Emprego do corante de Reichardt protonado como sensor cromogênico para a detecção seletiva de ânions em solução

Dalci Clair Reis (PG), Vanderlei Gageiro Machado (PQ) e Clodoaldo Machado (PQ)* clodo@furb.br

Departamento de Química, Universidade Regional de Blumenau, FURB, CP 1507, Blumenau, SC, 89010-971

Palavras Chave: *solvatocromismo, sensores cromogênicos, seletividade.*

Introdução

Os ânions desempenham um papel fundamental em uma larga variedade de processos químicos e biológicos.[1,2] Assim, torna-se importante o desenvolvimento de sensores cromogênicos para a detecção visual e quantitativa daquelas espécies químicas.[1] Corantes solvatocrômicos, como o de Reichardt (CR), são espécies químicas cujos espectros de UV/vis apresentam grande sensibilidade para variações na polaridade do meio.[2] Embora estes corantes tenham sido usados como unidades cromogênicas para a detecção de cátions,[2] eles não são hábeis para a detecção de ânions. Hong[3] demonstrou que estruturas baseadas em azofenóis podem ser empregadas como sensores cromogênicos para ânions. Assim, neste trabalho, investigou-se a possibilidade de empregar o CR em sua forma protonada como um sensor cromogênico aniônico. A proposta é fundamentada no fato da seletividade do corante protonado (CRH) por um ânion estar ligada à capacidade do ânion para formar complexos por meio de ligações de hidrogênio, conforme mostrado na figura 1, aproximando da estrutura do corante na forma desprotonada e gerando assim uma solução colorida.

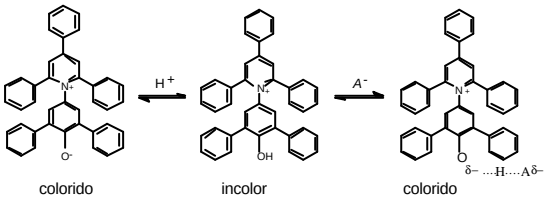

Fig. 1: Montagem de um sensor cromogênico aniônico baseado no CR protonado.

Resultados e Discussão

Os experimentos foram conduzidos preparando-se uma solução de CR ($1{,}0\times10^{-4}$ mol.dm^{-3}) em clorofórmio (λ_{max}=727,8 nm). Esta solução foi protonada borbulhando-se CO_2, gerando assim uma solução incolor. A seguir, adicionaram-se à solução de CRH, presente em uma cubeta de quartzo vedada, concentrações crescentes de F^-, Cl^-, Br^-, I^-, HSO_4^- e $H_2PO_4^-$ de tetrabutilamônio. A cada adição, o espectro de UV/vis da solução era registrado e a absorbância a 727,8 nm era anotada. Os estudos demonstraram que apenas para os ânions F^- e $H_2PO_4^-$ a solução voltava a apresentar coloração acentuada. Na figura 2, pode-se observar a detecção seletiva visual do ânion F^- em relação aos demais haletos.

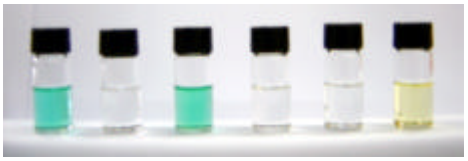

Fig. 2: Coloração das soluções (da esquerda para a direita): CR, CRH, CRH + F^-, CRH + Cl^-, CRH + Br^- e CRH + I^-.

Partindo-se do registro das absorbâncias nos máximos de comprimento de onda correspondentes ao corante desprotonado e ao corante associado ao ânion, foi possível determinar as constantes de associação através da equação de Benesi-Hildebrand: $b/\Delta Abs = 1/[CR].K_{11}.\Delta e_{11}[A^-]+1/[CR]\Delta e_{11}$. Um gráfico de 1/Abs versus 1/[ânion] resultou em uma constante K_{11}=177,4 dm^3.mol^{-1} (r^2=0,998) para o complexo CR:F^- e de K_{11}=986,1 dm^3.mol^{-1} (r^2=0,996) para o complexo CR:$H_2PO_4^-$. Deve-se salientar que os dados encontram-se em consonância com o que se observa quando a duas soluções do CRH são adicionadas concentrações iguais de F e $H_2PO_4^-$: a absorbância a 727,8 nm é maior para o íon di-hidrogenofosfato.

Conclusões

O corante solvatocrômico (CR) se mostrou eficiente como sensor cromogênico para a detecção seletiva dos ânions F^- e $H_2PO_4^-$. Além disto, o método apresentou grande sensibilidade, uma vez que concentrações mínimas do ânion foram suficientes para gerar uma coloração perceptível a olho nu.

Agradecimentos

À FURB e ao CNPq.

[1] Martínez-Máñez, R.; Sancenón, F. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4419-4476.

[2]Machado, V.G.; Machado,C.; Nascimento, M. G. e Rezende, M.C. *Quím. Nova* **1996**, *19*, 523-528.
[3]Lee, K. H.; Lee,H.; Lee, D. H. and Hong, J. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5447-5449.