

4-(2,4-Dinitrobenzilidenoaminofenol) como um quimiossensor cromogênico para a detecção de cianeto em solução

Camila A. Korb¹ (IC), Eliane Torri¹ (PG) e Vanderlei Gageiro Machado² (PQ)* vander@qmc.ufsc.br

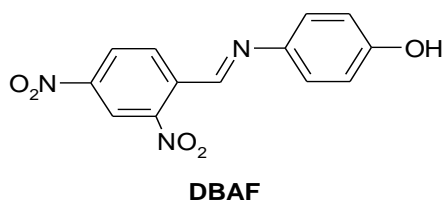
¹Departamento de Química, Universidade Regional de Blumenau, FURB, Blumenau, SC, 89012-900

²Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, SC, 88040-900

Palavras Chave: quimiossensores cromogênicos, cianeto, detecção visual.

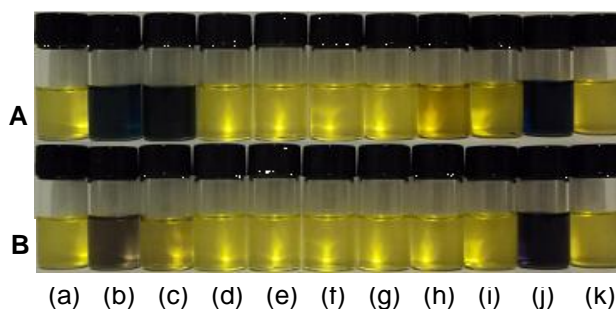
Introdução

A utilização de compostos como o 4-(2,4-dinitrobenzilidenoaminofenol), **DBAF**, na montagem de quimiossensores cromogênicos para ânions vem sendo extensivamente estudada. Esses quimiossensores utilizam mecanismo do tipo ácido-base para a detecção visual e quantitativa dos analitos.^{1,2} O composto em sua forma protonada não é colorido em solução, mas se a ela um ânion suficientemente básico é adicionado o próton ácido é removido e a forma básica do corante torna colorida a solução. Devido ao fato do **DBAF** apresentar grupamentos com características doadoras e aceitadoras de elétrons é possível realizar estudos para a detecção de espécies aniônicas em solução. Neste trabalho, investigou-se o uso do **DBAF** em acetonitrila (MeCN) e em mistura MeCN-água como um quimiossensor cromogênico aniônico.



Resultados e Discussão

O corante foi obtido com rendimento de 50%, agitando-se 2,4-dinitrobenzaldeído na presença de 4-aminofenol por 2 horas, usando-se metanol como solvente. O composto é inédito, tendo sido caracterizado através de espectros de IV e de RMN de ¹H, apresentando ponto de fusão em 160,8-161,3°C. Após a obtenção do composto, a sua solução foi testada em MeCN, mediante uma seqüência de ânions (OH⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻, H₂PO₄⁻, CN⁻, e HSO₄⁻). Conforme pode ser observado através da **Figura 1A**, os ânions F⁻ e CN⁻ desprotonaram o composto, resultando em uma mudança de coloração de amarela para azul intensa. Visando obter a seletividade do sistema para a detecção de CN⁻, foram realizados novos estudos alterando a polaridade do meio. Conforme pode ser observado na **Figura 1B**, através da adição de 2,5% de água ao meio foi possível obter a seletividade para o CN⁻.



(a) (b) (c) (d) (e) (f) (g) (h) (i) (j) (k)
Figura 1. (A) Soluções de a) **DBAF** b) na forma desprotonada e na presença de c) F⁻; d) Cl⁻; e) Br⁻, f) I⁻; g) NO₃⁻; h) CH₃COO⁻; i) H₂PO₄⁻; j) CN⁻; e k) HSO₄⁻ em MeCN e (B) MeCN com 2,5% (v/v) de água. [ânions]=1,5×10⁻⁴ mol dm⁻³ e de [**DBAF**]=1,5×10⁻⁴ mol dm⁻³.

A razão para a seletividade do cianeto se explica no fato de que a energia livre de hidratação do F⁻ (-465 kJ mol⁻¹) é elevada em comparação ao cianeto (-295 kJ mol⁻¹). Assim, a adição de água ao sistema leva a uma forte solvatação preferencial do ânion pela água, fazendo com que as espécies tenham diminuída sua capacidade para agir como base. Como o cianeto é menos hidratado com adição de água ele age mais facilmente como base, promovendo a abstração do próton do composto protonado. Através de ajustes matemáticos² foi possível a obtenção das constantes de ligação envolvidas na interação do **DBAF** com CN⁻, sendo em MeCN $K_{11}=1,17(\pm 0,01)\times 10^{10}$ dm³ mol⁻¹, enquanto em MeCN com 2,5% de água $K_{11}=2,38(\pm 0,42)\times 10^4$ dm³ mol⁻¹ e $K_{12}=3,73(\pm 0,16)\times 10^3$ dm⁶ mol⁻².

Conclusões

O **DBAF** mostrou ser eficiente na detecção de cianeto, sendo altamente seletivo com a adição ao meio de uma pequena quantidade de água e sensível em uma baixa concentração do ânion. É ainda possível sua detecção em meio contendo água, o que representa uma facilidade para a detecção deste ânion em meio aquoso.

Agradecimentos

À FURB, à UFSC, à Secretaria de Educação do Estado de SC e ao CNPq.

¹Zimmermann-Dimer, L.M.; Machado, V.G. *Quím. Nova* **2008**, *31*, 2134-2146.

²Zimmermann-Dimer, L.M.; Machado, V.G. *Dyes Pigments* **2009**, *82*, 187-195.