Desenvolvimento de um sensor colorimétrico para fenol utilizando *b*-ciclodextrinas como unidades receptoras

Jaqueline Nicolini (PG), Clodoaldo Machado (PQ), Vanderlei Gageiro Machado* (PQ) gageiro@furb.br

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

Palavras Chave: *inclusão, fenol, ciclodextrinas, sensor colorimétrico.*

Introdução

As ciclodextrinas (CDs) formam complexos com uma grande variedade de compostos[1]. As CDs possuem capacidade em formar complexos de associação com corantes solvatocrômicos como a merocianina de Brooker (MB).[2] Este trabalho tem como ponto de partida a idéia do desenvolvimento de um sensor colorimétrico, baseado na interação de um corante solvatocrômico com uma *b*-CD, envolvendo a substituição da MB inclusa na CD por uma molécula que apresenta maior afinidade com os sítios lipofílicos do receptor. Assim, foi estudada a interação do fenol com complexos de CDs com a MB e os dados obtidos foram usados na determinação das constantes de inclusão.

$$b\text{-CD} + \text{MB} \leftrightarrows \underset{\text{(MB inclusa)}}{b\text{-CD:MB}} \overset{\text{fenol}}{\leftrightarrows} \beta\text{-CD:fenol} + \underset{\text{(MB livre)}}{\text{MB}}$$

Figura 1. Uso da interação CD:MB para montar um sensor colorimétrico para fenol.

Resultados e Discussão

Foram realizados estudos em solução tampão pH 10,55 e em solução aquosa não tamponada, misturando-se a CD (*b*-CD e metil–*b*-CD) com a MB, conforme esquematizado na **Figura 1** A seguir, a solução preparada foi transferida para uma cubeta de quartzo e termostatizada a 25°C em um espectrofotômetro de UV-Vis (Varian Cary Bio 50), com adições crescentes de fenol. A concentração da *b*-CD foi de 7×10^{-3} mol.dm^{-3} e da metil-*b*-CD 3×10^{-2} mol.dm^{-3} e da MB $1{,}00\times10^{-5}$ mol.dm^{-3}. As soluções de fenol foram preparadas em solução contendo o complexo MB:CD, para evitar efeito de diluição. As concentrações de fenol utilizado em *b*-CD foi de 0,50 mol.dm^{-3} e em metil-*b*-CD de 0,25 mol.dm^{-3}. Os valores obtidos das constantes de associação do fenol com as CDs em meio tamponado foram bastante baixos **(Tabela 1)**. Assim, foram realizados testes em meio não tamponado (pH 10,0 com adição de hidróxido) a fim de se verificar possíveis aumentos nas constantes de associação fenol:CD por uma provável maior facilidade de troca da MB pelo fenol no sítio receptor da CD. Isto de fato ocorreu **(Tabela 1)** e, surpreendentemente, a adição de fenol descoloriu a solução contendo o complexo MB:CD que inicialmente era alaranjada **(Figura 2)**. Experimentos efetuados demonstraram que o CO_2 presente no ar ao entrar em contato com o meio não protonado forma ácido carbônico, o qual é o responsável pela protonação da MB à medida que ela vai sendo trocada pelo fenol no sítio lipofílico da CD. Foi observado deslocamento hipsocrômico e presença de ponto isosbéstico em todos os testes realizados. A **Tabela 1** compara os valores das constantes de associação obtidos em meio tamponado e não tamponado, e a **Figura 2** ilustra os resultados deste trabalho.

Tabela 1. Constantes de associação para os complexos de inclusão de fenol em *b*-CDs a 25°C em solução aquosa

CD	fenol		
	K_{11}[a] (dm^{3}mol^{-1})	χ^2	K_{11}[b] (dm^{3}mol^{-1})
b–CD[c]	$(3{,}53\pm0{,}52)\times10^3$	$2{,}00\times10^{-4}$	$2{,}51\times10^3$
b–CD[d]	$9{,}00\ (\pm 8{,}00)\times10^{-2}$	$6{,}06\times10^{-6}$	$2{,}51\times10^3$
metil-*b*–CD[c]	$(2{,}32\pm0{,}38)\times10^3$	$8{,}00\times10^{-8}$	-
metil-*b*–CD[d]	$1{,}41 \pm 0{,}16$	$9{,}58\times10^{-7}$	-

[a] Calculado a partir da Ref. 3 . [b] Rekharsky (1998). [c] Tampão (pH=10,55, I=0,216 mol.dm^3). [d] pH 10,00, meio não tamponado.

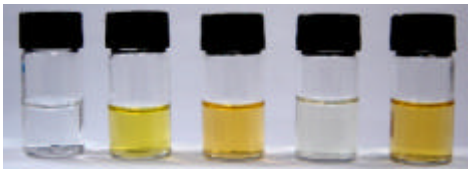

Figura 2. Soluções aquosas apresentando da esquerda para a direita: tampão (pH 10,55; I=0,216mol.dm^{-3}; tampão com MB (1×10^{-5} mol dm^{-3}); tampão com MB e Me-*b*-CD (igual coloração para MB em meio não tamponado com Me-*b*-CD); MB em meio não tamponado com Me-*b*-CD e fenol adicionado; MB+ solução tampão+ Me-*b*-CD+fenol.

Conclusões

Os experimentos com fenol demonstraram que os efeitos mais importantes ocorreram em meio não tamponado. Também se verificou que com a força iônica elevada pela presença do sistema tampão ficou muito dificultada a substituição da merocianina pelo fenol na cavidade da CD, o que foi traduzido por valores baixos de constantes de associação.

Agradecimentos

CAPES, FURB e CNPq.

[1] Szaniszló, N.; Fenyvesi, É.; Balla, J.; *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem*. **2005**, *53*, 241.
[2] Venturini, C.G.; Andreaus, J.; Machado, V.G.; Machado, C.; *Org. Biomol. Chem*. **2005**, *3*, 1751-1756.
[3] Connors, K.A. *Binding Constants*, Wiley-Interscience, New York, **1987**, cap. 4.