, atribuída ao modo de estiramento C-O-C, muito característico dos éteres aromáticos, presentes no isômero de anel fechado dos espiropiranos. Outra banda muito relevante está relacionada ao modo de estiramento S-O dos grupos sulfonados, esta banda em particular é normalmente encontrada na região de 1165-1172 cm^{-1} (LIN-VIEN et al., 1991). No presente estudo, tal banda pode encontrada na região de 1180-1200 cm^{-1} , e esta mudança sutil nos valores do número de onda pode ser devido à proximidade do nitrogênio presente no anel de cinco membros ligado ao grupo sulfonato de alquila. Pequenas variações no modo de estiramento C=C dos anéis aromáticos dão origem a bandas fortes vistas em 1604 cm^{-1} para SON e 1591 cm^{-1} para SOH, esta banda vibracional apresenta um deslocamento evidente devido à presença do grupo NO_2 na estrutura SON, um grupo com forte efeito de retirada de elétrons que é responsável por tal mudança para valores de números de onda mais altos. Os modos vibracionais do NO_2 podem ser encontrados apenas no espectro SON (Figura 3.20a), o modo de estiramento simétrico é encontrado na região 1315-1330 cm^{-1} e o estiramento assimétrico é encontrado como um pequeno ombro do estiramento C=C discutido anteriormente, em 1581 cm^{-1} .

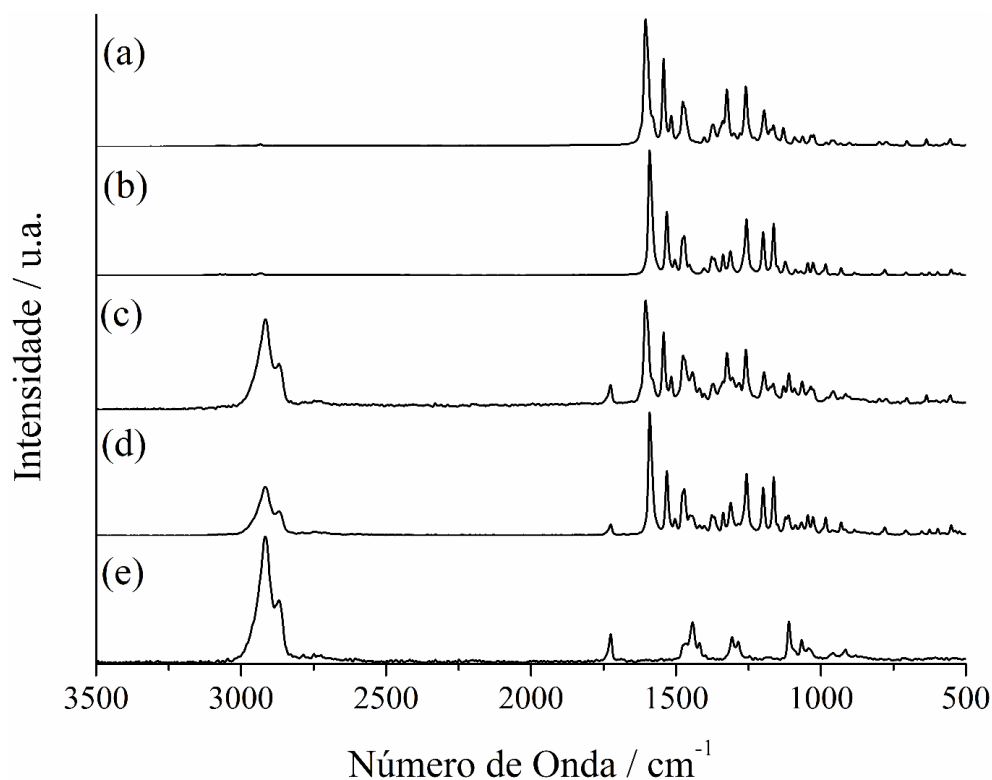


Figura 3.20: Espectros Raman do (a) SON, (b) SOH, (c) PCL-SON, (d) PCL-SOH, (e) PCL entre 3500-500 cm^{-1} .

Quanto às fibras puras de PCL (Figura 3.20e) é importante destacar alguns modos vibracionais que não são vistos nos espectros dos espiropiranos: primeiro é o grupo carbonila proveniente do éster nos monômeros do material, alongamento C=O, na região de 1716-1740 cm^{-1} , muito banda característica deste modo vibracional. Outro modo vibracional importante é o dobramento dos hidrogênios CH_2 dos grupos metileno, que pode ser observada em 1442 cm^{-1} , bem como a torção dos hidrogênios CH_2 aparecendo como um duplete na região de 1279-1319 cm^{-1} . Todas as bandas do PCL observadas estão de acordo com a literatura (KOTULA; SNYDER; MIGLER, 2017). Esses três modos vibracionais estão presentes em ambas as matrizes poliméricas, PCL-SON e PCL-SOH, e podem ser observados nas Figura 3.20c e Figura 3.20d, respectivamente. As bandas restantes observadas nos espectros dessas fibras podem ser atribuídas ao seu grupo espiropirano correspondente na macromolécula, discutido anteriormente.

Interessante notar as intensidades relativas das bandas do polímero nas matrizes poliméricas em comparação com aquelas bandas referentes aos espiropiranos (SOH ou SON), as quais percebe-se uma maior intensidade dos modos vibracionais dos espiropiranos (mesmo contendo apenas 2 % de massa relativa ao polímero) quando comparado às bandas do PCL. Esse fato corrobora o que foi discutido previamente nessa seção, sobre os princípios da técnica e a polarizabilidade das moléculas em questão, permitindo utilizar a técnica de espectroscopia Raman como sonda para detecção dos espiropiranos em matrizes poliméricas.

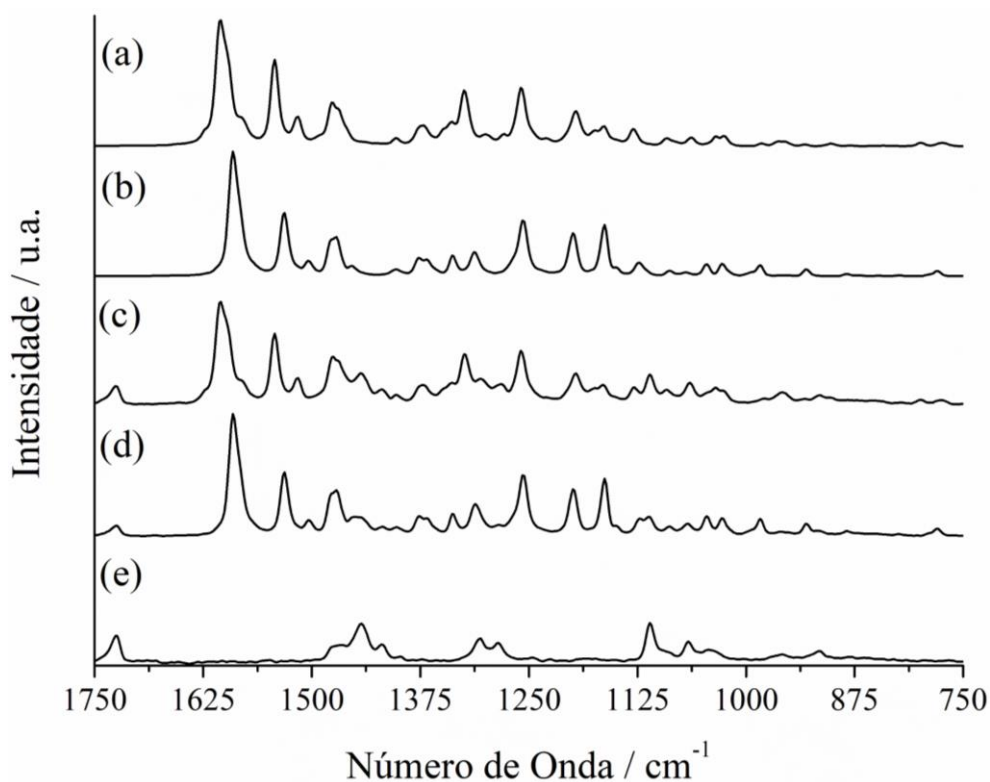


Figura 3.21: Espectros Raman do (a) SON, (b) SOH, (c) PCL-SON, (d) PCL-SOH, (e) PCL entre 1750-750 cm⁻¹.

3.7 Caracterização morfológica dos materiais poliméricos por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias eletrônicas de varredura obtidas para as fibras obtidas pelo método de eletrofiação utilizando PCL e este polímero contendo os espiropiranos SOH ou SON estão apresentadas nas Figura 3.22, Figura 3.23 e Figura 3.24, respectivamente.

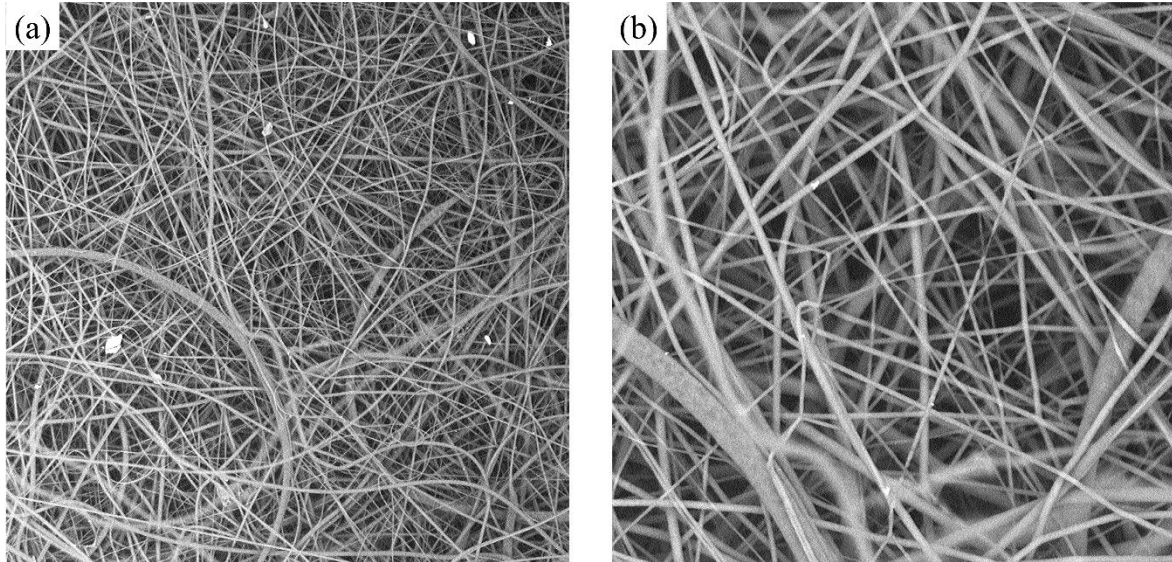


Figura 3.22: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as fibras de PCL com magnificação de (a) 1000x e (b) 3000x.

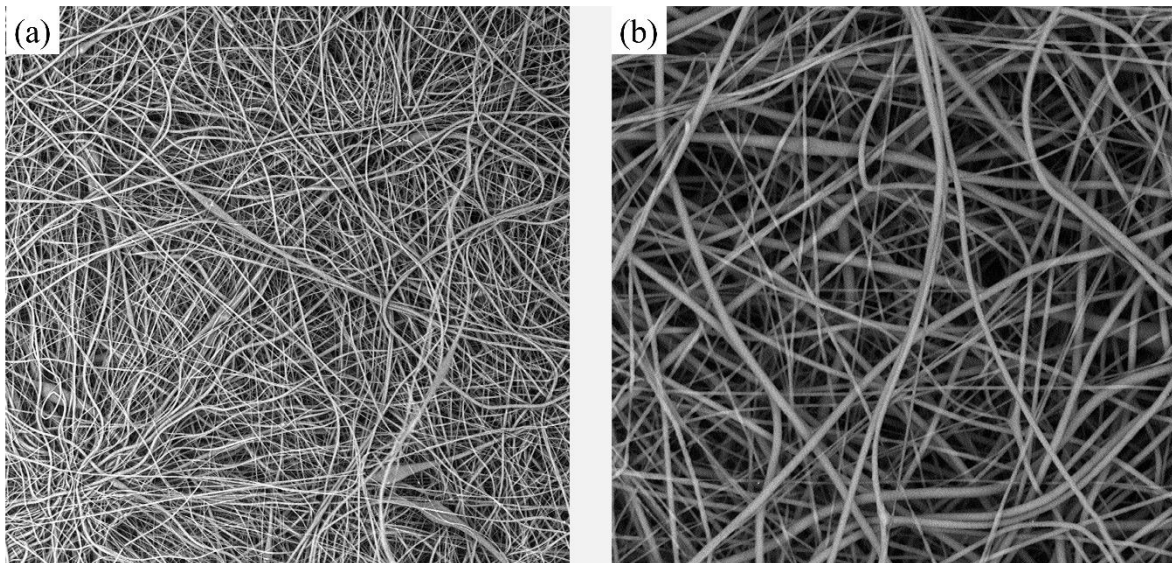


Figura 3.23: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as fibras de PCL-SOH com magnificação de (a) 1000x e (b) 3000x.

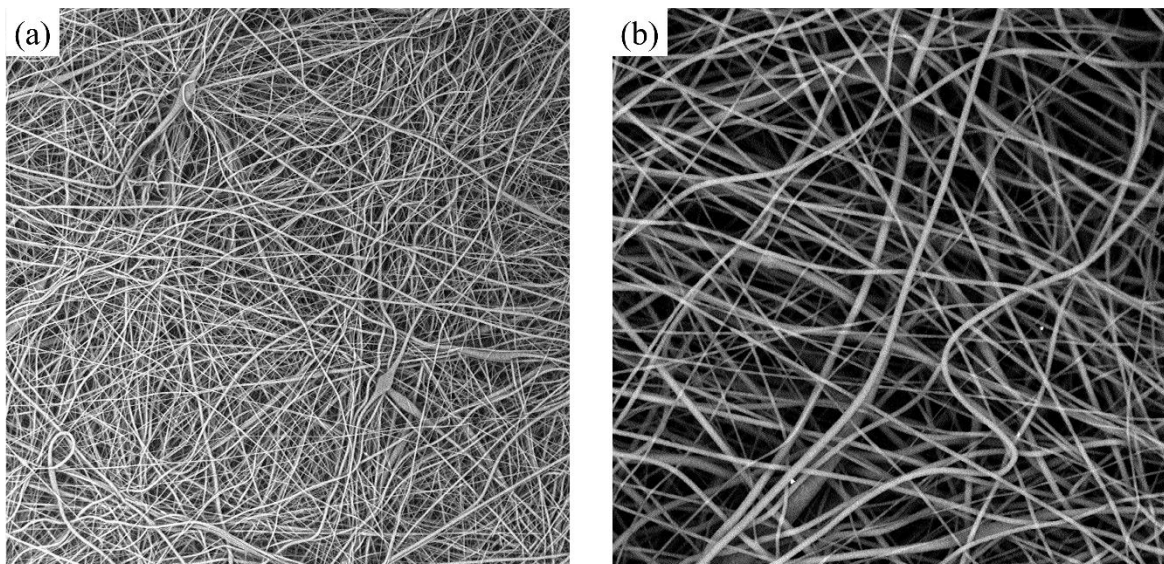


Figura 3.24: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as fibras de PCL-SON com magnificação de (a) 1000x e (b) 3000x.

As fibras apresentam um formato cilíndrico característico, sem aspectos morfológicos indesejados, como gotas ou partículas, e com baixa uniformidade de distribuição dos diâmetros. Os diâmetros foram medidos utilizando o software ImageJ[®], obtendo uma distribuição média de $0,81 \pm 0,29 \mu\text{m}$ para o PCL-SOH e $0,83 \pm 0,26 \mu\text{m}$ para o PCL-SON. Estas médias de distribuição de diâmetro para ambos os sistemas poliméricos contendo os derivados de espiropirano não apresentaram variação significativa com relação aos valores de diâmetro médio calculado para as fibras puras de PCL, que apresentou uma distribuição de $0,91 \pm 0,29 \mu\text{m}$. Esses resultados indicam que a concentração de 2 % em massa de SON ou SOH não afetam a composição do sistema limitando a utilização da técnica de eletrofição.

Foram obtidas novas micrografias das fibras de PCL, PCL-SOH e PCL-SON, apresentadas nas Figura 3.25, Figura 3.26 e Figura 3.27 respectivamente, mostrando as fibras após 30 minutos de exposição aos vapores de ácido e base. É possível observar em todas as fibras, pequenas deformações ou até rompimentos de alguns fios, com uma pequena diminuição na distribuição dos diâmetros. Na Tabela 3.3 estão apresentados os diâmetros médios das fibras antes a após a exposição aos vapores de ácido ou base. Com base na análise dos histogramas apresentados nas Figura 3.28, Figura 3.29 e Figura 3.30 pode ser observada a diminuição na distribuição do

diâmetro e conseqüente aumento na porcentagem para fibras de menor diâmetro. Porém, a morfologia geral do material polimérico permanece semelhante àquele que não passou por exposição a vapores de HCl ou NH₄OH concentrados.

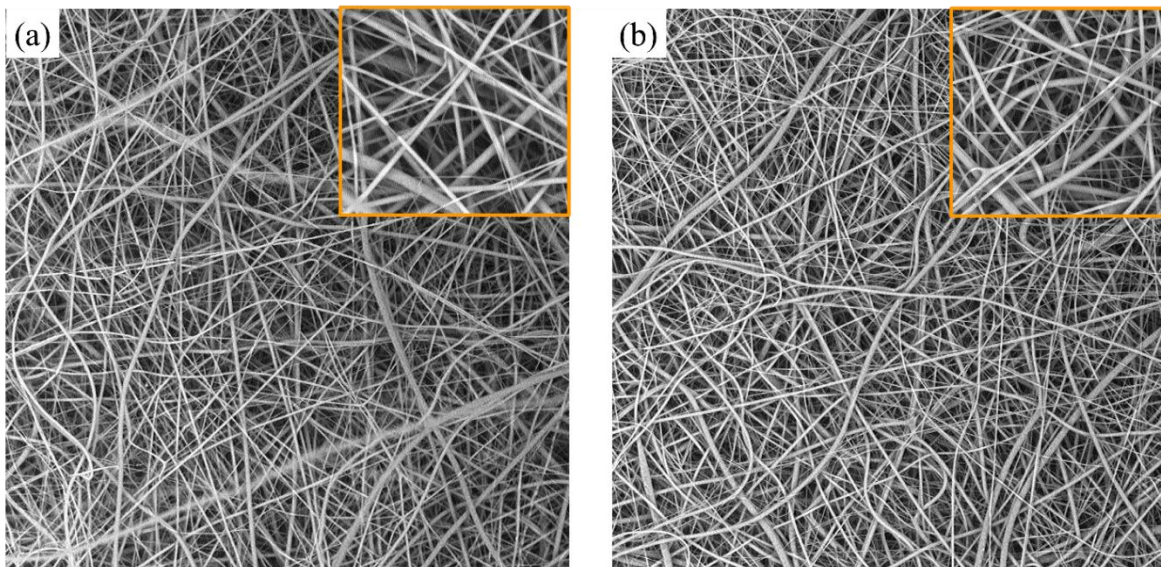


Figura 3.25: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as fibras de PCL após exposição com (a) vapor de ácido e (b) vapor de base com magnificação de 1000x.

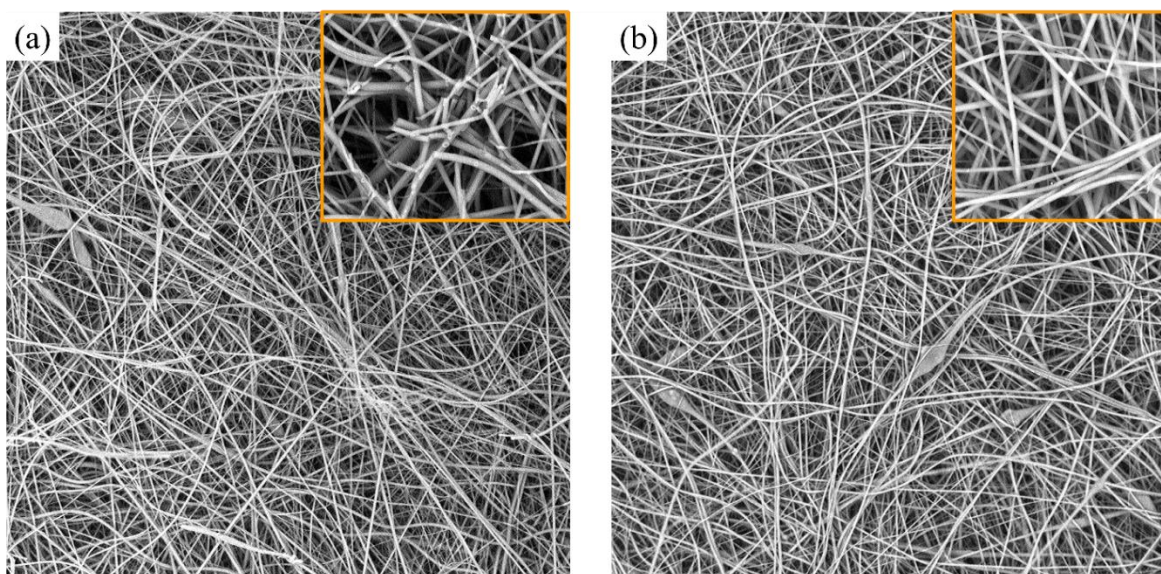


Figura 3.26: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as fibras de PCL-SOH após exposição com (a) vapor de ácido e (b) vapor de base com magnificação de 1000x.

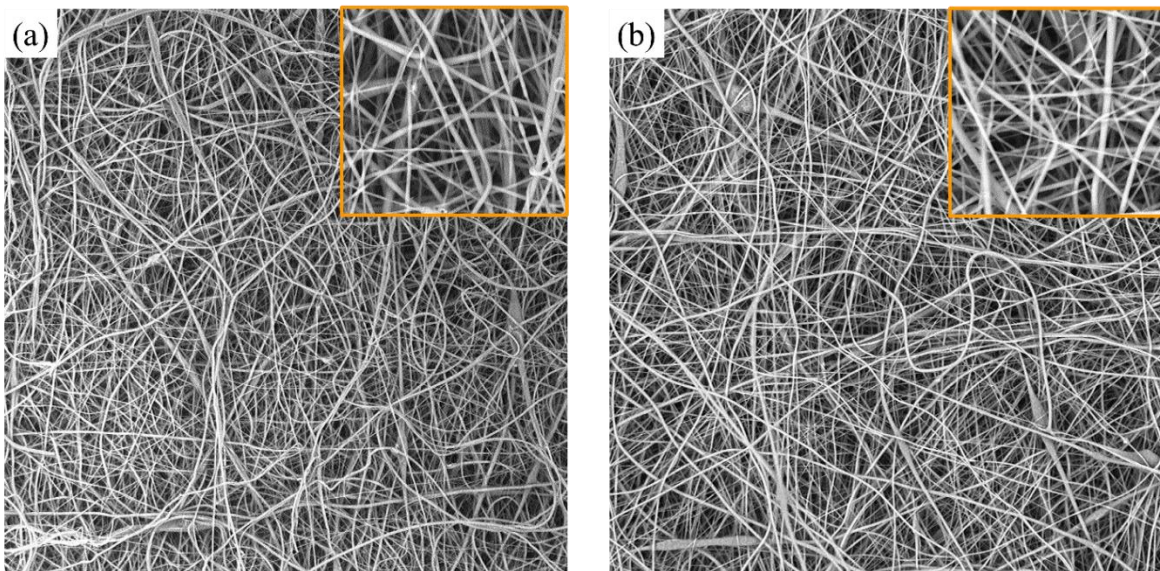


Figura 3.27: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as fibras de PCL-SON após exposição com (a) vapor de ácido e (b) vapor de base com magnificação de 1000x.

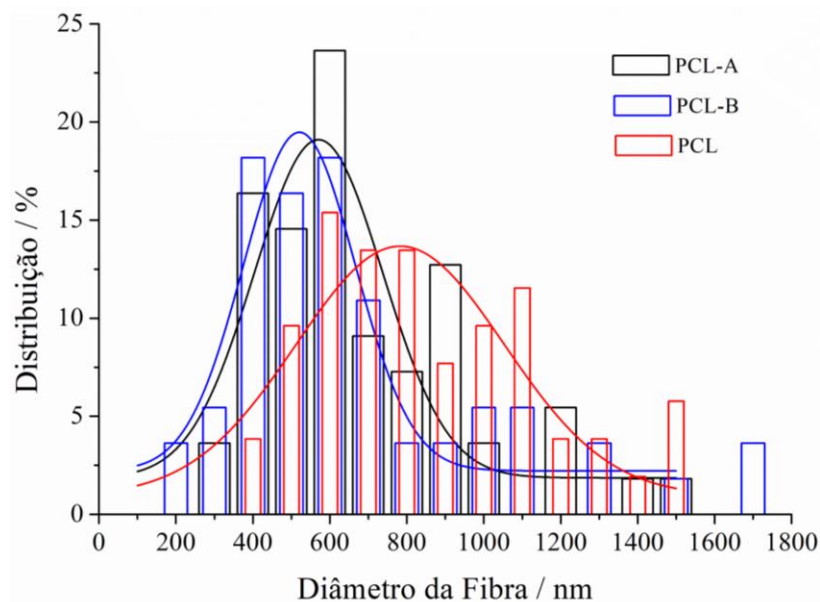


Figura 3.28: Distribuição dos diâmetros das nanofibras de PCL puro antes e depois de 30 minutos de exposição aos vapores de ácido ou base.

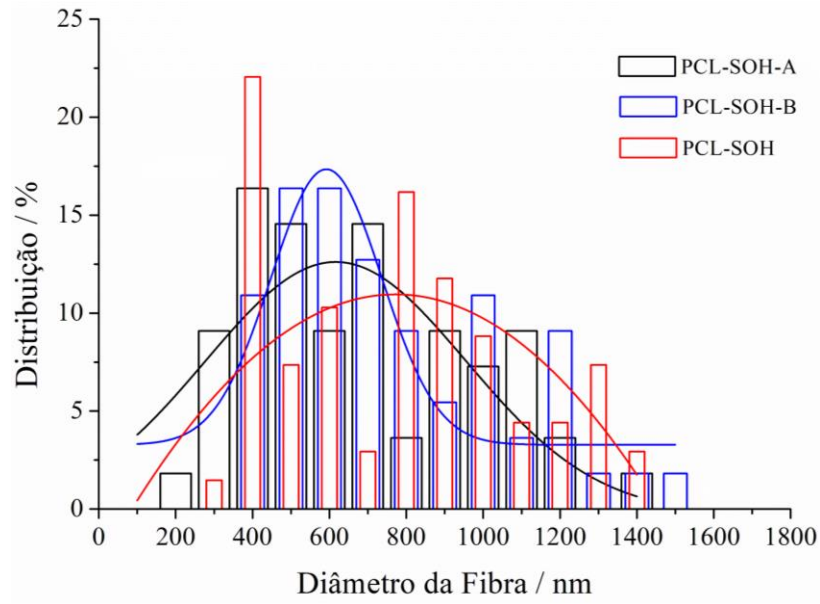


Figura 3.29: Distribuição dos diâmetros das nanofibras de PCL-SOH antes e depois de 30 minutos de exposição aos vapores de ácido ou base.

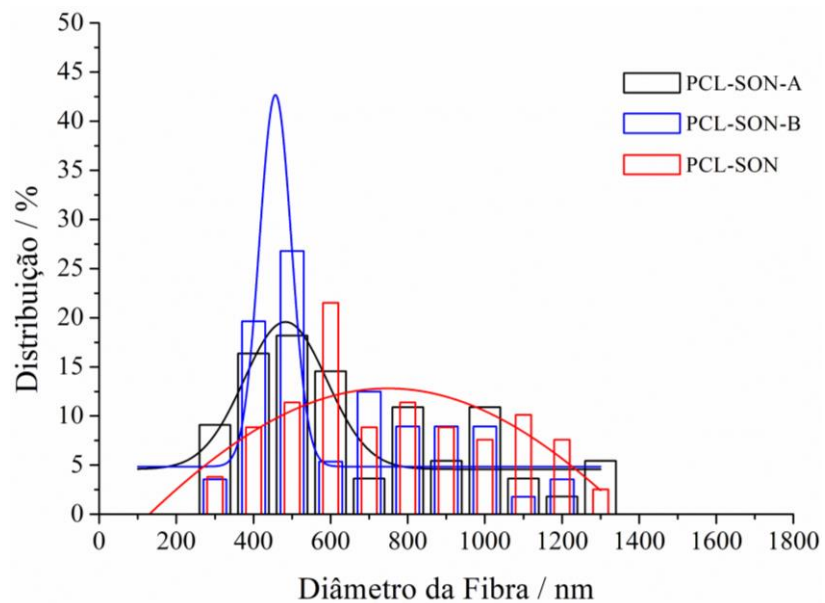


Figura 3.30: Distribuição dos diâmetros das nanofibras de PCL-SON antes e depois de 30 minutos de exposição aos vapores de ácido ou base.

Tabela 3.3: Distribuição média dos diâmetros das fibras.

Nanofibras	Distribuição média / mm
PCL	0,91 ± 0,29
PCL-A	0,73 ± 0,21
PCL-B	0,78 ± 0,33
PCL-SOH	0,81 ± 0,29
PCL-SOH-A	0,72 ± 0,23
PCL-SOH-B	0,81 ± 0,23
PCL-SON	0,83 ± 0,26
PCL-SON-A	0,72 ± 0,24
PCL-SON-B	0,69 ± 0,20

A = exposição ao ácido e B = exposição à base.

3.8 Caracterização de propriedades de superfície por medidas de ângulo de contato da gota de água

As análises de ângulo de contato da gota de água com a superfície das fibras poliméricas também foram utilizadas para avaliar possíveis alterações nas características das fibras, como a hidrofobicidade do PCL na presença dos espiropiranos SON e SOH. Essa interação entre a matriz polimérica e o vapor de ácido ou base é fundamental para que uma aplicação prática destes sistemas seja viável. As imagens de ângulo de contato da água com a superfícies dos três sistemas poliméricos, assim como uma ilustração da gota de água sobre a superfície de um material e o ângulo θ medido, estão apresentados na Figura 3.31.

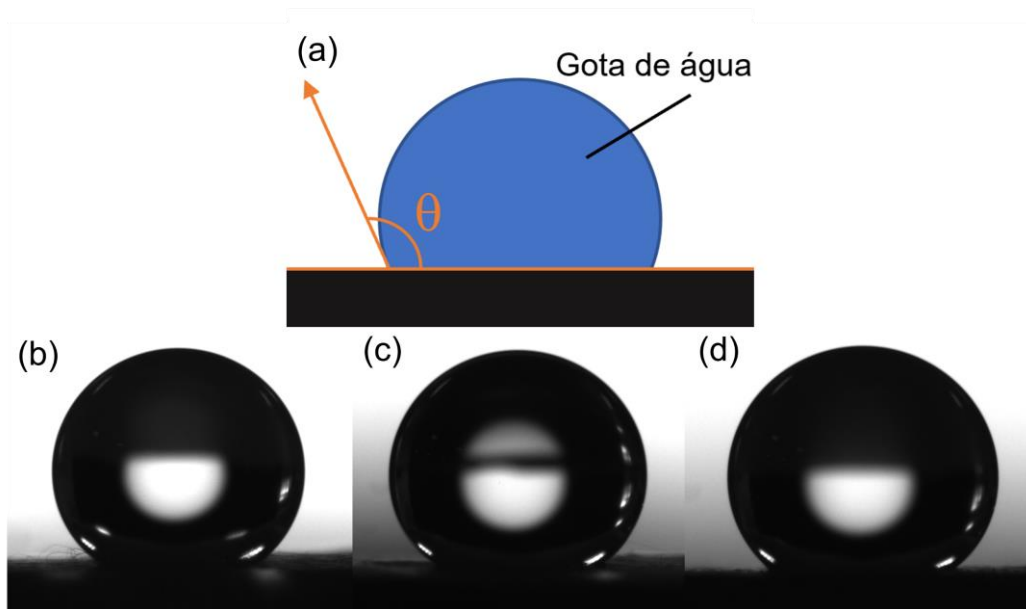


Figura 3.31: (a) Esquema geral de como é calculado o ângulo (θ), imagens do tensiômetro ótico, utilizando injeções de 5 μl de água Milli-Q[®], para as fibras de (b) PCL puro, (c) PCL-SOH e (d) PCL-SON.

Para o PCL-SON foi encontrado um valor de ângulo de contato de água com a superfície das nanofibras de $\theta = 134,1 \pm 1,2$ e para PCL-SOH de $\theta = 134,7 \pm 0,7$. Considerando que a concentração dos derivados de espiropirano são de 2 % m/m em relação a massa do PCL e que essas fibras apresentaram valores de diâmetro médio semelhante, a ausência de variação de θ era esperada uma vez que esses valores de θ são governados pela composição química do material e microestrutura de sua superfície (FENG et al., 2002). Ambas as nanofibras contendo espiropiranos apresentaram um leve decréscimo de valores de ângulo de contato quando comparado com as fibras de PCL puro ($\theta = 138,4 \pm 0,9$). Esse valor de θ determinado para as fibras de PCL puro estão menores do que outros já descritos na literatura ($\theta = 152 \pm 0,8$) (SIMÕES et al., 2019), entretanto, cabe ressaltar que maiores valores de θ podem estar relacionados a diferença no diâmetro médio das fibras de PCL ($1,49 \pm 0,24 \mu\text{m}$) e à rugosidade do material.

Estes valores determinados de θ para as três fibras indicam que estes apresentam características de superfícies hidrofóbicas ($90^\circ < \theta < 150^\circ$) (SCHAEFFER et al., 2015). Além

disso, era esperado que fosse encontrado um decréscimo dos valores de ângulo de contato da gota de água com a superfície das fibras contendo os derivados SON ou SOH, considerando que os espiropiranos utilizados são solúveis em água. O fato de ter sido observada uma mudança não tão expressiva pode ser um indicativo de que uma grande parte dos espiropiranos utilizados no processo de eletrofiação, para obtenção do material, está abaixo da superfície das fibras. Essa característica acaba limitando a aplicação dos materiais em um contexto de contato direto com soluções aquosas, independente do pH, pois a interação entre a matriz e a solução ocorre de forma ineficiente, então não há mudanças de coloração apenas depositando soluções aquosas na superfície das fibras. Uma forma de contornar esse problema é a utilização de soluções concentradas que produzam vapores tanto ácidos como básicos, o que aumenta significativamente a capacidade de interação entre o meio de análise e as fibras modificadas.

3.9 Testes de sensoriamento de vapores de ácido e base

A fim de demonstrar as propriedades acidocrômicas das fibras de PCL-SON e PCL-SOH, uma configuração foi montada conforme descrito abaixo. Para o sistema de detecção de vapor ácido e/ou base, as fibras foram colocadas no topo de dois frascos, um com HCl concentrado e outro com NH₄OH concentrado, conforme ilustrado na Figura 3.32a.

A amostra de PCL-SON mostrou-se como um material de detecção rápida para vapores de base, mudando rapidamente de cor com poucos segundos de exposição. A Figura 3.32b mostra essa mudança de cor com 10 s de exposição no sistema, que adquire uma coloração arroxeada. Com 10 min de exposição esta mudança se intensifica e pode-se observar uma mudança para a partição de vapor ácido, pois escurece levemente a cor amarela natural da fibra (Figura 3.32c). Já para as fibras de PCL-SOH, as mudanças de cor não ocorrem na mesma velocidade do material contendo o derivado SON e, portanto, apenas após a exposição de 10 minutos é mostrada na Figura 3.32d, na qual pode ser observados as marcações em forma de círculos da exposição direta ao frasco. Ao contrário das fibras de PCL-SON, o vapor de ácido dá origem a uma mudança mais perceptível na cor das fibras contendo o derivado SOH, pois o material PCL-SOH laranja passa para um amarelo escuro, enquanto o vapor de base causa apenas alguma descoloração circundada por um anel roxo. Essa diferença na detecção de ácido e base pode estar

relacionada ao grupo NO_2 retirador de elétrons na fração fenolato, o que torna o PCL-SOH um material menos ácido do que o PCL-SON (LIAO, 2017).

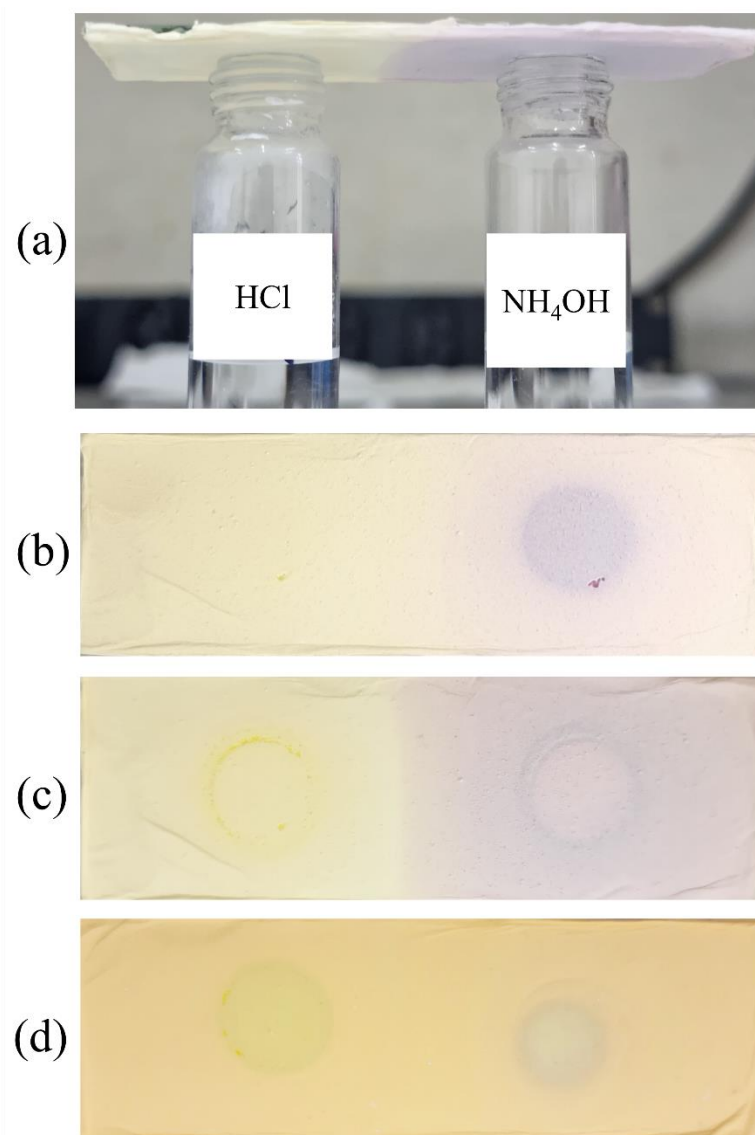


Figura 3.32: (a) configuração montada para vapores de ácido/base, exposição das fibras de PCL-SON à vapores de HCL 37 % e NH_4OH 28 % por (b) 10 segundos e (c) 10 minutos, e (d) exposição das fibras de PCL-SOH à vapores de HCL e NH_4OH por 10 minutos.

Com o intuito de demonstrar a capacidade de reversibilidade, as fibras eletrofiadas para detectar os vapores ácidos e básicos tiveram suas posições alternadas após aproximadamente 15 s, podendo ser observado que a cor dos materiais do vapor de base é substituída pela cor do

vapor de ácido (Figura 3.33). Mais uma vez, a variação na intensidade e tamanho das cores frente à exposição aos vapores de ácido ou base é mais perceptível para o material contendo o derivado SON, cuja reversibilidade das cores pode ser feita de forma rápida e eficiente durante 10 ciclos testados.

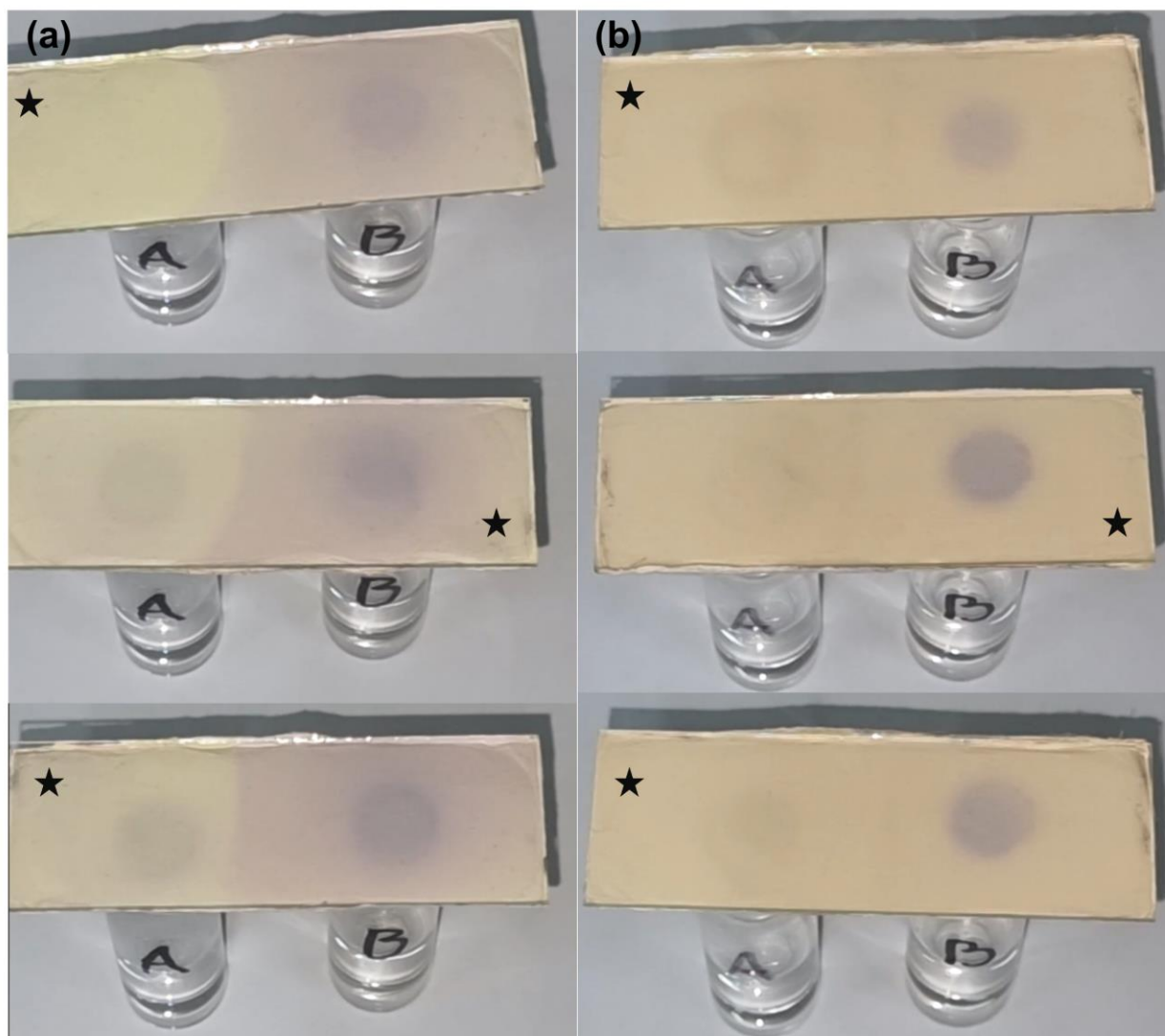


Figura 3.33: Imagens do experimento de reversibilidade de detecção de vapores de ácido e base para o (a) PCL-SO-N e (b) PCL-SO-H. A estrela representa a posição das lâminas de vidro em relação aos frascos contendo o ácido ou base.

CAPÍTULO 4

**RESULTADOS E DISCUSSÃO: SENSORIAMENTO
QUÍMICO DE ÍONS LANTANÍDEO**

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES: SENSORIAMENTO QUÍMICO DE ÍONS LANTANÍDEO

No presente Capítulo 4 serão abordados a caracterização estrutural dos espiropiranos SPOH, SPOCH₃, SPCOOH e SPOCH₃M por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e espectrometria de massas. As propriedades fotocromicas dos derivados assim como suas interações em solução com íons lantanídeo foram explorados por espectroscopia de absorção na região do UV-vis. Posteriormente à incorporação dos derivados em fibras de PCL foram avaliados a capacidade dos materiais para sensoriamento colorimétrico de íons lantanídeo.

4.1 Caracterização estrutural dos espiropiranos SPOH, SPOCH₃, SPCOOH e SPOCH₃M por análise de espectroscopia de ressonância magnética nuclear

As Figura 4.1a e Figura 4.1b e as Figura 4.2a e Figura 4.2b apresentam os espectros de ¹H-RMN para os espiropiranos SPOH, SPOCH₃, SPCOOH e SPOCH₃M, respectivamente, incluindo suas estruturas químicas propostas inseridas, as análises foram realizadas em acetonitrila deuterada (ACN_{d3}) para o SPCOOH e dimetilsulfóxido deuterado (DMSO_{d6}) para os demais derivados, sendo encontrado sinal referente a água presente no sistema da mesma forma como apresentado nos dados anteriores para o SON e SOH. As atribuições dos deslocamentos químicos dos hidrogênios estão apresentadas na Tabela 4.1.

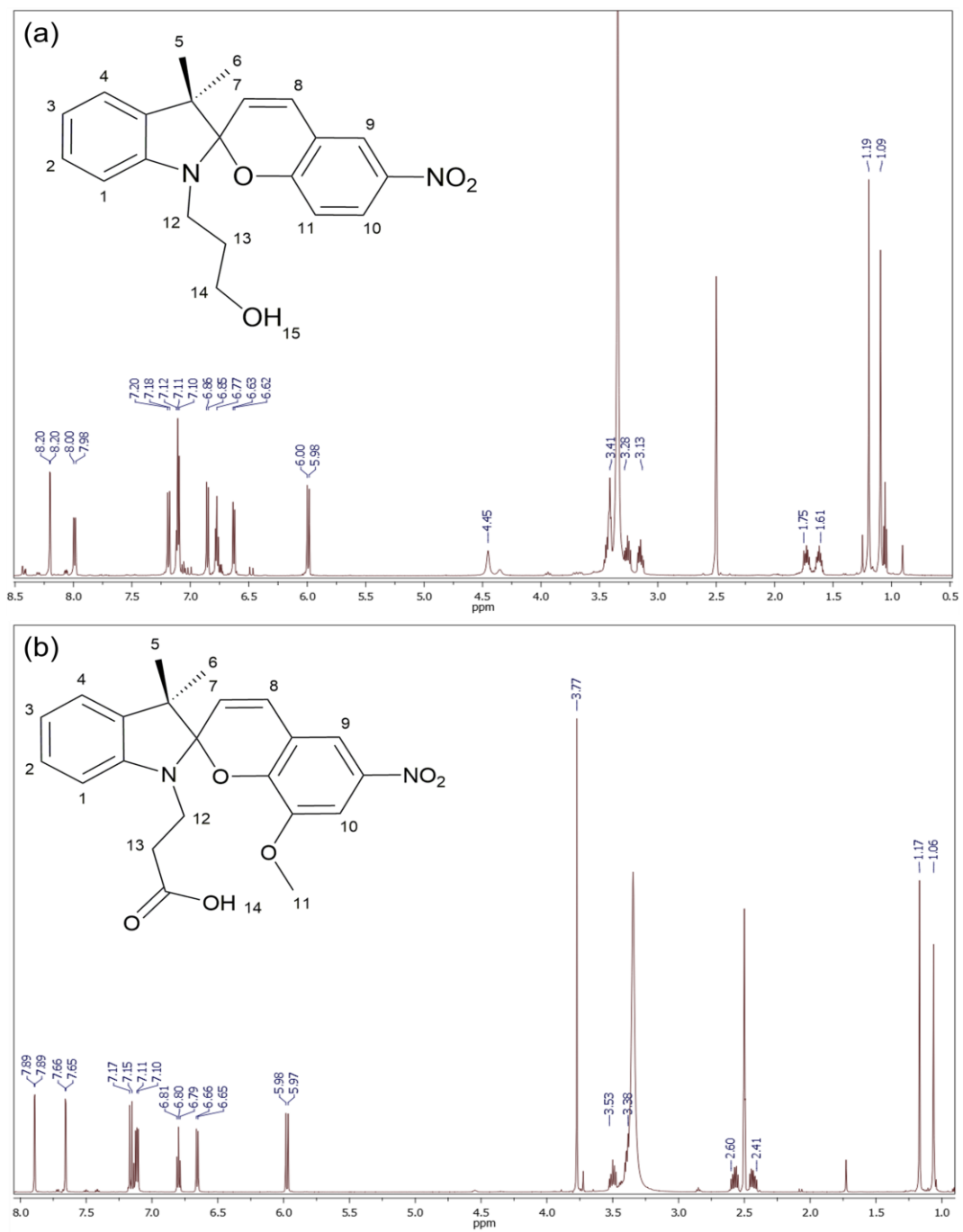


Figura 4.1: Espectros de ^1H -RMN do SPOH (a) e SPOCH₃ (b) a 400 MHz em DMSO_{d6}.

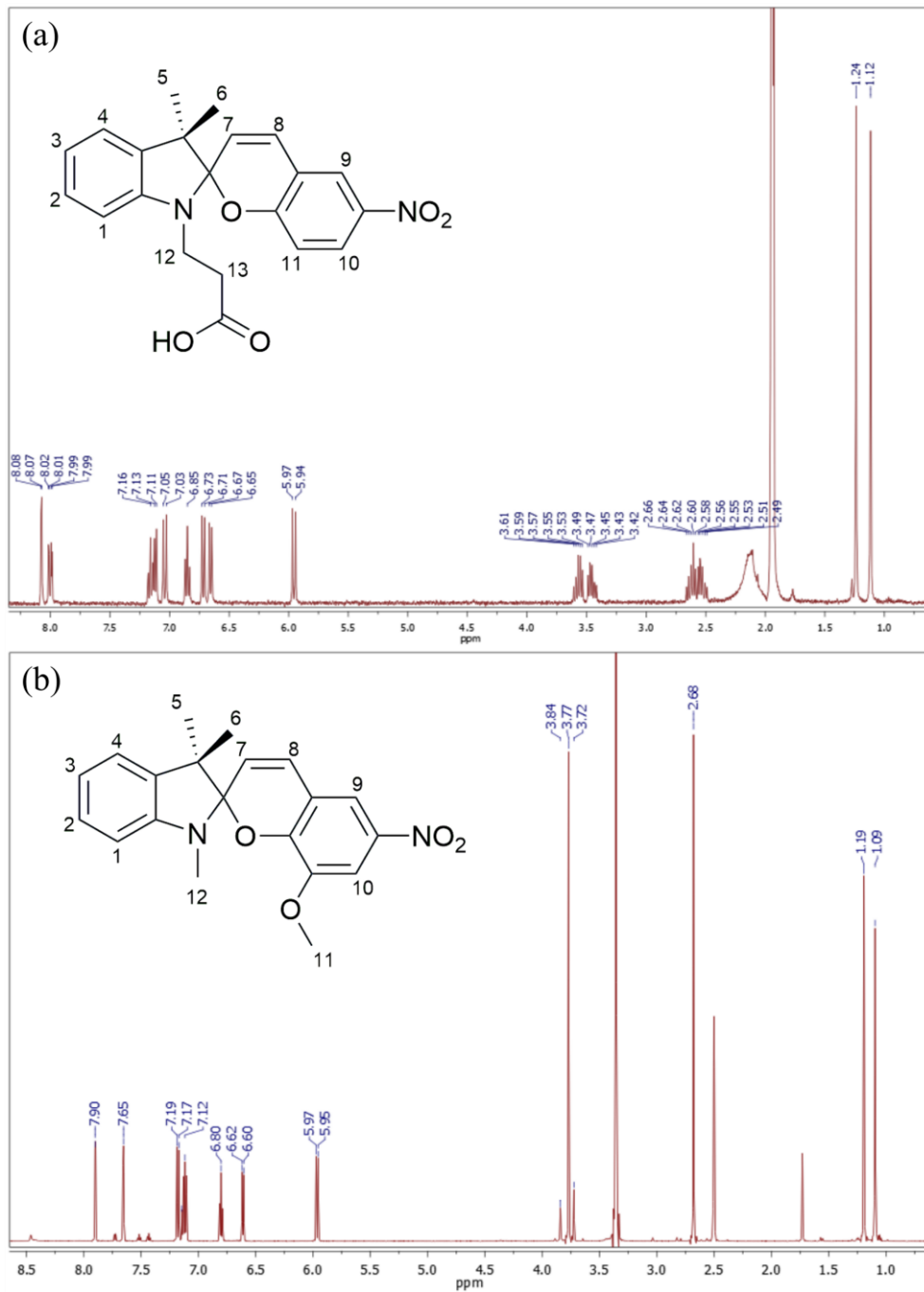


Figura 4.2: Espectros de ¹H-RMN do SPCOOH (a) em ACN₃ e SPOCH₃M (b) em DMSO₆ a 400 MHz.

Tabela 4.1: Deslocamentos químicos de ^1H -RMN para os hidrogênios dos derivados espiropiranos SPOH, SPOCH₃, SPCOOH e SPOCH₃M incluindo número de hidrogênios e multiplicidade.

Hidrogênio	SPOH	SPOCH ₃	SPCOOH	SPOCH ₃ M
1	6,63 (1H) <i>d</i>	7,12 (1H) <i>dd</i>	7,12 (1H) <i>d</i>	7,14 (1H) <i>d</i>
2	7,19 (1H) <i>d</i>	7,16 (1H) <i>d</i>	7,16 (1H) <i>t</i>	7,18 (1H) <i>d</i>
3	6,86 (1H) <i>d</i>	6,80 (1H) <i>d</i>	6,85 (1H) <i>t</i>	6,80 (1H) <i>t</i>
4	7,10 (1H) <i>d</i>	6,66 (1H) <i>d</i>	6,66 (1H) <i>d</i>	6,61 (1H) <i>d</i>
5	1,09 (3H) <i>s</i>	1,06 (3H) <i>s</i>	1,24 (3H) <i>s</i>	1,19 (3H) <i>s</i>
6	1,19 (3H) <i>s</i>	1,17 (3H) <i>s</i>	1,12 (3H) <i>s</i>	1,09 (3H) <i>s</i>
7	5,99 (1H) <i>d</i>	5,97 (1H) <i>d</i>	5,95 (1H) <i>d</i>	5,96 (1H) <i>d</i>
8	7,12 (1H) <i>s</i>	7,10 (1H) <i>s</i>	6,72 (1H) <i>d</i>	7,12 (1H) <i>d</i>
9	8,20 (1H) <i>d</i>	7,89 (1H) <i>d</i>	8,07 (1H) <i>d</i>	7,90 (1H) <i>s</i>
10	7,99 (1H) <i>dd</i>	7,65 (1H) <i>d</i>	8,01 (1H) <i>dd</i>	7,65 (1H) <i>s</i>
11	6,77 (1H) <i>t</i>	3,77 (3H) <i>s</i>	7,04 (1H) <i>d</i>	3,77 (3H) <i>t</i>
12	3,2 (2H) <i>m</i>	3,38-3,52 (2H) <i>m</i>	3,42-3,61 (2H) <i>m</i>	2,68 (3H) <i>s</i>
13	1,7 (2H) <i>m</i>	2,40-2,60 (2H) <i>m</i>	2,49-2,66 (2H) <i>m</i>	-----
14	3,4 (2H) <i>m</i>	-----	-----	-----
15	4,45 (1H) <i>s</i>	-----	-----	-----

Os resultados encontrados para o SPOH corroboram os dados da literatura e sinais com pequenas intensidades, que poderiam ser inicialmente atribuídos a impurezas na amostra, são referentes ao isômero MC que está em equilíbrio com SP em solução (RAYMO et al., 2003). Este equilíbrio entre os dois isômeros ocorre devido à ausência de uma fonte de radiação dentro

do equipamento de RMN. Este tipo de montagem, para estudo do equilíbrio entre os isômeros SP-MC dentro do equipamento de RMN tem sido relatado na literatura para diferentes derivados (FEUERSTEIN et al., 2019; WIMBERGER; ANDRÉASSON; BEVES, 2022). Entretanto, devido a pequena diferença nas estruturas entre os compostos sintetizados no presente trabalho (SPOH) e aquele descrito na literatura, foi necessário a utilização das técnicas 2D de RMN para auxiliar na atribuição de certos hidrogênios.

O espectro $^1\text{H}/^1\text{H}$ COSY (Figura 4.3) nos permite começar a diferenciar os hidrogênios 12, 13 e 14, todos CH_2 . A princípio é esperado que os H13 fossem os mais blindados dentre os hidrogênios CH_2 da molécula, devido a maior distância com relação aos heteroátomos O e N. Vemos um forte indicativo disso no espectro, no qual observa-se uma correlação escalar entre o sinal mais blindado em δ 1,61-1,75 e os dois outros sinais mais desblindados em δ 3,41 e 3,13-3,28. Enquanto que esses sinais mais desblindados não apresentam correlação escalar entre si, o que é esperado para a análise homonuclear $^1\text{H}/^1\text{H}$ COSY. Logo, podemos inicialmente atribuir o sinal em δ 1,61-1,75 ao H13. Além disso, temos outro indício de que o sinal mais desblindado em δ 3,41 pode ser atribuído ao H14, sendo observado uma correlação entre esse sinal e o sinal do H15 (Hidrogênio no grupo álcool).

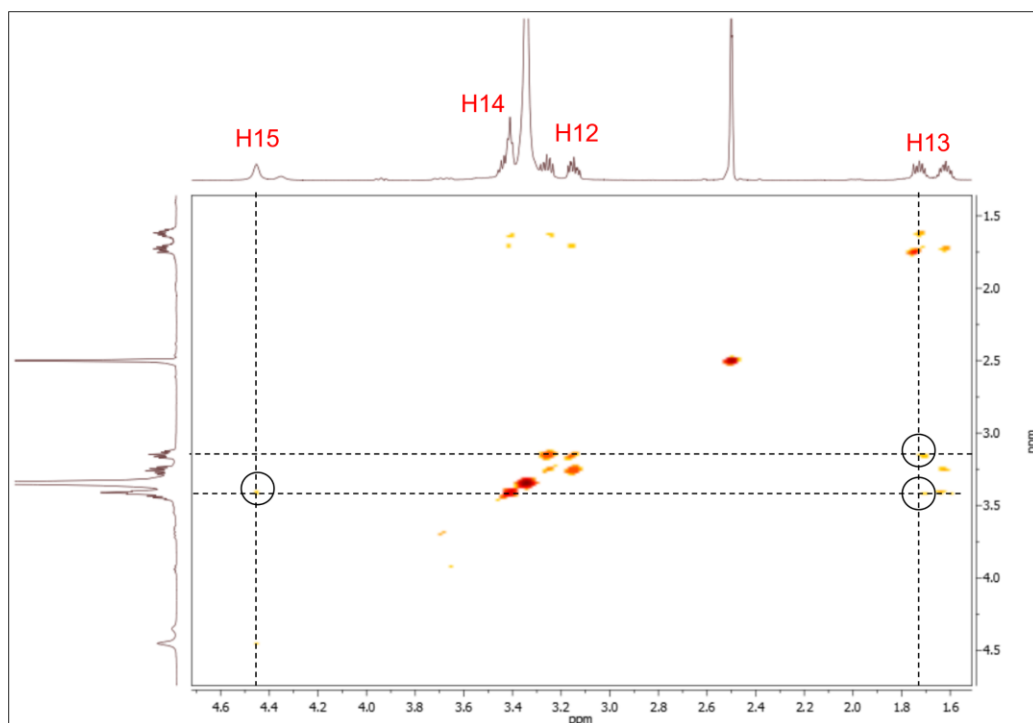


Figura 4.3: Espectro de correlação ($^1\text{H}/^1\text{H}$ COSY) do espiropirano SPOH.

No espectro $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HMBC (Figura 4.4) podemos observar uma correlação entre os hidrogênios do sinal δ 3,13-3,28 com carbonos em deslocamento químico de região aromática (106,5 e 146,8). Ao analisarmos a estrutura do SPOH vemos que dos hidrogênios CH_2 presentes na molécula, apenas um tem a possibilidade de se correlacionar com carbonos aromáticos, sendo esse o H12, com correlação escalares J^3/J^4 aos carbonos citados.

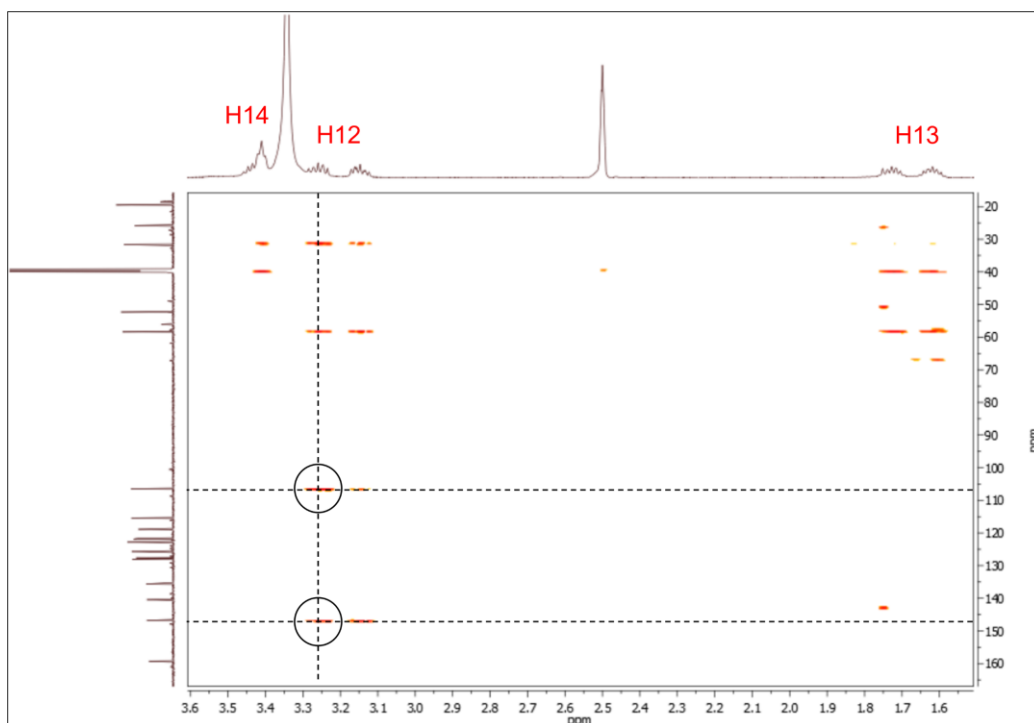


Figura 4.4: Espectro de correlação ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HMBC) do espiropirano SPOH.

Com o auxílio do $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HSQC (Figura 4.5) vemos que o carbono com sinal em δ 106,5 pertence ao H1, corroborando o encontrado no $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HMBC (proximidade ao H12), e o carbono em δ 146,8 não possui hidrogênios ligados a ele, podendo ser atribuído tanto ao carbono quaternário que liga as duas metades do espiropirano ou ao carbono que conecta o anel aromático indólico ao anel de cinco membros contendo o átomo de Nitrogênio. Uma análise mais profunda desse carbono poderia nos dar informações para atribuí-lo de forma pontual, porém isso não se encaixa no escopo da discussão atual.

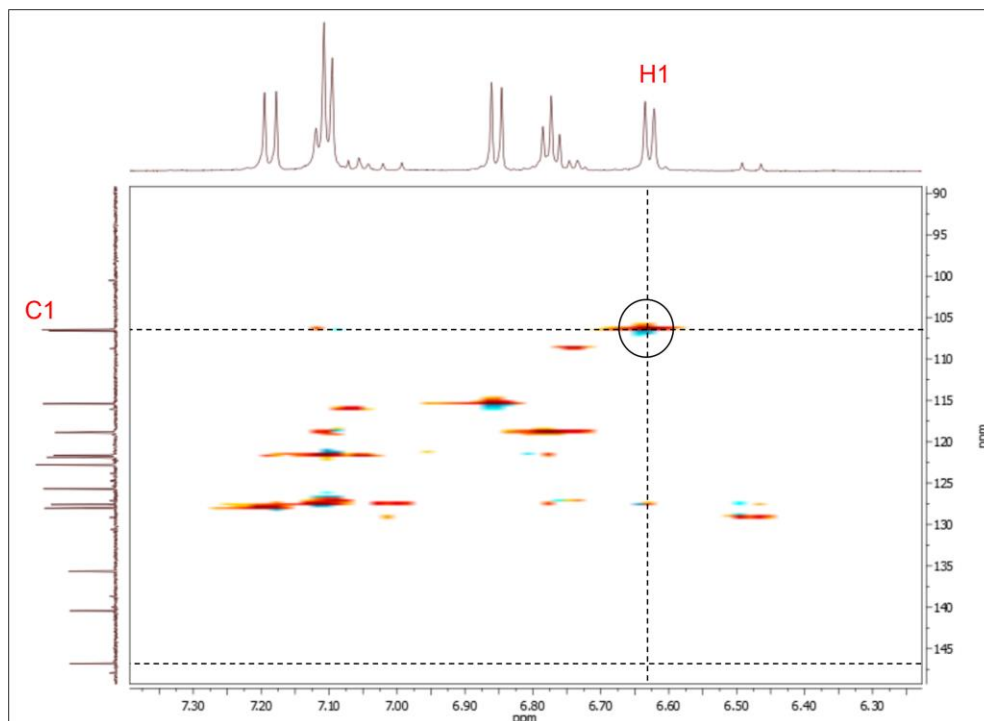


Figura 4.5: Espectro de correlação ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HSQC) do espiropirano SPOH.

Para o SPOCH₃, foram comparados dados de mais trabalhos (FEUERSTEIN et al., 2019; MIGUEZ et al., 2020; PERRY; KOUSSEFF, 2017), sendo que a atribuição dos sinais de hidrogênio para a estrutura proposta condiz com o que era esperado dessa molécula. Até onde se sabe, há apenas um relato na literatura desse derivado espiropirano, e poucos dados sobre a sua caracterização e propriedades foram expostos (KARUBE et al., 1983).

Para o derivado SPCOOH, os dados já foram apresentados em outros trabalhos e estão de acordo com o esperado (MIGUEZ, 2019; MIGUEZ et al., 2020). O SPOCH₃M possui estrutura idêntica a outros estudos publicados na literatura e os resultados de RMN correspondem ao esperado (FEUERSTEIN et al., 2019). Para ambos estes derivados pode-se observar sinais de baixa intensidade além dos que foram destacados, novamente podendo ser atribuídos ao equilíbrio entre a forma SP-MC em solução.

4.2 Caracterização estrutural dos espiropiranos SPOCH₃, SPCOOH e SPOCH₃M por Espectroscopia de Massas

Os espectros de massas dos derivados espiropiranos SPOCH₃, SPCOOH e SPOCH₃M estão apresentados respectivamente nas Figura 4.6, Figura 4.7 e Figura 4.8, nas quais estão destacados os fragmentos de maior relevância para a análise. Para a análise do SPOCH₃, o pico de íon molecular M+1 pode ser encontrado em 411,1 *m/z* (SPOCH₃ + 1 H⁺). Para o SPCOOH foi observado um pico M+1 em 381,1 *m/z* (SPCOOH + 1 H⁺). Para o SPOCH₃M foi encontrado um pico M+1 em 353,1 *m/z* (SPOCH₃M + 1 H⁺). Esses valores apresentados estão de acordo com as estruturas propostas dos compostos.

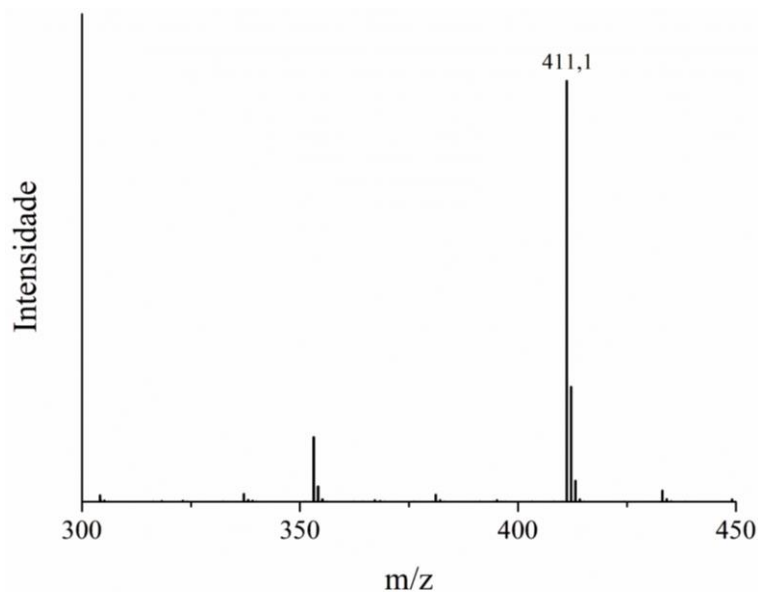


Figura 4.6: Espectro de massas do derivado espiropirano SPOCH₃.

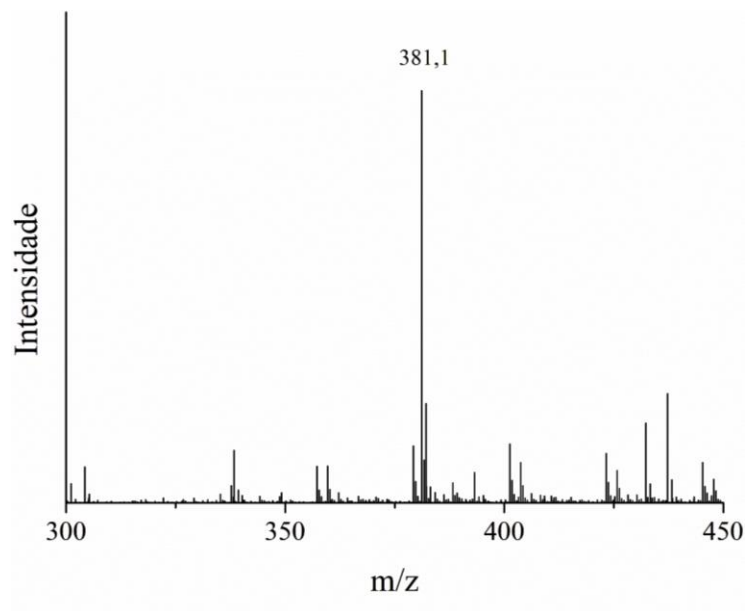


Figura 4.7: Espectro de massas do derivado espiropirano SPCOOH.

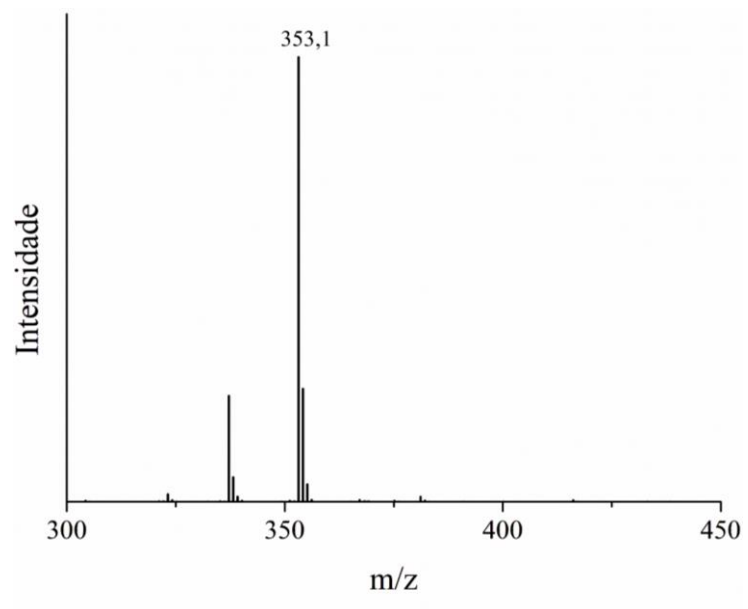


Figura 4.8: Espectro de massas do derivado espiropirano SPOCH₃M.

4.3 Caracterização eletrônica dos espiropiranos SPOCH₃, SPCOOH e SPOCH₃M por Espectroscopia de absorção na região do UV-vis

Foram realizadas análises de espectroscopia na região do UV-vis para os espiropiranos SPOH, SPOCH₃, SPCOOH e SPOCH₃M em acetonitrila como solvente. Os espectros para ambas as moléculas estão apresentados nas Figura 4.9-Figura 4.12 respectivamente. Os espectros foram obtidos tanto após a exposição à radiação ultravioleta (*on*), quando após a radiação visível (*off*) com LED ultravioleta e LED visível em 375 e 430-660 nm respectivamente. A análise destes derivados de espiropirano sob a influência de ambas as fontes de radiação é fundamental para identificar o fenômeno de reversibilidade entre as formas isoméricas desta classe de moléculas. Em ambos é possível evidenciar a propriedade fotocromica dessas moléculas, com o desaparecimento das bandas na região do visível, atribuídas ao isômero MC, e pequenas alterações no perfil das bandas na região do ultravioleta, ao irradiar as amostras com luz visível. Os valores observados para o comprimento de onda máximo observado para a banda referente ao isômero MC para os respectivos derivados espiropiranos estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Comprimento de onda máximo para o isômero MC dos derivados espiropiranos em solução de acetonitrila após irradiação com luz ultravioleta.

Derivados	Comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) - nm
SPOH	555
SPOCH ₃	589
SPCOOH	563
SPOCH ₃ M	581

Estas variações nos valores de λ_{max} são observadas devido a diferentes extensões de conjugações possíveis nos derivados, bem como a presença de diferentes grupos substituintes na estrutura geral das moléculas. Além disso, estas diferenças no espectro eletrônico comparando estes derivados, pode ampliar a utilização dos mesmos como possíveis sensores para diferentes classes de moléculas, como por exemplo solventes e íons (FLOREA et al., 2013).

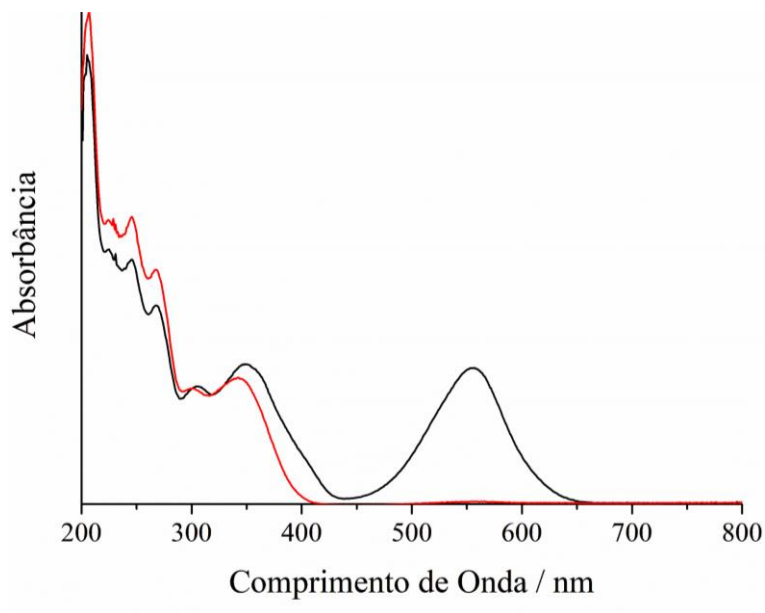


Figura 4.9: Espectro de absorção na região do UV-vis em acetonitrila do SPOH após irradiação de luz ultravioleta (preto) e após irradiação com luz visível (vermelho).

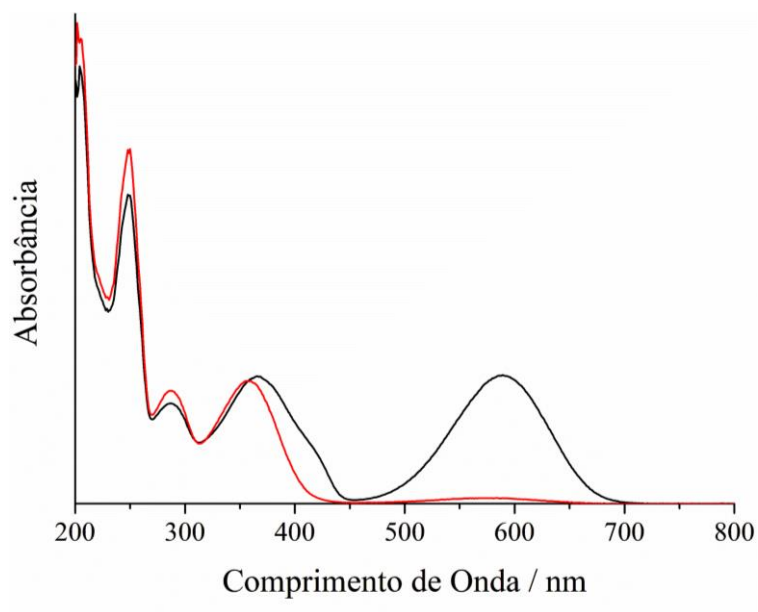


Figura 4.10: Espectro de absorção na região do UV-vis em acetonitrila do SPOCH₃ após irradiação de luz ultravioleta (preto) e após irradiação com luz visível (vermelho).

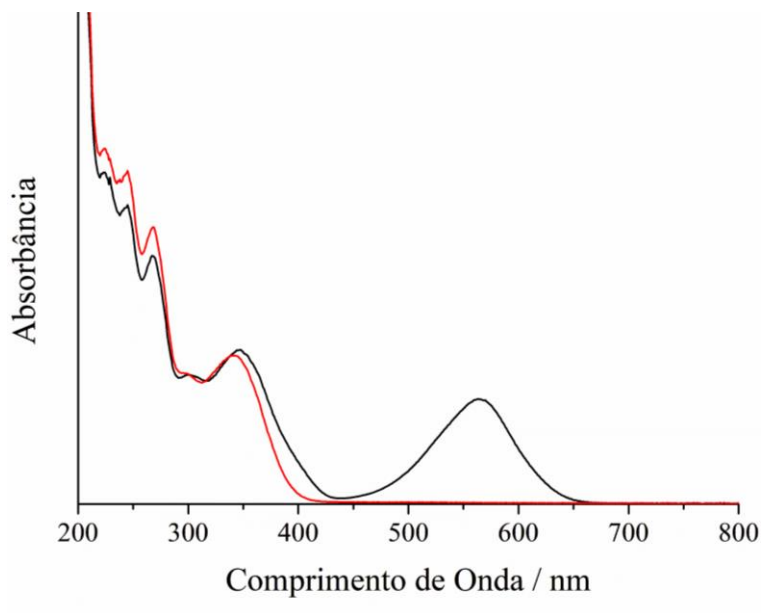


Figura 4.11: Espectro de absorção na região do UV-vis em acetonitrila do SPCOOH após irradiação de luz ultravioleta (preto) e após irradiação com luz visível (vermelho).

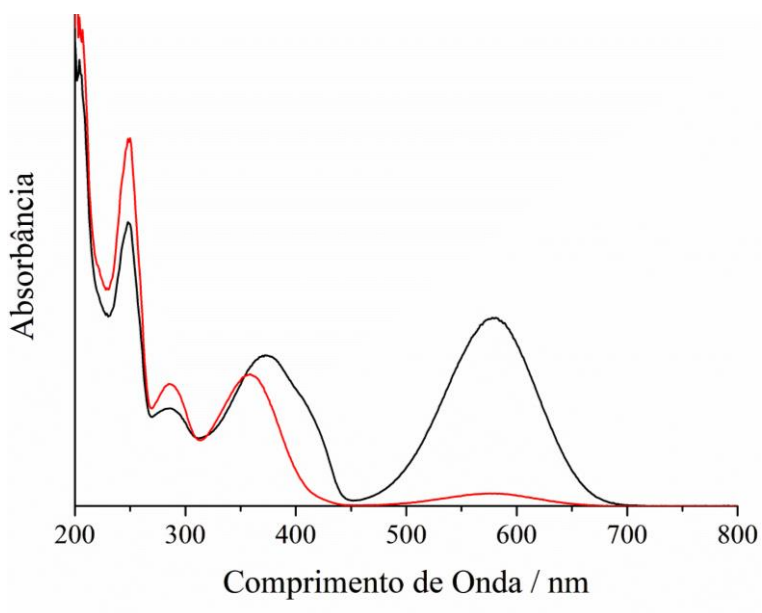


Figura 4.12: Espectro de absorção na região do UV-vis em acetonitrila do SPOCH₃M após irradiação de luz ultravioleta (preto) e após irradiação com luz visível (vermelho).

4.4 Caracterização morfológica dos materiais poliméricos por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Devido a problemas de otimização de síntese, o derivado SPOH não pôde ser utilizado nos testes e análises que vão ser descritos nos tópicos a seguir. Os derivados SPOCH₃, SPCOOH e SPOCH₃M foram incorporados em fibras poliméricas de PCL da mesma forma como apresentado para os espiroiranos SON e SOH previamente. As micrografias eletrônicas de varredura obtidas para as fibras obtidas pelo método de eletrofiação utilizando PCL contendo os espiroiranos SPOCH₃, SPCOOH ou SPOCH₃M estão apresentadas na Figura 4.13.

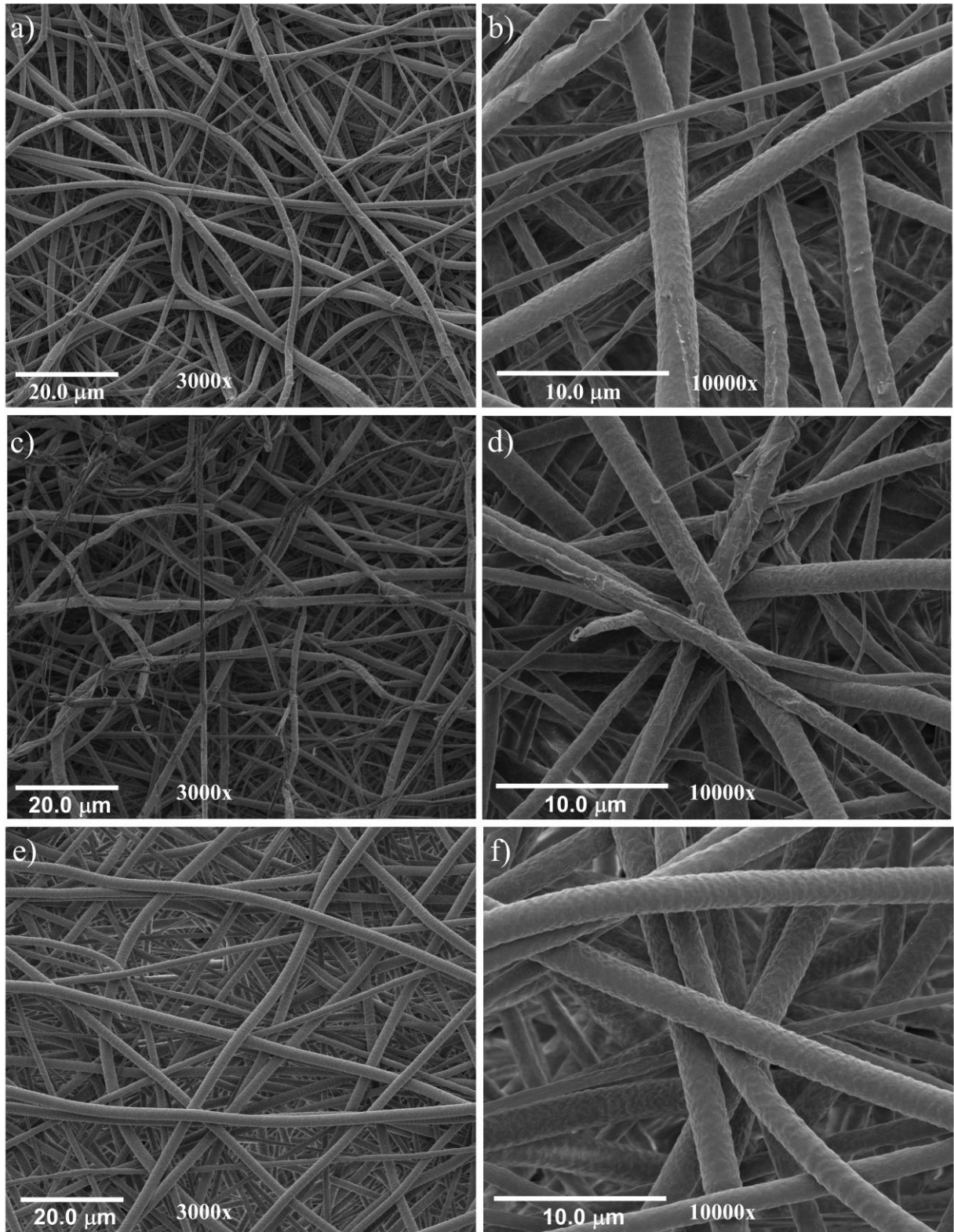


Figura 4.13: Imagens de MEV do PCL-SPOCH₃ (a e b), PCL-SPCOOH (c e d) e PCL-SPOCH₃M (e e f).

De forma análoga como foi discutido para as fibras contendo SON e SOH, as fibras contendo os derivados SPOCH₃, SPCOOH ou SPOCH₃M apresentam um formato cilíndrico, sem aspectos morfológicos indesejados, como gotas ou partículas, e com baixa uniformidade de distribuição dos diâmetros. Os diâmetros foram medidos utilizando o software ImageJ[®], obtendo uma distribuição média de $1,32 \pm 0,20 \mu\text{m}$ para o PCL-SPOCH₃, $1,18 \pm 0,23 \mu\text{m}$ para o PCL-SPCOOH e $1,74 \pm 0,35 \mu\text{m}$ para o PCL-SPOCH₃M. Estas médias de distribuição de diâmetro para ambos os sistemas poliméricos contendo os derivados de espiropirano apresentaram variação significativa com relação aos valores de diâmetro médio calculado para as fibras puras de PCL, que apresentou uma distribuição de $0,91 \pm 0,29 \text{ nm}$. Como a quantidade de massa, com relação ao polímero, dos espiropiranos foi mais elevada, chegando a 5 %, mudanças nas soluções como viscosidade e condutividade podem ser mais pronunciadas, o que por sua vez afeta os parâmetros utilizados e o material final. Entretanto, para a finalidade de sensoriamento, que será abordado mais a frente, esse aumento no diâmetro a princípio não é relevante para afetar significativamente a resposta dos materiais á íons em solução.

4.5 Caracterização de propriedades de superfície por medidas de ângulo de contato da gota de água

As análises de ângulo de contato da gota de água com a superfície das fibras poliméricas com os derivados SPOCH₃, SPCOOH ou SPOCH₃M também foram utilizadas para avaliar possíveis alterações nas características das fibras, como a hidrofobicidade do PCL. As imagens de ângulo de contato da água com a superfícies dos três sistemas poliméricos, antes e após a exposição das fibras à radiação UV por dois minutos estão apresentados na Figura 4.14.

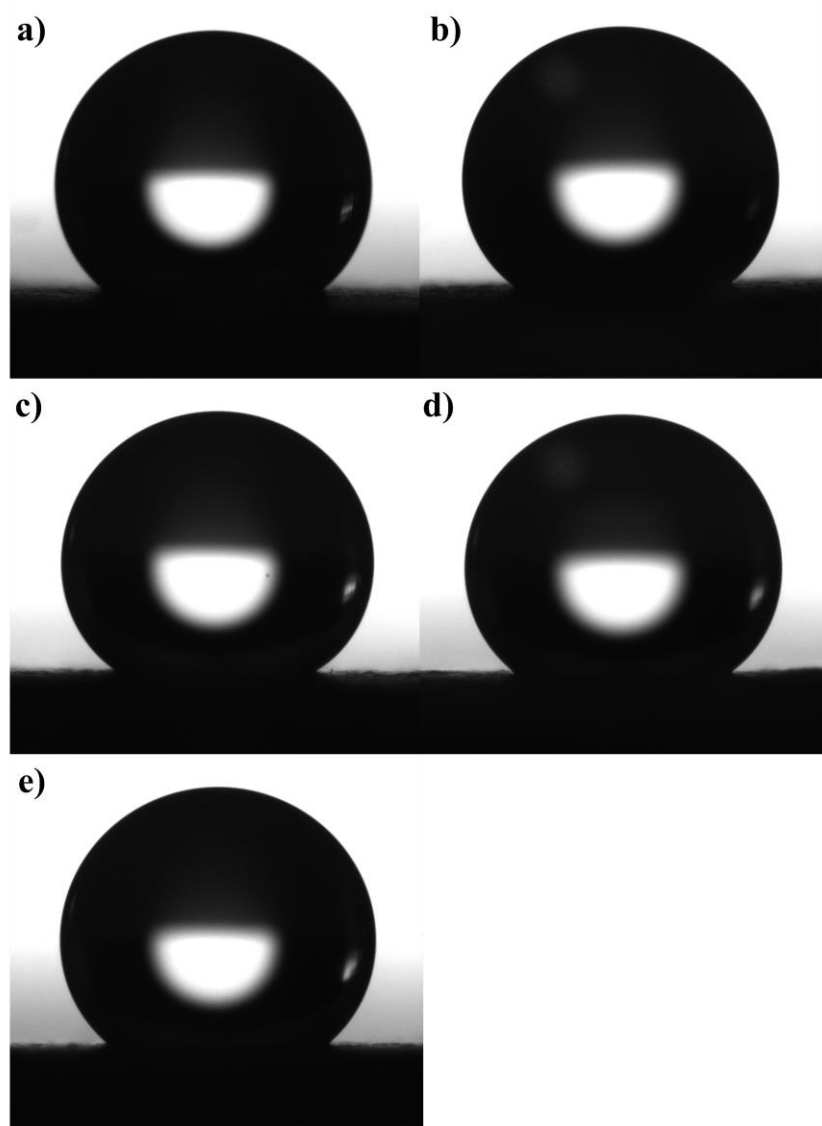


Figura 4.14: Imagens do tensiômetro ótico, utilizando injeções de 5 μl de água Milli-Q[®], para as fibras de PCL-SPOCH₃ (a) antes e (b) após radiação UV, PCL-SPCOOH (c) antes e (d) após radiação UV e PCL-SPOCH₃M (e).

Os valores de ângulo de contato para todos os sistemas estão apresentados na Tabela 4.3. Para os dois primeiros sistemas, PCL-SPOCH₃ e PCL-SPCOOH, não foram observadas variações significativas após a irradiação UV e as fibras podem ser classificadas como hidrofóbicas, levando em consideração as informações de literatura apresentadas previamente. Entretanto, para o PCL-SPOCH₃M ocorreu uma mudança na característica hidrofóbica do

material, a isomerização deslocada para a formação de MC pela radiação UV foi o suficiente para tornar o material hidrofílico, e por isso não foi possível medir o ângulo de contato nessas condições, portanto foi feito um vídeo da análise desse sistema e imagens com alguns dos tempos estão apresentadas na Figura 4.15.

Tabela 4.3: Medidas de ângulo de contato das fibras de PCL contendo os derivados espiropiranos SPOCH₃, SPCOOH ou SPOCH₃M antes e após a exposição à radiação UV.

Fibras	Antes da radiação UV	Após a radiação UV
PCL-SPOCH ₃	137,6 ± 0,5°	136,3 ± 1,1°
PCL-SPCOOH	137,8 ± 0,4°	137,0 ± 0,8°
PCL-SPOCH ₃ M	136,8 ± 0,7°	Hidrofílico

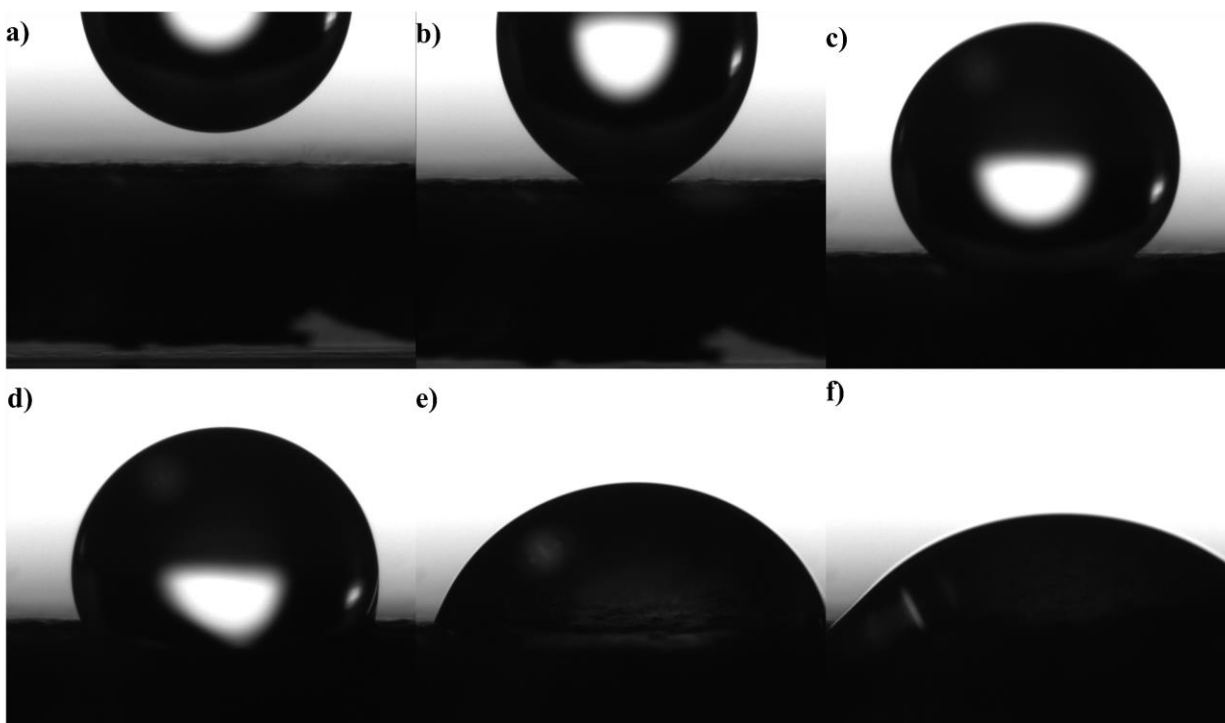


Figura 4.15: Imagens tiradas de um vídeo com tempos diferentes do PCL-SPOCH₃M após ser exposto a radiação UV. (a) Antes do contato da gota, (b) tempo 0 s, (c) tempo 2 s, (d) tempo 20 s, (e) tempo 45 s e (f) tempo 65 s.

Essa mudança de comportamento é causada pelas alterações na distribuição de carga associadas à isomerização SP-MC (KLAJN, 2014), um fenômeno que já foi documentado na literatura com outros materiais (ZHU et al., 2016). Embora a concentração dos derivados de espiropirano nas matrizes de PCL fosse a mesma para os três sistemas poliméricos, essa mudança nas propriedades de superfície não foi observada para o PCL-SPOCH₃ ou PCL-SPCOOH. Apesar da presença de grupos de ácido propanoico nas estruturas do SPOCH₃ e SPCH₃COOH, o que poderia levar a assumir que eles teriam melhores interações com moléculas de água, o momento dipolar no estado fundamental de um isômero MC similar a um derivado do SPOCH₃M é maior do que o do SPOCH₃, conforme descrito na literatura (BLETZ et al., 2002). Da mesma forma, presumimos que a comparação possa ser estendida ao SPCH₃COOH, devido à estrutura análoga. Essa mudança de propriedade pode explicar por que as fibras de PCL-SPOCH₃M mudam sua propriedade de superfície para hidrofílica quando expostas à radiação UV.

4.6 Triagem de lantanídeos nas fibras modificadas com espiropiranos

Apesar de espiropiranos e materiais baseados em espiropirano terem sido amplamente utilizados como sensores colorimétricos, a maioria dos estudos foi conduzida em solução (TREVINO et al., 2021; WANG et al., 2019) e, até onde se sabe, apenas alguns estudos exploraram o uso de derivados de espiropirano como sensores colorimétricos portáteis para uso em campo (MACHADO; ALEXIS; DE SOUSA, 2019). De maneira diferente do que foi feito presentemente, o trabalho citado realizou uma modificação nas cadeias poliméricas de PEG com um espiropirano idêntico ao SPCH₃COOH, e utilizou este material para testar sua resposta colorimétrica a vários íons metálicos, de forma semelhante à triagem de íons de lantanídeo que foi realizada nas fibras obtidas no trabalho atual, apresentada na Figura 4.16. Esta abordagem representa uma direção diferente no uso de derivados de espiropirano como sensores, onde eles podem ser integrados em materiais sólidos portáteis para uso em campo. Os lantanídeos, exceto pelo Promécio radioativo, foram dissolvidos em etanol como sais de nitrato e depositados como gotas nas fibras (Figura 4.16).

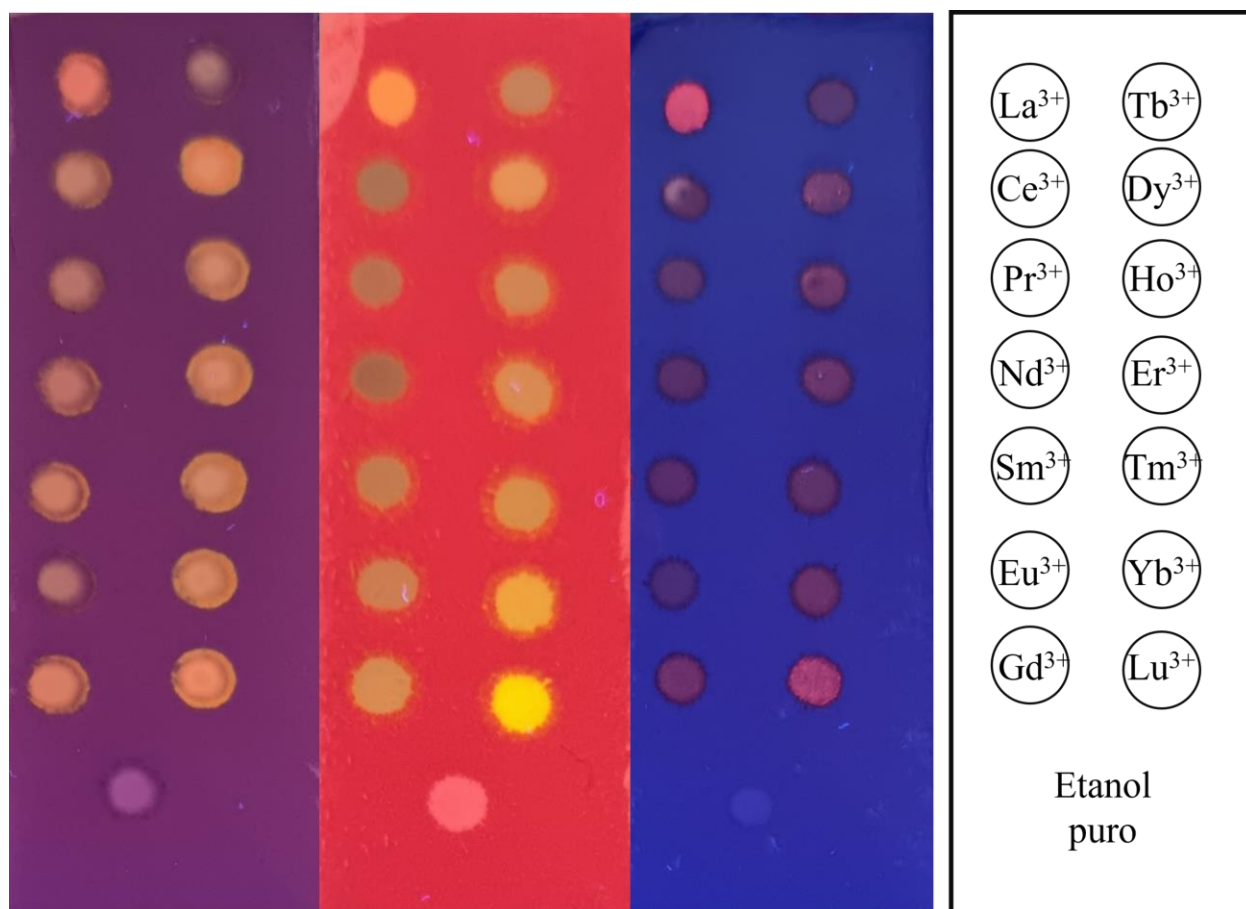


Figura 4.16: Da esquerda para a direita, fotos do PCL-SPOCH₃, PCL-SPCOOH, PCL-SPOCH₃M (sob radiação UV) e modelo da distribuição das gotas de solução de lantanídeos na superfície das fibras.

Todas as fibras apresentaram uma emissão perceptível na gota de La³⁺, indicando uma interação favorável entre os três espiropiranos e o Lantânio. O íon Lutécio também exibiu uma emissão em todas as fibras, no entanto, claras distinções entre elas podem ser feitas a olho nu, o que poderia levar a uma detecção em múltiplas etapas desse íon. As fibras tiveram respostas variadas aos outros íons lantanídeos.

Notavelmente, o PCL-SPOCH₃ mostrou emissão aparente para todos os íons, o que pode estar relacionado aos múltiplos locais de coordenação na estrutura do respectivo espiropirano. O SPOCH₃ foi sintetizado com o objetivo de aumentar os potenciais sítios de coordenação na molécula em comparação com outros derivados mais simples, mas ao fazer isso, aumentou

consideravelmente sua afinidade com íons metálicos e tornou-o sensível a todos os íons usados neste estudo, perdendo sua potencial seletividade. Em contraste, o SPCOOH possui apenas dois locais de ligação potenciais, mas já era conhecido por formar complexos de coordenação fluorescentes com o lantânio (REIS et al., 2020), então foi interessante testá-lo para outros lantanídeos. Embora alguns deles tenham reduzido ou alterado a fluorescência natural da fibra, o íon Lu^{3+} induziu uma intensa emissão amarela que não foi observada da mesma maneira nas outras fibras. Por fim, o PLC-SPOCH₃M apresentou uma resposta promissora, com fluorescência intensa tanto para La^{3+} quanto para Lu^{3+} , mas não para os demais lantanídeos. Essa resposta poderia ser combinada com os resultados encontrados para as outras fibras para potencialmente identificar e diferenciar tanto os íons La^{3+} quanto Lu^{3+} . A gota de etanol puro foi usada como controle para o teste de triagem, nenhuma fibra apresentou fluorescência nessas áreas e qualquer alteração visual pode ser atribuída ao etanol deslocando o respectivo espiropirano nas fibras por difusão.

4.7 Estudo da interação dos espiropiranos com La^{3+} e Lu^{3+} em solução

Tendo em vista que as fibras apresentaram a resposta visual colorimétrica mais forte na presença dos íons La^{3+} e Lu^{3+} , foi considerado importante investigar ainda mais a interação entre os espiropiranos e esses íons de lantanídeo em solução. Titulações entre os espiropiranos e La^{3+} (Figura 4.17a-c) e Lu^{3+} (Figura 4.17d-f) também foram realizadas sob radiação LED ultravioleta constante em 375 nm. Soluções de íons de Lantânio ou Lutécio ($0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$) foram adicionadas totalizando dezanove injeções sucessivas com volume final de 500 ml em 2,0 mL de soluções dos respectivos espiropiranos ($0,05 \text{ mmol.L}^{-1}$).

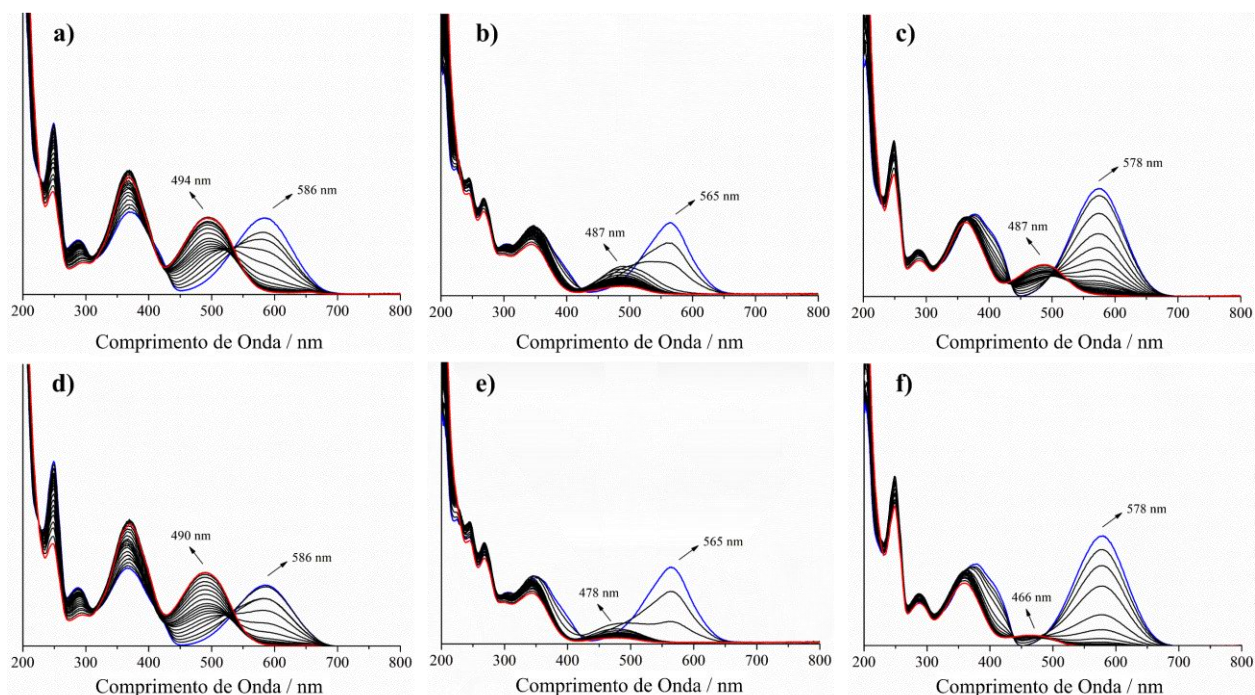


Figura 4.17: Espectros de absorção na região do UV-vis obtidos em soluções de acetonitrila. Titulação do íon La^{3+} realizada com (a) SPOCH_3 , (b) SPCOOH , (c) SPOCH_3M . Titulação do íon Lu^{3+} realizada com (d) SPOCH_3 , (e) SPCOOH , (f) SPOCH_3M . Curvas azuis representam os espiropiranos puros e as curvas vermelhas representam a última adição de cada respectivo íon lantanídeo.

Para todas as seis titulações realizadas, observou-se uma diminuição na banda inicial na região visível ao longo do experimento, até o completo desaparecimento próxima à última adição de lantanídeo. Enquanto essa banda, associada à forma MC dos respectivos espiropiranos, diminuiu, uma nova banda na região visível foi formada para todas as combinações. Notavelmente, os supostos complexos de Lu^{3+} formados apresentaram bandas de comprimento de onda mais curtos em comparação aos de Lantânio. Para cada derivado, com a adição dos sais de lantanídeo, o deslocamento observado é diferente, variando de 112 a 78 nm, essas diferenças podem estar relacionadas a diferenças na estrutura dos espiropiranos, mas também no número de sítios de ligação e estequiometria dos supostos complexos formados, o que pode ser esclarecido pelo método de Job.

A determinação da estequiometria do evento de ligação é frequentemente alcançada por meio da aplicação do método de Job, uma técnica analítica que envolve a manutenção de uma concentração molar total constante de dois componentes de ligação enquanto se manipula a fração molar de um componente. Este experimento foi realizado para SPOCH₃ e SPOCH₃M sob irradiação constante de LED UV em 375 nm, utilizando sais de nitrato de La³⁺ e Lu³⁺ em acetonitrila, e encontrou a mesma estequiometria para todos. Especificamente, uma proporção de 2:1 de SP para o íon central de lantanídeo foi observada (Figura 4.18 e Figura 4.19 respectivamente). Devido à instabilidade da forma MC do SPCOOH em solução de acetonitrila, mesmo com irradiação UV constante, este experimento não pôde ser realizado, mas dados anteriores da literatura também indicam a mesma estequiometria para seu complexo de La³⁺ por outros métodos (REIS et al., 2020), e nenhum indicativo foi encontrado para que isso se diferenciasse de um possível complexo de Lu³⁺.

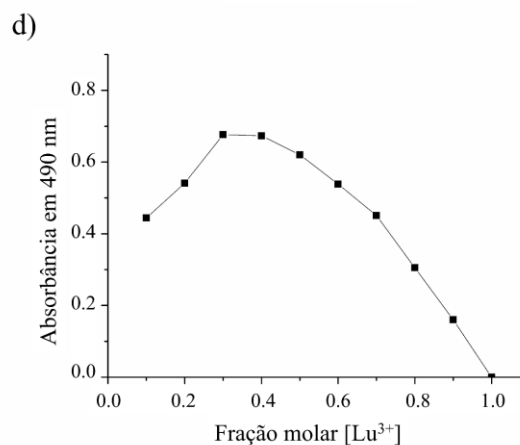
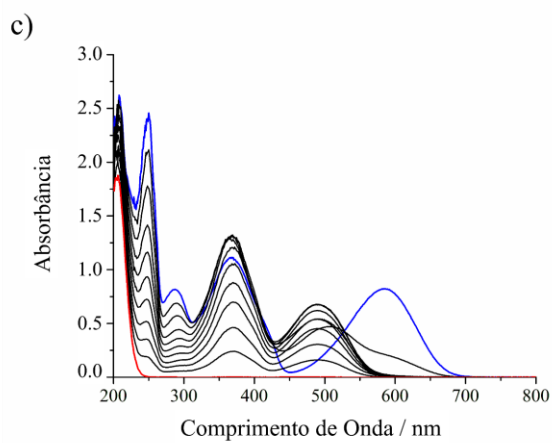
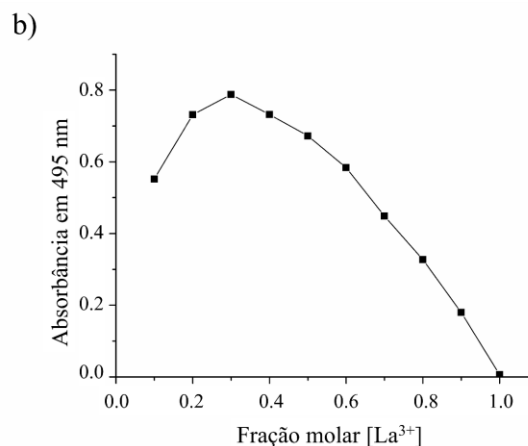
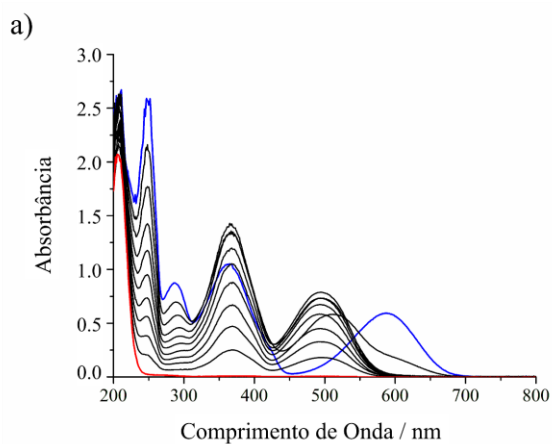


Figura 4.18: Espectros de absorção na região do UV-Vis para (a) SPOCH₃-La³⁺ pelo método de Job e (b) curva do gráfico de Job para o SPOCH₃-La³⁺ ($[La]^{3+}/([La]^{3+} + [SPOCH_3]) = 0,32$). Espectros de absorção na região do UV-Vis para (c) SPOCH₃-Lu³⁺ pelo método de Job e (d) curva do gráfico de Job para o SPOCH₃-Lu³⁺ ($[Lu]^{3+}/([Lu]^{3+} + [SPOCH_3]) = 0,34$).

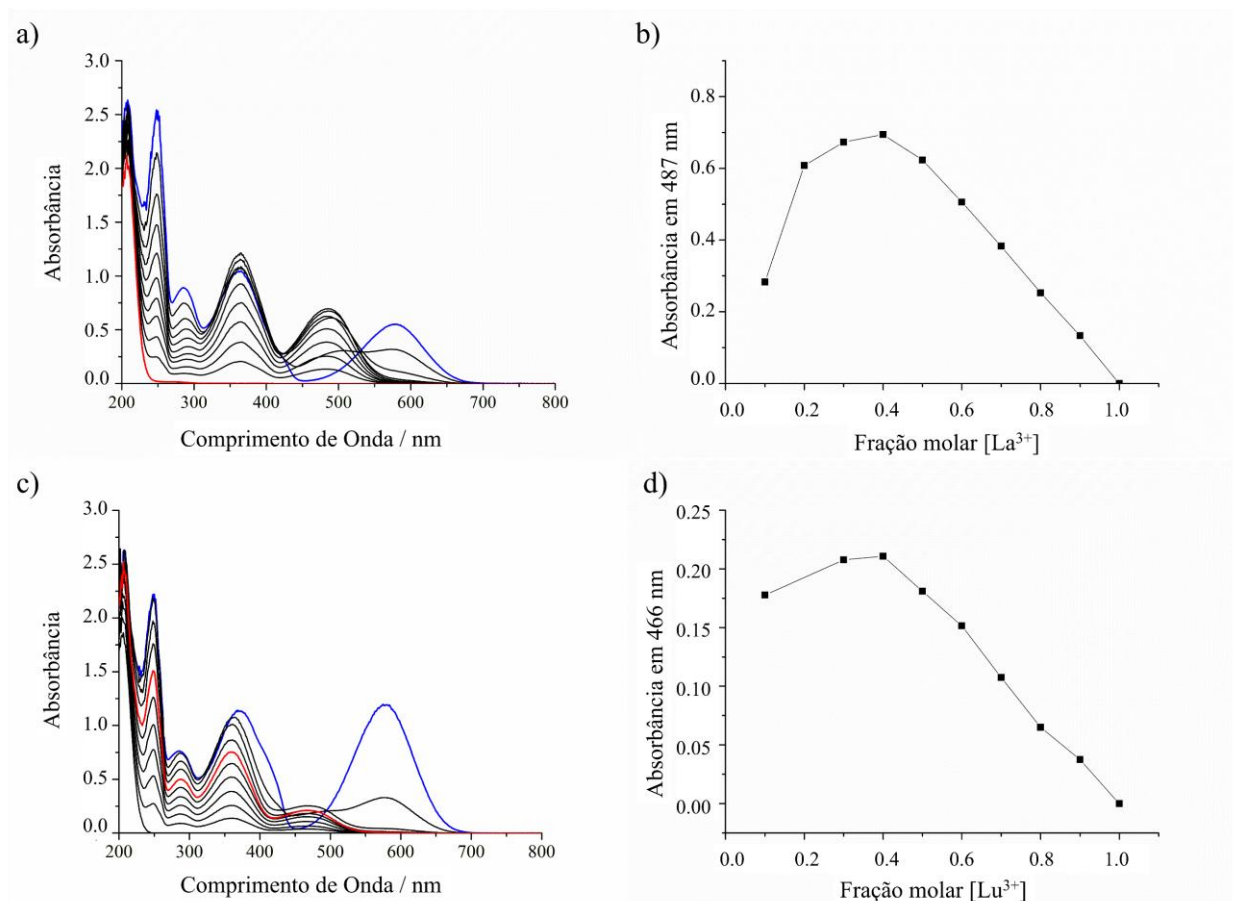


Figura 4.19: Espectros de absorção na região do UV-Vis para (a) SPOCH₃M-La³⁺ pelo método de Job e (b) curva do gráfico de Job para o SPOCH₃M-La³⁺ ($[La]^{3+}/([La]^{3+} + [SPOCH_3M]) = 0,32$). Espectros de absorção na região do UV-Vis para (c) SPOCH₃M-Lu³⁺ pelo método de Job e (d) curva do gráfico de Job para o SPOCH₃M-Lu³⁺ ($[Lu]^{3+}/([Lu]^{3+} + [SPOCH_3M]) = 0,40$).

4.8 Estudo da seletividade das fibras aos íons La^{3+} e Lu^{3+} por espectroscopia de fluorescência

Para determinar adequadamente as diferenças na emissão dos pontos de íons La^{3+} e Lu^{3+} na superfície das fibras, foi utilizada a espectroscopia de fluorescência no estado sólido e os comprimentos de onda de emissão máxima medidos são apresentados na Tabela 4.4 para as fibras de PCL modificadas puras e os respectivos íons lantanídeos em cada matriz polimérica. Notavelmente, a introdução de La^{3+} ou Lu^{3+} no sistema polimérico causou deslocamentos na emissão natural de todas as fibras (Figura 4.20). Tanto para o PCL-SPCOOH quanto para o PCL-SPOCH₃M, há um deslocamento significativo para o azul ao comparar o comprimento de onda de emissão máxima das fibras puras e os pontos contendo íons La^{3+} ou Lu^{3+} . Além disso, esses íons podem ser claramente diferenciados para as fibras acima, com pelo menos 11 nm de deslocamento entre eles. No entanto, para o PCL-SPOCH₃, não é viável diferenciar entre La^{3+} e Lu^{3+} , embora haja um pequeno deslocamento para o azul em comparação com a emissão da fibra pura para ambos os íons. Semelhante ao que foi observado na análise de espectroscopia UV-vis, o Lu^{3+} teve um deslocamento maior para o azul em comparação com o La^{3+} para todas as fibras. Por fim, o experimento foi capaz de confirmar as claras distinções nas emissões que foram observadas qualitativamente a olho nu (Figura 4.16, seção 4.6), o que é promissor para uma aplicação prática dessas fibras eletrofiadas para diferenciar os íons La^{3+} e Lu^{3+} .

Tabela 4.4: Comprimento de onda da emissão máxima para os três sistemas de fibras.

Amostras	PCL-SPOCH ₃ (nm)	PCL-SPCOOH (nm)	PCL-SPOCH ₃ M (nm)
Puras	689	663	709
La³⁺	681	646	690
Lu³⁺	680	635	678

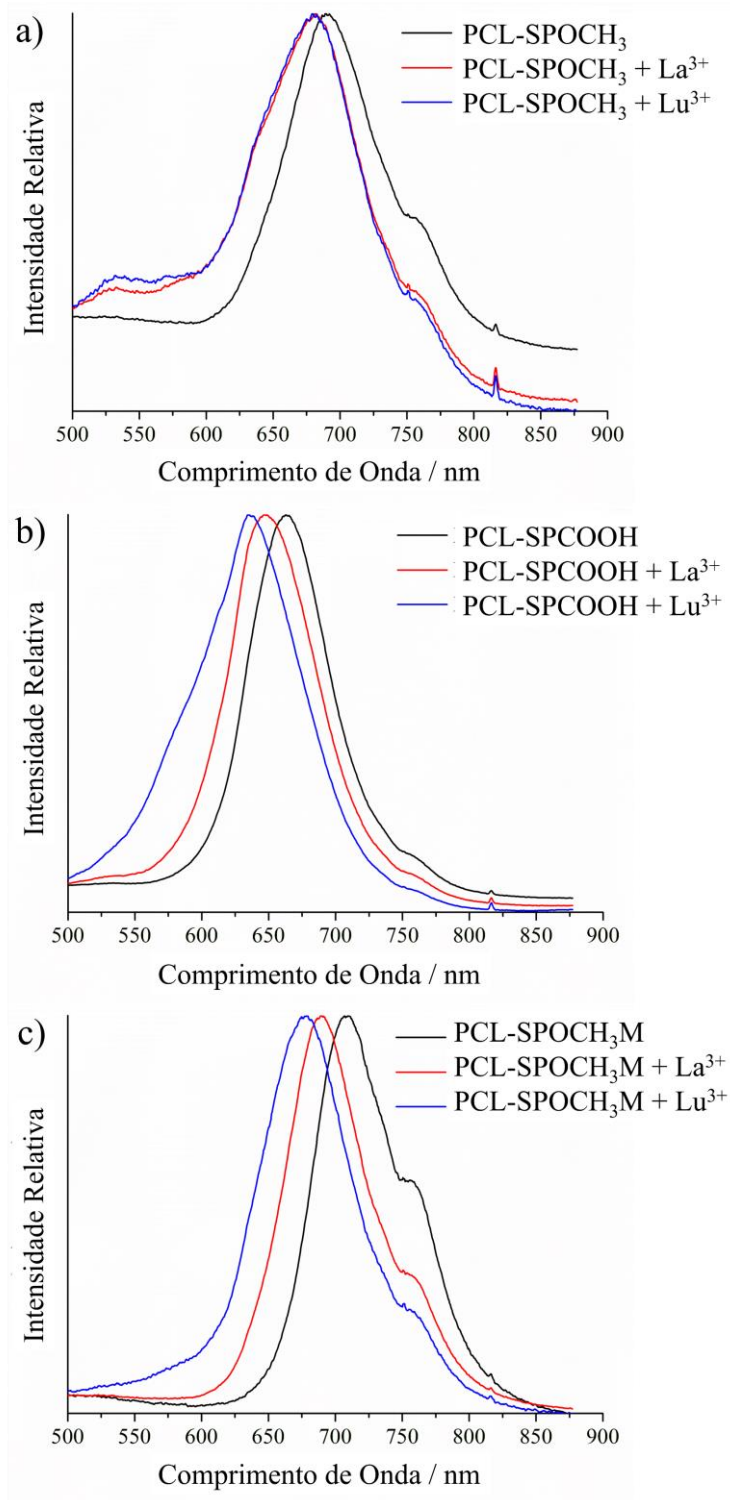


Figura 4.20: Espectros de emissão para as fibras (a) PCL-SPOCH₃, (b) PCL-SPCOOH e (c) PCL-SPOCH₃M, com La³⁺ e Lu³⁺. Soluções de La³⁺ e Lu³⁺ foram utilizadas com concentração de 1 mg/mL dos respectivos sais de nitrato.

Para investigar a sensibilidade das fibras ao La^{3+} e Lu^{3+} , foram realizadas análises separadas com concentrações variadas desses íons de lantanídeos. As soluções de lantanídeos foram preparadas com concentração de $1,0 \text{ mg.mL}^{-1}$ e realizadas diluições sucessivas em 4 vezes. Esperava-se que a emissão de fluorescência das fibras de PCL dopadas com espiropiranos mudasse de forma dependente da concentração, com concentrações mais altas de íons de lantanídeos causando maiores alterações nas propriedades de fluorescência. No entanto, esse fenômeno não foi claramente observado nos espectros de emissão no estado sólido das fibras, como mostrado na Figura 4.21, com apenas pequenas diferenças na intensidade de emissão à medida que as concentrações diminuíram. Apesar disso, houve diferenças visíveis a olho nu ao comparar as soluções mais concentradas na parte superior das fibras com as mais diluídas, o que sugere a possibilidade de identificar qualitativamente esses íons, com concentração de $1,0 \text{ mg.mL}^{-1}$, por meio de detecção visual.

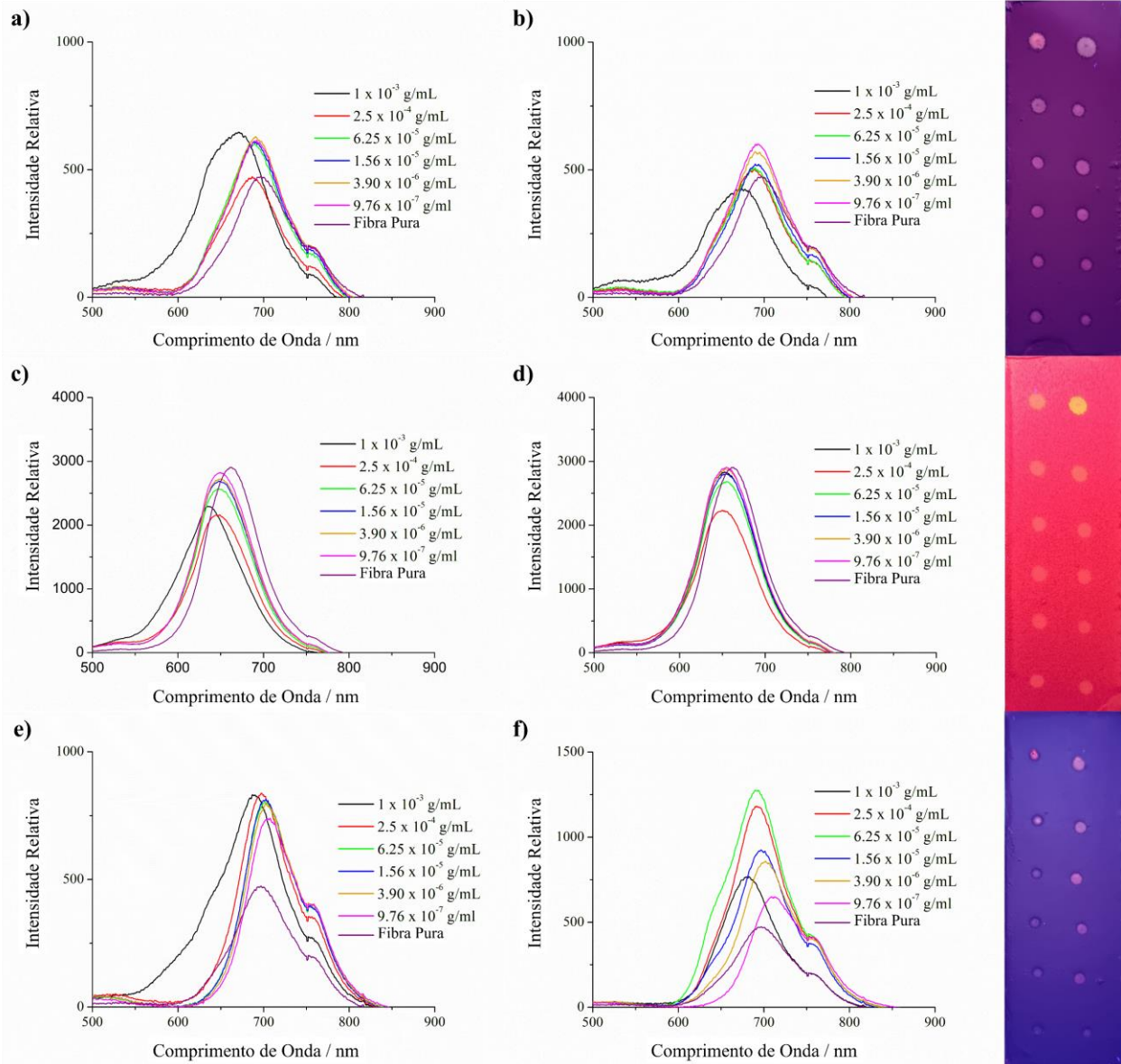


Figura 4.21: Espectros de emissão do PCL-SPOCH₃ com (a) La³⁺ e (b) Lu³⁺, do PCL-SPCOOH com (c) La³⁺ e (d) Lu³⁺, do PCL-SPOCH₃M com (e) La³⁺ e (f) Lu³⁺. Imagens das fibras de PCL-SPOCH₃ (superior), PCL-SPCOOH (meio) e PCL-SPOCH₃M (inferior). Em cada fibra os íons La³⁺ estão na coluna da esquerda e Lu³⁺ na coluna da direita.

Apesar dos resultados serem positivos no sentido de sensibilidade das fibras aos íons, ainda são necessários melhorias no processo de sensoriamento para que estes materiais possam ser utilizados em aplicações reais, além do meio laboratorial.

CAPÍTULO 5
CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

Com base no exposto, é possível concluir que as sínteses propostas dos derivados espiropiranos SON, SOH, SPOH e SPOCH₃, SPCOOH e SPOCH₃M foram realizadas com êxito, sendo utilizadas as seguintes técnicas de caracterização para auxiliar a confirmação das estruturas: espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C, espectroscopia Raman e espectrometria de massas.

As propriedades eletrônicas dos espiropiranos foram investigadas por espectroscopia de absorção na região do UV-vis, sendo comprovada a propriedade fotocromica para todos os espiropiranos. Algumas variações nesse comportamento foram constatadas para o derivado SOH com relação ao pH da solução, não sendo possível obter uma isomerização completa apenas com o uso de radiação, demonstrando que o equilíbrio tradicionalmente observado nessas moléculas se desloca para manter a forma MC em solução. Esse comportamento foi também observado com as diferenças de intensidade e tempo de resposta nos testes de sensoriamento de vapores de ácido ou base realizados com a sua incorporação nas nanofibras.

A propriedade dos espiropiranos SON e SOH, de maior interesse para esse trabalho, o acidocromismo, foi investigado por meio de titulações potenciométricas e medidas de potencial zeta, sendo observadas diferenças claras com relação ao ponto de equivalência dos derivados SON e SOH, também evidenciado pela escala colorimétrica com relação ao pH da solução. Todas as titulações, medidas de condutividade e potencial zeta realizadas corroboram com os equilíbrios previstos descritos no trabalho e na literatura.

A formação das nanofibras de PCL incorporadas com os espiropiranos SON, SOH, SPOCH₃, SPCOOH ou SPOCH₃M foi evidenciada durante o processo de eletrospiação por microscopia ótica e suas morfologias foram analisadas posteriormente pela técnica de microscopia eletrônica de varredura, e com medidas de ângulo de contato da água com a superfície do material.

Embora o PCL seja um polímero altamente hidrofóbico, esperava-se que a presença dos espiropiranos SON e SOH na matriz pudesse melhorar sua interação com meios aquosos, isso foi notado apenas por uma pequena diminuição nos valores de ângulo de contato das gotículas de água com a superfície dos materiais. As fibras de PCL-SON e PCL-SOH possuem limitações, como a falta de resposta a soluções devido à característica hidrofóbica do material e a

necessidade da presença de vapores. Entretanto, em termos de sensoriamento de vapores de ácido e base concentrados o material desenvolvido se comporta de forma eficiente e rápida, especialmente se comparado com outros materiais de baixa área superficial publicados na literatura. As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostram que as nanofibras de PCL-SON e PCL-SOH tem um grande potencial de reversibilidade e reutilização para sensoriamento de vapores de ácido e base, considerando que não houve alterações significativas na morfologia do material com exposições prolongadas a esse ambiente hidrolítico.

No caso das fibras contendo os derivados SPOCH_3 , SPCOOH ou SPOCH_3M o propósito dos materiais permite a utilização de solventes orgânicos tradicionais, o que não é afetado pela propriedade hidrofóbica, logo, as limitações encontradas para os outros sistemas não se aplicam. Tendo em vista que todos os lantanídeos, com exceção do Promécio, foram testados no sentido de sensoriamento seletivo, proporcionando uma ampla seleção de possíveis íons que poderiam apresentar respostas colorimétricas, mostrando mudanças distintas para íons de Lantânio e Lutécio, o que pode ser usado para suas identificações a olho nu. É importante destacar que o aumento do número de possíveis sítios de coordenação não é necessariamente algo atrativo na área de sensoriamento, pois pode afetar a seletividade, como foi o caso do espiropirano SPOCH_3 .

Os resultados deste estudo indicaram uma perspectiva promissora para materiais portáteis de uso em campo que possam atuar como sensores colorimétricos, e estudos adicionais podem ser conduzidos para explorar todo o potencial da detecção de íons. De forma geral, este estudo fornece conhecimentos valiosos sobre o uso de derivados de espiropirano como materiais versáteis e ajustáveis para diversas aplicações potenciais.

CAPÍTULO 6
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDOLLAHI, A. et al. Photochromic properties of stimuli-responsive cellulosic papers modified by spiropyran-acrylic copolymer in reusable pH-sensors. **Carbohydrate Polymers**, v. 200, p. 583–594, nov. 2018.

ABEYRATHNA, N.; LIAO, Y. Stability of merocyanine-type photoacids in aqueous solutions. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 30, n. 8, p. e3664, ago. 2017.

AGRAWAL, P. R.; SINGHAL, S.; SHARMA, R. **Groundwater Geochemistry: Pollution and Remediation Methods**. 1st. ed. New Delhi: Wiley, 2021.

AHARCHAOU, I. et al. Lanthanum and Cerium Toxicity to the Freshwater Green Alga *Chlorella fusca*: Applicability of the Biotic Ligand Model. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 39, n. 5, p. 996–1005, 28 maio 2020.

ALGHORAIBI, I.; ALOMARI, S. Different Methods for Nanofiber Design and Fabrication. Em: **Handbook of Nanofibers**. Cham: Springer International Publishing, 2018. p. 1–46.

ALI, H.; KHAN, E.; ILAHI, I. Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation. **Journal of Chemistry**, v. 2019, p. 1–14, 5 mar. 2019.

BAKER, E. H. et al. Notes. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 4518, 1952.

BALARAM, V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. **Geoscience Frontiers**, v. 10, n. 4, p. 1285–1303, jul. 2019.

BALDRIGHI, M. et al. Probing Metal Ion Complexation of Ligands with Multiple Metal Binding Sites: The Case of Spiroyrans. **Chemistry - A European Journal**, v. 22, n. 39, p. 13976–13984, 2016.

BAMFIELD, P.; HUTCHINGS, M. G. **Chromic Phenomena: Technological applications of colour chemistry**. 2nd. ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010.

BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 4, n. 4, p. 361–377, out. 2011.

BERTON, C. et al. Thermodynamics and kinetics of protonated merocyanine photoacids in water. **Chemical Science**, v. 11, n. 32, p. 8457–8468, 2020.

BERTON, C. et al. Light-Switchable Buffers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 60, n. 40, p. 21737–21740, 27 set. 2021.

BIRN, A.-E.; SHIPTON, L.; SCHRECKER, T. Canadian mining and ill health in Latin America: a call to action. **Canadian Journal of Public Health**, v. 109, n. 5–6, p. 786–790, 6 dez. 2018.

BLETZ, M. et al. Ground- and First-Excited-Singlet-State Electric Dipole Moments of Some Photochromic Spirobenzopyrans in Their Spiropyran and Merocyanine Form. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 106, n. 10, p. 2232–2236, 1 mar. 2002.

BREWER, A.; DROR, I.; BERKOWITZ, B. Electronic waste as a source of rare earth element pollution: Leaching, transport in porous media, and the effects of nanoparticles. **Chemosphere**, v. 287, p. 132217, jan. 2022.

BRIFFA, J.; SINAGRA, E.; BLUNDELL, R. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. **Heliyon**, v. 6, n. 9, p. e04691, set. 2020.

CARDANO, F.; DEL CANTO, E.; GIORDANI, S. Spiroyrans for light-controlled drug delivery. **Dalton Transactions**, 2019.

CHOWDHURY, S. et al. Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries. **Science of The Total Environment**, v. 569–570, p. 476–488, nov. 2016.

COTTONE, G. et al. Ab initio study on the photoisomers of a nitro-substituted spiropyran. **Chemical Physics Letters**, v. 319, n. 1–2, p. 51–59, mar. 2000.

CRANO, J. C. et al. Photochromic compounds: Chemistry and application in ophthalmic lenses. **Pure and Applied Chemistry**, v. 68, n. 7, p. 1395–1398, 1996.

DESHPANDE, S. S. et al. A simple substituted spiropyran acting as a photo reversible switch for the detection of lead (Pb²⁺) ions. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 258, p. 648–656, 2018.

DING, B.; WANG, X.; YU, J. **Electrospinning: Nanofabrication and Applications**. 1. ed. Shanghai: Elsevier, 2019.

DÜRR, H.; BOUAS-LAURENT, H. **Photochromism: Molecules and systems**. Revised ed. Amsterdam: Elsevier, 2003.

ERCOLE, F.; DAVIS, T. P.; EVANS, R. A. Photo-responsive systems and biomaterials: Photochromic polymers, light-triggered self-assembly, surface modification, fluorescence modulation and beyond. **Polymer Chemistry**, v. 1, n. 1, p. 37–54, 2010.

FANG, X.; RENEKER, D. H. DNA fibers by electrospinning. **Journal of Macromolecular Science - Physics**, v. 36, n. 2, p. 169–173, 1997.

FENG, L. et al. Super-Hydrophobic Surface of Aligned Polyacrylonitrile Nanofibers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n. 7, p. 1221–1223, 2 abr. 2002.

FEUERSTEIN, T. J. et al. Investigating the Photochemistry of Spiropyran Metal Complexes with Online LED-NMR. **Inorganic Chemistry**, v. 58, n. 22, p. 15479–15486, nov. 2019.

FISSI, A. et al. Photoresponsive Polymers. Photomodulation of the Macromolecular Structure in Poly(L-lysine) Containing Spiropyran Units. **Macromolecules**, v. 28, n. 1, p. 302–309, 1995.

FLOREA, L. et al. Spiropyran polymeric microcapillary coatings for photodetection of solvent polarity. **Langmuir**, v. 29, n. 8, p. 2790–2797, 2013.

GARDINER, D. J.; GRAVES, P. R. **Practical Raman Spectroscopy**. 1th. ed. Berlin: Springer Berlin, Heidelberg, 1989.

GENOVESE, M. E. et al. Acidochromic fibrous polymer composites for rapid gas detection. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 1, p. 339–348, 2017.

GENOVESE, M. E.; ATHANASSIOU, A.; FRAGOULI, D. Photoactivated acidochromic elastomeric films for on demand acidic vapor sensing. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 44, p. 22441–22447, 2015.

GOTTLIEB, H. E.; KOTLYAR, V.; NUDELMAN, A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 62, n. 21, p. 7512–7515, out. 1997.

HAJEBI, S. et al. Stimulus-responsive polymeric nanogels as smart drug delivery systems. **Acta Biomaterialia**, v. 92, p. 1–18, jul. 2019.

HE, E.; VAN GESTEL, C. A. M. Delineating the dynamic uptake and toxicity of Ni and Co mixtures in *Enchytraeus crypticus* using a WHAM-FTOX approach. **Chemosphere**, v. 139, p. 216–222, nov. 2015.

HEIJERICK, D. G.; DE SCHAMPHELAERE, K. A. C.; JANSSEN, C. R. Biotic ligand model development predicting Zn toxicity to the alga *Pseudokirchneriella subcapitata*: possibilities and limitations. **Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology**, v. 133, n. 1–2, p. 207–218, set. 2002.

HUANG, Z.-M. et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 15, p. 2223–2253, nov. 2003.

HULANICKI, A.; GLAB, S.; INGMAN, F. Chemical sensors: definitions and classification. **Pure and Applied Chemistry**, v. 63, n. 9, p. 1247–1250, 1 jan. 1991.

KARUBE, I. et al. SYNTHESIS OF A NEW PHOTO-STABLE SPIROPYRAN. **Chemistry Letters**, v. 12, n. 5, p. 691–692, 5 maio 1983.

KEYVAN RAD, J. et al. Progressive Readout Platform Based on Photoswitchable Polyacrylic Nanofibers Containing Spiropyran in Photopatterning with Instant Responsivity to Acid–Base Vapors. **Macromolecules**, v. 53, n. 5, p. 1613–1622, 10 mar. 2020.

KEYVAN RAD, J.; BALZADE, Z.; MAHDAVIAN, A. R. Spiropyran-based advanced photoswitchable materials: A fascinating pathway to the future stimuli-responsive devices. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 51, p. 100487, jun. 2022.

KHO, Y. M.; SHIN, E. J. Spiropyran-isoquinoline dyad as a dual chemosensor for Co(II) and in(III) detection. **Molecules**, v. 22, n. 9, p. 2236, 2017.

KIM, J. W. et al. Mechanoactivation of spiropyran covalently linked pmma: Effect of temperature, strain rate, and deformation mode. **Macromolecules**, v. 48, n. 5, p. 1335–1342, 2015.

KLAJN, R. Spiropyran-based dynamic materials. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 1, p. 148–184, 2014.

KOCAK, G.; TUNCER, C.; BÜTÜN, V. PH-Responsive polymers. **Polymer Chemistry**, v. 8, n. 1, p. 144–176, 2017.

KOTULA, A. P.; SNYDER, C. R.; MIGLER, K. B. Determining conformational order and crystallinity in polycaprolactone via Raman spectroscopy. **Polymer**, v. 117, p. 1–10, maio 2017.

KUMAR, A. et al. Colorimetric and Fluorescence-Based Detection of Mercuric Ion Using a Benzothiazolinic Spiropyran. **Chemosensors**, v. 7, n. 3, p. 35, 1 ago. 2019.

LI, C. et al. Light-Driven Expansion of Spiropyran Hydrogels. **Journal of the American Chemical Society**, v. 142, n. 18, p. 8447–8453, 6 maio 2020.

LI, J.; VERWEIJ, R. A.; VAN GESTEL, C. A. M. Lanthanum toxicity to five different species of soil invertebrates in relation to availability in soil. **Chemosphere**, v. 193, p. 412–420, fev. 2018.

LI, Z. et al. A New Spiropyran Hydrazone as an Unusual Colorimetric Sensor for Detection of Cu²⁺ and Cr³⁺ Based on Aggregation-Induced Enhancement Effects in Aqueous Solvent Mixtures. **ChemistrySelect**, v. 7, n. 31, 19 ago. 2022.

LIAO, Y. Design and Applications of Metastable-State Photoacids. **Accounts of Chemical Research**, v. 50, n. 8, p. 1956–1964, 15 ago. 2017.

LIN-VIEN, D. et al. A Summary of Characteristic Raman and Infrared Frequencies. Em: **The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules**. [s.l.] Elsevier, 1991. p. 477–490.

MACHADO; ALEXIS; DE SOUSA. Nanostructured and Photochromic Material for Environmental Detection of Metal Ions. **Molecules**, v. 24, n. 23, p. 4243, nov. 2019.

MARENGONI, N. G. et al. Bioacumulação de metais pesados e nutrientes no mexilhão dourado do reservatório da Usina Hidrelétrica de Itaipu Binacional. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 359–363, 2013.

MIGUEZ, F. B. et al. Electronic investigation of light-induced reversible coordination of Co(II)/spiropyran complex. **Dyes and Pigments**, v. 171, p. 107757, 2019.

MIGUEZ, F. B. **Obtenção e estudo das propriedades foto- e solvatocrômicas de complexos de metais de transição com espiropiranos**. Dissertação de Mestrado—Itajubá: Universidade Federal de Itajubá, 2019.

MIGUEZ, F. B. et al. Photo-dynamic and fluorescent zinc complex based on spiropyran ligand. **Journal of Molecular Structure**, v. 1211, p. 128105, jul. 2020.

MINKIN, V. I. Photo-, thermo-, solvato-, and electrochromic spiroheterocyclic compounds. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 5, p. 2751–2776, 2004.

MO, S. et al. Tunable Mechanoresponsive Self-Assembly of an Amide-Linked Dyad with Dual Sensitivity of Photochromism and Mechanochromism. **Advanced Functional Materials**, v. 27, n. 28, p. 1–9, 2017.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater : an evaluation. **Engineering Geology**, v. 60, 2001.

NAGGAR, Y. AL; KHALI, M. S.; GHORAB, M. A. Environmental Pollution by Heavy Metals in the Aquatic Ecosystems of Egypt. **Open Access Journal of Toxicology**, v. 3, n. 1, 20 abr. 2018.

NAMIEŚNIK, J.; RABAJCZYK, A. The speciation and physico-chemical forms of metals in surface waters and sediments. **Chemical Speciation & Bioavailability**, v. 22, n. 1, p. 1–24, 12 jan. 2010.

NEGRETE-BOLAGAY, D. et al. Persistent organic pollutants: The trade-off between potential risks and sustainable remediation methods. **Journal of Environmental Management**, v. 300, p. 113737, dez. 2021.

PANAIOTOV, I. et al. Photoinduced Dilatational Motion in Monolayers of Poly(methyl methacrylate) Having Benzospiropyran Side Groups. **Macromolecules**, v. 24, p. 4250–4254, 1991.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução À Espectroscopia**. 2nd. ed. São Paulo: CENGAGE Learning, 2015.

PERRY, A.; KOUSSEFF, C. J. Synthesis and metal binding properties of N-alkylcarboxyspiropyran. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, v. 13, p. 1542–1550, 4 ago. 2017.

RAMALHO, J. et al. Gadolinium toxicity and treatment. **Magnetic Resonance Imaging**, v. 34, n. 10, p. 1394–1398, dez. 2016.

RANI, S. et al. Valorised polypropylene waste based reversible sensor for copper ion detection in blood and water. **Environmental Research**, v. 228, p. 115928, jul. 2023.

RAYMO, F. M. et al. Digital processing with a three-state molecular switch. **Journal of Organic Chemistry**, v. 68, n. 11, p. 4158–4169, 2003.

RAYMO, F. M.; GIORDANI, S. Signal Processing at the Molecular Level. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 19, p. 4651–4652, 2001.

REIS, I. F. et al. Structural and Electronic Characterization of a Photoresponsive Lanthanum(III) Complex Incorporated into Electrospun Fibers for Phosphate Ester Catalysis. **ACS Applied Materials & Interfaces**, p. acsami.0c03571, jun. 2020.

RENEKER, D. H.; CHUN, I. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. **Nanotechnology**, v. 7, n. 3, p. 216–223, 1996.

RICHERT, R. Merocyanine-Spiropyran Photochemical Transformation in Polymers, Probing Effects of Random Matrices. **Macromolecules**, v. 21, n. 4, p. 923–929, 1988.

SCHAEFFER, D. A. et al. Optically transparent and environmentally durable superhydrophobic coating based on functionalized SiO₂ nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 26, n. 5, p. 055602, 6 fev. 2015.

SCHNURBUS, M. et al. Spiropyran Sulfonates for Photo- and pH-Responsive Air–Water Interfaces and Aqueous Foam. **Langmuir**, v. 36, n. 25, p. 6871–6879, 30 jun. 2020.

SCHRADER, B. **Infrared and Raman Spectroscopy**. 1th. ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 1995.

SHEN, Q. et al. Conformation-Induced Electrostatic Gating of the Conduction of Spiropyran-Coated Organic Thin-Film Transistors. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 10807–10812, 2009.

SHENG, Y. et al. Comprehensive theoretical study of the conversion reactions of spiropyrans: Substituent and solvent effects. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 41, p. 16233–16243, 2004.

SHI, Z. et al. Long-lived photoacid based upon a photochromic reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 37, p. 14699–14703, 2011.

SIMÕES, M. C. R. et al. The potential of electrospun poly(methyl methacrylate)/polycaprolactone core–sheath fibers for drug delivery applications. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 7, p. 5712–5725, 19 abr. 2019.

SKOUSEN, J. et al. Review of Passive Systems for Acid Mine Drainage Treatment. **Mine Water and the Environment**, v. 36, n. 1, p. 133–153, 27 mar. 2017.

SRINIVASAN, G.; RENEKER, D. H. Structure and morphology of small diameter electrospun aramid fibers. **Polymer International**, v. 36, n. 2, p. 195–201, 1995.

STOCKDALE, A. et al. Toxicity of proton–metal mixtures in the field: Linking stream macroinvertebrate species diversity to chemical speciation and bioavailability. **Aquatic Toxicology**, v. 100, n. 1, p. 112–119, out. 2010.

STUART, M. A. C. et al. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials. **Nature Materials**, v. 9, n. 2, p. 101–113, 22 fev. 2010.

SUCH, G. et al. Factors Influencing Photochromism of Spiro-Compounds Within Polymeric Matrices. **Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews**, v. 43, n. 4, p. 547–579, 2003.

SUN, S. et al. Effects of air pollution control devices on volatile organic compounds reduction in coal-fired power plants. **Science of The Total Environment**, v. 782, p. 146828, ago. 2021.

TCHOUNWOU, P. B. et al. Heavy Metal Toxicity and the Environment. Em: **Molecular, Clinical and Environmental Toxicology**. [s.l.] Springer, 2012. p. 133–164.

TELGSMANN, L.; SPERLING, M.; KARST, U. Determination of gadolinium-based MRI contrast agents in biological and environmental samples: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 764, p. 1–16, fev. 2013.

TESSIER, A.; TURNER, D. R. **Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems**. [s.l.] Wiley, 1996.

THISANI, S. K.; KALLON, D. V. VON; BYRNE, P. Review of Remediation Solutions for Acid Mine Drainage Using the Modified Hill Framework. **Sustainability**, v. 13, n. 15, p. 8118, 21 jul. 2021.

TIPPING, E. **Cation Binding by Humic Substances**. [s.l.] Cambridge University Press, 2002.

TREVINO, K. M. et al. Highly Sensitive and Selective Spiropyran-Based Sensor for Copper(II) Quantification. **ACS Omega**, v. 6, n. 16, p. 10776–10789, 27 abr. 2021.

USMAN, K.; AL-GHOUTI, M. A.; ABU-DIEYEH, M. H. The assessment of cadmium, chromium, copper, and nickel tolerance and bioaccumulation by shrub plant *Tetraena qataranse*. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 5658, 4 dez. 2019.

VÉLEZ-PÉREZ, L. S. et al. Industrial acid mine drainage and municipal wastewater co-treatment by dual-chamber microbial fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 26, p. 13757–13766, maio 2020.

WANG, L. et al. Selective sensing Ca^{2+} with a spiropyran-based fluorometric probe. **Luminescence**, v. 34, n. 7, p. 707–714, 11 nov. 2019.

WEI, M. et al. Stimuli-responsive polymers and their applications. **Polymer Chemistry**, v. 8, n. 1, p. 127–143, 2017.

WIMBERGER, L.; ANDRÉASSON, J.; BEVES, J. E. Basic-to-acidic reversible pH switching with a merocyanine photoacid. **Chemical Communications**, v. 58, n. 37, p. 5610–5613, 2022.

WOJTYK, J. T. C. et al. Elucidating the mechanisms of acidochromic spiropyran-merocyanine interconversion. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 13, p. 2511–2516, 2007.

WORLD HEALTH ORGANIZATION, W. **Guidelines for Drinking-water Quality**. Fourth ed. Geneva: World Health Organization, 2017.

WU, Y. et al. Optically switchable organic hollow nanocapsules. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 343, n. 1, p. 155–161, mar. 2010.

XU, R. Methods to resolve mobility from electrophoretic laser light scattering measurement. **Langmuir**, v. 9, n. 11, p. 2955–2962, 1 nov. 1993.

ZHANG, L. et al. One-Pot Synthesis of Spiropyrans. **Asian Journal of Organic Chemistry**, v. 8, n. 10, p. 1866–1869, 5 out. 2019.

ZHANG, W. et al. Experimental and Modeling of Conductivity for Electrolyte Solution Systems. **ACS Omega**, v. 5, n. 35, p. 22465–22474, 8 set. 2020.

ZHAO, H. et al. A new multi-functional fluorescent mercuric ion sensor based on diarylethene with triazole-linked rhodamine B unit. **Tetrahedron**, v. 76, n. 33, p. 131393, ago. 2020.

ZHOU, Q. et al. Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017. **Global Ecology and Conservation**, v. 22, p. e00925, jun. 2020.

ZHU, H. et al. A Robust Absorbent Material Based on Light-Responsive Superhydrophobic Melamine Sponge for Oil Recovery. **Advanced Materials Interfaces**, v. 3, n. 5, p. 1500683, mar. 2016.

ZHU, M. Q. et al. Spiropyran-based photochromic polymer nanoparticles with optically switchable luminescence. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 13, p. 4303–4309, 2006.