

SENSORIAMENTO DE METAIS PESADOS EM SOLUÇÃO A PARTIR DE PROPRIEDADES SOLVATOCRÔMICAS DE ESPIROPIRANOS

Nathália Elisa N. Mendonça¹ (IC), Frederico B. de Sousa (PQ)¹

¹LSPS – Laboratório de Sistemas Poliméricos e Supramoleculares, UNIFEI – Universidade Federal de Itajubá

Palavras-chave: Espiropiranos. Metais pesados. Sensores. Solvatocromismo.

Introdução

A integração de sensores no cotidiano contemporâneo é fundamental para a coleta e processamento de informações do ambiente físico, permitindo diversas aplicações práticas. O sensoriamento de metais pesados, em particular, é crucial para a proteção ambiental e a saúde pública, uma vez que metais como chumbo, mercúrio e cádmio, provenientes de atividades humanas como mineração e descarte de resíduos, podem ser altamente tóxicos (JAISHANKAR; TSETEN; ANBALAGAN; MATHEW *et al.*, 2014).

Este estudo explora o uso de espiropiranos, compostos orgânicos com propriedades solvatocrômicas (AMIN ABDOLLAHI, 2017), como sensores para a detecção de metais pesados em soluções aquosas (FELICIO; VIEIRA; LULA; DINIZ *et al.*, 2024). O solvatocromismo refere-se à alteração nas propriedades ópticas de uma molécula em resposta às características do solvente, o que pode ser utilizado para identificar a presença de metais. (REICHARDT, 1994) Assim, a pesquisa busca desenvolver um método eficiente para detectar em solução íons dos metais como chumbo (Pb^{2+}), mercúrio (Hg^{2+}) e cádmio (Cd^{2+}), correlacionando as mudanças nas propriedades eletrônicas dos derivados de espiropiranos com a presença desses elementos.

Os objetivos principais incluem: explicar como as propriedades solvatocrômicas são influenciadas pela presença de diferentes solventes e metais, avaliar a sensibilidade e especificidade desses compostos e verificar sua aplicabilidade na detecção de metais pesados em soluções. Além disso, são exploradas as interações intermoleculares entre espiropiranos e solventes, que podem ser de natureza eletrostática ou química, evidenciando sua versatilidade em diferentes contextos ambientais.

Metodologia

• Síntese dos derivados

Foram investigados três espiropiranos: $SPOCH_3$, $SPCOOH$ e $SPOCH_3M$ e esses derivados foram obtidos

de acordo com a metodologia descrita na literatura (MIGUEZ; TRIGUEIRO; LULA; MORAES *et al.*, 2024).

• Reversibilidade à radiação incidente (*On-Off*)

Os testes "*On-Off*" foram realizados com os três espiropiranos em 15 solventes diferentes, incluindo metanol ($MeOH$), etanol ($EtOH$), dimetilsulfóxido ($DMSO$), acetonitrila ($MeCN$), diclorometano (CH_2Cl_2) e outros. A metodologia envolveu a preparação de uma solução base de 1 mg de espiropirano em 5 mL de solvente, seguida de diluição para análise. A análise "*On*" foi realizada com exposição à radiação ultravioleta (UV) e, em seguida, a amostra foi submetida à luz visível para a análise "*Off*", utilizando um espectrofotômetro UV-Vis.

• Coordenação com metais

Os espiropiranos foram coordenados com metais pesados, utilizando como sal de partida os nitratos dos metais Pb, Cd e Hg, na proporção de 2:1, com a finalidade de detectar deslocamentos no espectro de absorção após a interação com os metais. As soluções metálicas foram preparadas nos solventes utilizados previamente, com concentrações de aproximadamente 1,20 mmol/L para Pb, 1,30 mmol/L para Cd e 1,20 mmol/L para Hg. Para o mercúrio, o resultado inicial com o espiropirano $SPOCH_3$ foi satisfatório, portanto, não foram realizados testes com os outros espiropiranos para este metal. Além disso, Hg não foi testado em metanol e etanol devido a interferências dos solventes.

• Coordenação em água

A partir dos testes anteriores, o espiropirano $SPOCH_3$ foi selecionado para novas análises, agora em meio aquoso. As soluções dos íons metálicos de Pb, Cd e Hg foram mantidas nas mesmas concentrações e, após a adição dos metais, os espectros de absorção foram registrados.

• Titulações UV

As titulações UV foram realizadas com as soluções metálicas diluídas em água (5x), com concentrações

aproximadas de $3,14 \times 10^{-4}$ mol/L para Pb, $2,07 \times 10^{-4}$ mol/L para Cd e $2,80 \times 10^{-4}$ mol/L para Hg. A titulação ocorreu em etapas, com adições sucessivas de 10 μ L da solução metálica, até um volume total de 100 μ L.

Resultados e discussão

• Síntese dos derivados

Os derivados de espiropiranos foram caracterizados, em especial por espectroscopia de radiação na região do infravermelho e as bandas características da estrutura estão de acordo com aquelas reportadas na literatura (MIGUEZ; TRIGUEIRO; LULA; MORAES *et al.*, 2024).

• Reversibilidade à radiação incidente (On-Off)

Nas Figuras 1 e 2 são apresentadas a influência da radiação visível e ultravioleta para o derivado de espiropirano SPOCH₃ em DMF, MeCN e Ace. Para o SPOCH₃, nos solventes acetona (Ace), clorofórmio (CHCl₃), diclorometano (CH₂Cl₂), dimetilformamida (DMF), éter, MeCN, 2-butanona (MEK), octanol (1-OctOH) e tetraidrofurano (THF), a forma fechada espiropirano (SP) mostrou-se mais estável. No álcool isopropílico (IPA), a forma aberta merocianina foi a mais estável. Para o espiropirano SPCOOH, a forma SP foi mais estável em todos os solventes analisados, provavelmente devido à ausência de interações significativas solvente-soluto (AMIN ABDOLLAHI, 2017). O SPOCH₃M apresentou maior estabilidade da forma SP em solventes como Ace, CH₂Cl₂, DMF, éter, EtOH, IPA, MeCN e THF, enquanto a forma merocianina predominou nos demais solventes.

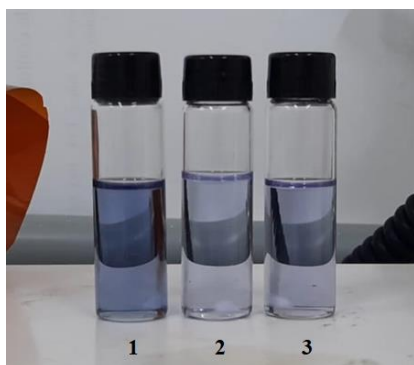


Figura 1– Derivado SPOCH₃ sob radiação visível (Off) para os solventes: 1- DMF, 2- MeCN e 3- Ace. **Fonte:** Própria

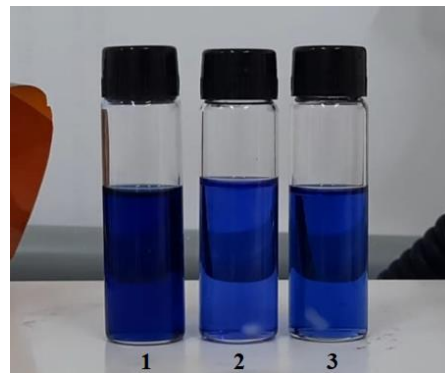


Figura 2– Derivado SPOCH₃ sob radiação UV (On) para os solventes: 1- DMF, 2- MeCN e 3- Ace. **Fonte:** Própria

• Complexos de coordenação

Embora ainda não haja uma definição precisa da estrutura dos complexos de coordenação formados entre os espiropiranos e metais, espectros UV-Vis foram gerados para identificar deslocamentos significativos nos solventes utilizados. Foram considerados deslocamentos espectrais de, no mínimo, 30 nm para indicar alterações nas interações entre espiropiranos e metais.

No caso de SPOCH₃, deslocamentos para as bandas na região do visível (relacionadas às estruturas da merocianina) mais significativos foram detectados, permitindo a seleção de solventes adequados para a identificação dos metais, com variação de cor perceptível em derivados de SPOCH₃ quando os íons metálicos são adicionados, de acordo com a Figura 3:

- **Chumbo (Pb²⁺):** DMF
- **Cádmio (Cd²⁺):** Acetona, MeCN e 1-Propanol
- **Mercúrio (Hg²⁺):** Acetona

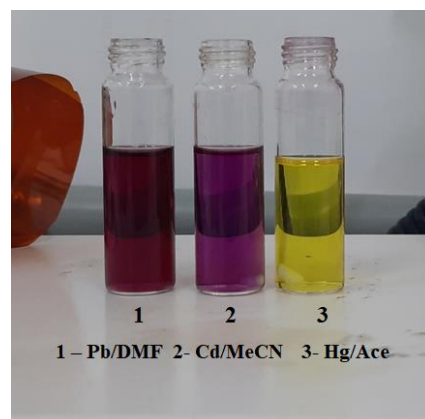


Figura 3 – Complexo espiropirano SPOCH₃/metal. **Fonte:** Própria

Para os espiropiranos SPCOOH e SPOCH₃M, não foram observados deslocamentos espectrais relevantes para a identificação dos metais, referentes às bandas do isômero merocianina.

- **Metais em soluções aquosas**

SPOCH₃ foi testado com os metais em solução aquosa, simulando condições reais de aplicação, como a detecção de metais pesados em ambientes aquáticos. Foram observados deslocamentos significativos nos espectros de cádmio e chumbo, sugerindo a possibilidade de detecção desses metais em água. Contudo, os resultados para o mercúrio foram inconsistentes, possivelmente devido à concentração da solução, o que exigiu novas diluições para melhorar a solvatação e coordenação com o espiropirano.

- **Titulações UV**

A titulação UV foi realizada com soluções metálicas diluídas, utilizando concentrações de $3,14 \times 10^{-4}$ mol/L para Pb²⁺, $2,07 \times 10^{-4}$ mol/L para Cd²⁺ e $2,80 \times 10^{-4}$ mol/L para Hg²⁺. O procedimento consistiu em adições de 10 µL da solução metálica até atingir um volume total de 100 µL. Após a titulação, as concentrações finais foram ajustadas para cada metal.

No caso do mercúrio, foi necessária uma terceira diluição, atingindo uma concentração de $1,12 \times 10^{-5}$ mol/L. Após essa diluição, o espectro mostrou deslocamentos claros a cada adição. A concentração final de mercúrio foi calculada em 1,02 µmol/L, demonstrando que o método empregado tem alta sensibilidade para a detecção de pequenas concentrações de mercúrio, o que é vantajoso para aplicações que requerem alta precisão.

Para garantir a confiabilidade dos resultados, as análises foram replicadas em triplicata, demonstrando o mesmo perfil de espectros.

Conclusões

A análise das propriedades solvatocrômicas dos espiropiranos mostrou que a polaridade dos solventes tem um impacto significativo na detecção de metais pesados. Solventes polares facilitaram uma melhor solvatação dos complexos metálicos e dos espiropiranos, resultando em interações mais eficazes e deslocamentos espectrais claros. Por outro lado, solventes menos polares se mostraram inadequados devido à baixa polaridade e alta

volatilidade, comprometendo a solvatação e estabilidade dos complexos.

Os espiropiranos demonstraram alta sensibilidade e especificidade na detecção de metais pesados, especialmente o SPOCH₃, que foi capaz de detectar mercúrio em concentrações muito baixas (1,02 µmol/L). A detecção de chumbo, cádmio e mercúrio variou em sensibilidade conforme o solvente utilizado, destacando a importância da escolha adequada do meio para a eficácia do método.

Em conclusão, os espiropiranos apresentam grande potencial como sensores para a detecção de metais pesados, com a otimização das condições experimentais sendo essencial para maximizar a precisão e sensibilidade. Esses compostos oferecem uma ferramenta promissora para aplicações em áreas como monitoramento ambiental e saúde pública.

Agradecimentos

Este estudo foi conduzido com o suporte do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC). A autora expressa sua gratidão às agências financiadoras CNPq, FAPEMIG, assim como ao Laboratório de Sistemas Poliméricos e Supramoleculares (LSPS) da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) pela disponibilidade de infraestrutura. Agradeço também ao pesquisador Dr. Flávio B. Miguez pelo suporte nas análises e interpretação dos dados.

Referências

AMIN ABDOLLAHI, Z. A., ALI REZA MAHDAVIAN. Facile and fast photosensing of polarity by stimuli-responsive materials based on spiropyran for reusable sensors: a physico-chemical study on the interactions. **Journal of Materials Chemistry C**, 2017.

FELICIO, L. G. B.; VIEIRA, B. B. M.; LULA, I. S.; DINIZ, R. *et al.* Water soluble spiropyran for Hg²⁺ sensing in water. **Journal of Molecular Structure**, 1298, p. 136963, 2024/02/15/ 2024.

JAISHANKAR, M.; TSETEN, T.; ANBALAGAN, N.; MATHEW, B. B. *et al.* Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. **Interdiscip Toxicol**, 7, n. 2, p. 60-72, Jun 2014.

MIGUEZ, F. B.; TRIGUEIRO, J. P. C.; LULA, I.; MORAES, E. S. *et al.* Photochromic sensing of La³⁺ and Lu³⁺ ions using poly(caprolactone) fibers doped with spiropyran dyes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 452, p. 115568, 2024/07/01/ 2024.

REICHARDT, C. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. **Chemical Reviews**, 94, n. 8, p. 2319-2358, 1994/12/01 1994.