

OBTENÇÃO DE DERIVADO SOLÚVEL DE ESPIROPIRANO PARA SENSORIAMENTO DE METAL PESADO

Lucas G. B. Felício (IC)¹, Bianca B. M. Vieira (PG)¹, Ivana Lula (PQ)², Flávio B. Miguez (PQ)¹, Frederico B. de Sousa (PQ)¹

¹Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI).

²Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Palavras-chave: Competição. Merocianina. Metais pesados. Sensoriamento.

Introdução

O advento industrial foi um marco para o processo de globalização. Os avanços notáveis foram nos setores de instalações de metalurgia, operações de mineração, indústrias de fertilizantes, curtumes, baterias, indústrias de papel e pesticidas [1]. Uma das consequências comuns para o processo, está associada à poluição do meio ambiente pelas águas residuais de metais pesados [1].

Os metais pesados são tóxicos, cancerígenos e não degradáveis, gerando bioacumulação [1]. Dentre os metais pesados presentes em águas residuais, os de maior preocupação são: zinco, cobre, níquel, mercúrio, cádmio, chumbo e cromo [1]. Para a detecção de íons, técnicas analíticas que envolvem sensores colorimétricos são comumente empregadas, devido à simplicidade, ao baixo custo na análise e à capacidade de mudar de cor em presença de íons metálicos.

Dentre os sensores colorimétricos, destaca-se a classe fotocromica denominada espiropirano, moléculas que apresentam propriedades físico-químicas que variam de acordo com o estímulo aplicado. Sendo assim, as alterações de temperatura (termocromismo), solvente (solvatocromismo), pH (acidocromismo), íon (ionocromismo) e tensão mecânica (mecanocromismo) induzem a abertura do anel do espiropirano com a clivagem da ligação C-O, conferindo às moléculas as estruturas isoméricas: espiropirano (SP) com o anel fechado e merocianina (MC) após a abertura do anel [2], como representado na Figura 1. A partir da abertura do anel, os espiropiranos possuem alterações de planaridade, acidez, reatividade, polaridade, momento dipolo e de sua estrutura eletrônica [2]. Ao aplicar estresse mecânico em materiais incorporados com espiropirano, o comportamento esperado é o de aliviar a tensão do anel com sua abertura, em que a forma incolor (SP) apresenta a forma colorida (MC).

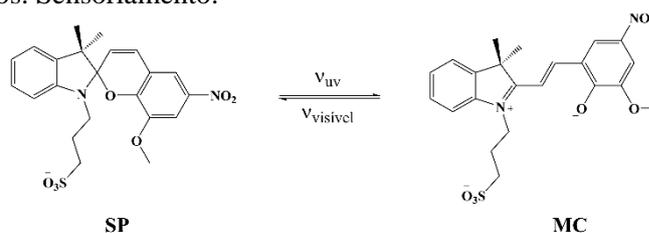


Figura 1: Equilíbrio entre os isômeros espiropirano (SP) e merocianina (MC) do SPSO.

Uma abordagem comum para promover a estabilização da merocianina é por meio da quelação por íons metálicos [3], já que o oxigênio, com carga negativa, do isômero MC é capaz de se ligar a cátions metálicos, um processo reversível e controlado opticamente.

Este trabalho tem como objetivo sintetizar o derivado espiropirano solúvel em água, aqui retratado como SPSO, caracterizá-lo pelas técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear, caracterizar os isômeros, em solução, utilizando espectroscopia de absorção na região do UV-visível, e analisar sua interação com íons metálicos, para o sensoriamento de metais pesados em solução aquosa. Além disso, a grande importância no estudo do sensoriamento de metais pesados em água, principalmente sem a utilização de solventes orgânicos e de equipamentos sofisticados, como é o caso do SPSO, está relacionada à identificação dos poluentes em água, ciente de seus impactos negativos na saúde e no meio ambiente, a fim de desenvolver alternativas mais sustentáveis e econômicas.

Metodologia

A síntese do derivado SPSO foi realizada previamente, partindo da adição da 2,3,3-trimetilindolenina (0,90 g, 5,66 mmol) a 1,3-propanosulfona (0,70 g, 5,73 mmol). A solução resultante foi agitada a 90 °C por 4 horas sob atmosfera de N₂. O produto é um sólido roxo, o qual foi filtrado e

lavado com éter dietílico frio (1,33 g, rendimento de 88 %). O 2,3,3-trimetil-1-(3-sulfonatopropil)-3H-indólio (1,33 g, 4,97 mmol) e 3-metoxi-5-nitrosalicilaldeído (1,00 g, 5,07 mmol) foram adicionados ao etanol anidro (5 mL). A solução foi mantida sob refluxo por 16 horas. O sólido laranja foi obtido por filtração (1,23 g, rendimento de 57 %). A Figura 2 apresenta a reação de síntese do SPSO.

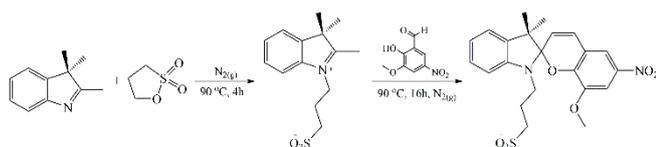


Figura 2: Síntese do SPSO.

A caracterização estrutural foi realizada por análise espectroscópica na região do infravermelho (FTIR-ATR), o espectro foi registrado utilizando um instrumento Perkin Elmer Spectrum 100 equipado com um módulo ATR de cristal de diamante (faixa de comprimento de onda de 650 a 4000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras). Os experimentos de RMN foram realizados usando um espectrômetro Bruker ASCEND600-NEO em uma frequência de ressonância de 600 MHz para SPSO na temperatura de 27 °C e em um tubo de quartzo de 5 mm. SPSO foi dissolvido em DMSO- d_6 como solvente, e experimentos homonucleares e heteronucleares conduzidos para atribuir os deslocamentos químicos da molécula.

Além disso, SPSO foi dissolvido em água Milli-Q® (0,15 mmol.L^{-1}) e as soluções foram acidificadas utilizando HCl (1,0 mol.L^{-1}) para pH 2. Alíquotas da solução de NaOH (1,0 mol.L^{-1}) foram adicionadas à solução e a titulação ocorreu até pH 11,5.

Todos os espectros de absorção UV-vis foram obtidos a 20 ± 1 °C, os espectros foram medidos na faixa UV-visível (de 200 a 800 nm) utilizando um espectrofotômetro Varian Cary 50 Scan e cubetas de quartzo com caminho óptico de 10 mm e 5,0 mL. As soluções aquosas de SPSO ($7,5 \times 10^{-2}$ mmol.L^{-1}) nas faixas de pH 2, 7 e 11, foram preparadas com a adição de HCl e NaOH em solução aquosa 1,0 mol.L^{-1} e seus espectros UV-visível obtidos.

A interação de íons ao SPSO foi estudada utilizando soluções aquosas de (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+}), e os íons (0,15 mol.L^{-1}) foram titulados em solução aquosa de SPSO ($7,5 \times 10^{-2}$ mmol.L^{-1}). Foram realizadas sucessivas adições de 10,0 μL de cada íon ao SPSO (2,0 mL) e os espectros foram adquiridos. A concentração dos íons variou no intervalo

de 0,75 a 10,5 mmol.L^{-1} .

Além dessas titulações, foi verificada a afinidade competitiva entre os íons, adicionando solução aquosa de Hg^{2+} (50 μL a 0,15 mol.L^{-1}) no último ponto de titulação (2,0 mL de SPSO a $7,5 \times 10^{-2}$ mmol.L^{-1} com 0,150 mL de íons a 0,15 mol.L^{-1}).

Resultados e discussão

Ao analisar o espectro na região do infravermelho para o SPSO (Figura 3), determinou-se as principais bandas vibracionais. O modo vibracional C-O-C na estrutura, classificado como um éter aromático, possui estiramentos simétricos (1030 cm^{-1}) e assimétricos (1276 cm^{-1}). O grupo sulfonato, presente como sal sulfonato, possui uma banda característica na região entre 1800-2800 cm^{-1} , comumente associada ao grupo SO_3 . Além disso, foi observado um estiramento simétrico da banda S-O em 1172 cm^{-1} . Em relação aos estiramentos aromáticos, diversas bandas eram esperadas da estrutura SPSO, já que possui anéis trissubstituídos e dissustituídos, sendo assim, o estiramento C=C dos anéis aromáticos pode ser atribuído à banda de 1605 cm^{-1} , enquanto o estiramento C-H está presente nas regiões do espectro entre 3000-3100 cm^{-1} e 700-850 cm^{-1} , respectivamente. Por fim, duas bandas em 1330 e 1518 cm^{-1} podem ser atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico das ligações N-O do grupo nitro aromático.

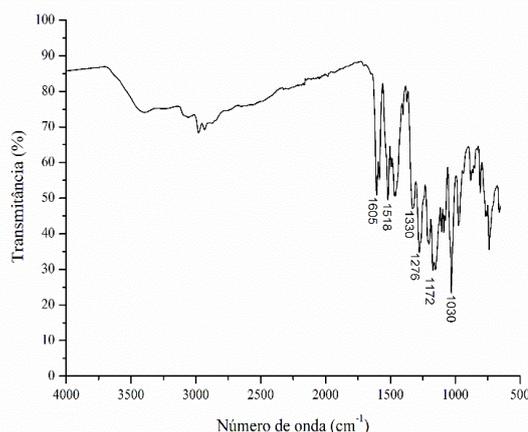


Figura 3: FTIR-ATR do SPSO entre 4000-500 cm^{-1} .

Na análise de RMN, os sinais observados são associados aos isômeros SP e MC, presentes em equilíbrio na solução. O espectro de RMN ^1H para SPSO (Figura 4) foi registrado logo após a dissolução, no qual apenas um isômero pode ser atribuído.

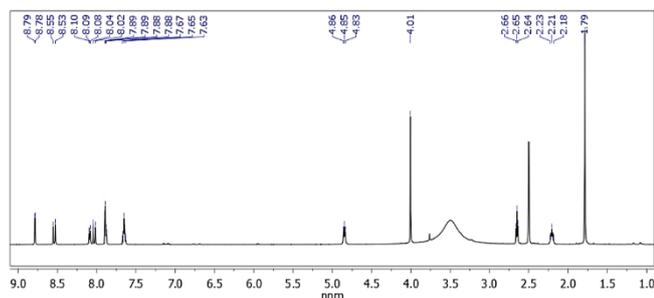


Figura 4: Espectro de RMN ^1H do SPSO em DMSO-d_6 em 600 MHz.

Apesar de ser um novo derivado, todos os sinais de hidrogênio encontrados estão de acordo com a literatura [5,6], e todos os hidrogênios e seus respectivos deslocamentos químicos são apresentados na Figura 5. Na região 7,65-8,79 foram observados 7 sinais, atribuídos aos 8 hidrogênios aromáticos na estrutura esperada para o derivado. Para os dois grupos metil, 6 hidrogênios foram encontrados na região 2,21-4,85, resultados comuns em estruturas de espiropiranos, devido à sua proximidade com átomos altamente eletronegativos. Além disso, ambos os grupos metil são encontrados na porção indol e seu resultado na região 1,79 foi compatível com o esperado. A ressonância relacionada ao terceiro grupo metil foi altamente deslocada, devido à ligação C-O, observada em 4,01.

Além das caracterizações estruturais, o acidocromismo do SPSO foi explorado, a partir da titulação ácido-base (Figura 5), a fim de determinar o comportamento da solução nas variadas faixas de pH, e, se possível, simular o funcionamento do derivado em sistemas aquosos que podem ser encontrados na natureza.

A partir da análise das bandas do espectro de absorção, o fotoácido foi analisado em pH 2, 7 e 11 (Figura 6), com o intuito de determinar a melhor interação entre o SPSO e os íons metálicos em solução aquosa.

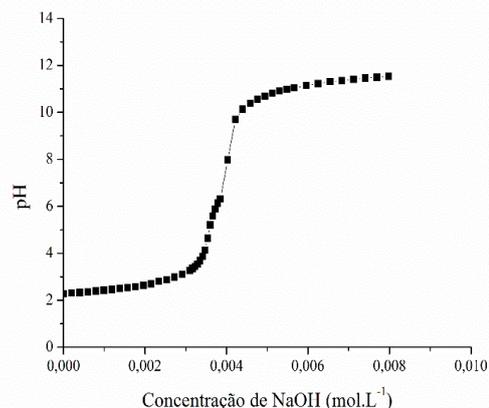


Figura 5: Titulação ácido base utilizando $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

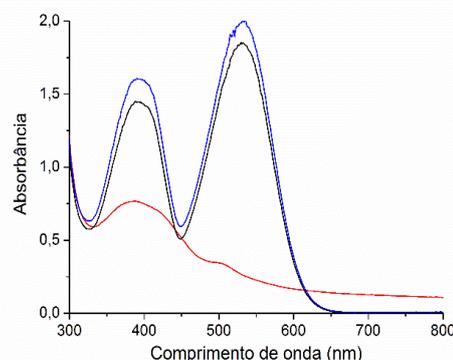


Figura 6: Espectro UV-visível do SPSO em pH 2 (vermelho), pH 7 (preto) e pH 11 (azul).

Em solução ácida, houve predominância da merocianina protonada (MCH), forma menos favorecida quando comparada à merocianina desprotonada (MC), já que houve uma maior afinidade com íons metálicos em solução alcalina. Sendo assim, o estudo de interações entre o SPSO e íons metálicos foi explorado em pH 7, em que as formas protonada e desprotonada se encontram em equilíbrio, simulando ambientes de pH neutro, comumente encontrados em soluções aquosas, e em pH 11.

A partir de um estudo qualitativo, foi analisada a interação entre os íons supracitados e o SPSO (Figura 7).

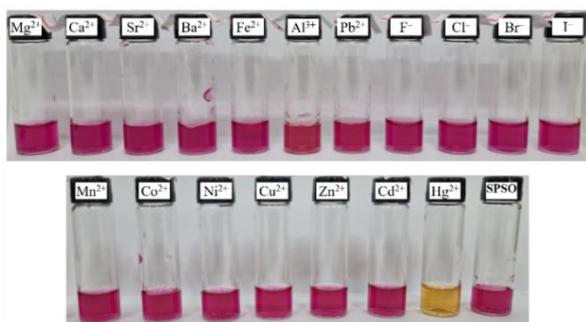


Figura 7: Análise qualitativa da interação de SPSO com Hg^{2+} $0,15 \text{ mmol.L}^{-1}$ e outros íons $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Dentre a amostragem de íons, há um destaque para a interação SPSO- Hg^{2+} (amarelo), visto que houve a diminuição da banda de 531 nm na região do visível no caso deste íon, enquanto as demais soluções mantiveram a coloração da SPSO (rosa), indicando potencial de sensoriamento para o metal pesado. Em seguida, os metais foram titulados observando a diminuição da banda de 531 nm, a fim de observar o efeito da diluição da solução com a adição das alíquotas e compará-la à afinidade em cada titulação de metal, comprovando a afinidade do espiropirano com o mercúrio (II).

Por fim, foi testada a seletividade do SPSO realizando a titulação dos íons em competição com o Hg^{2+} (Figura 8). Individualmente, as soluções foram preparadas nas concentrações de $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ (barras preta e azul, respectivamente), adicionando ao final a solução de Hg^{2+} (barras vermelhas).

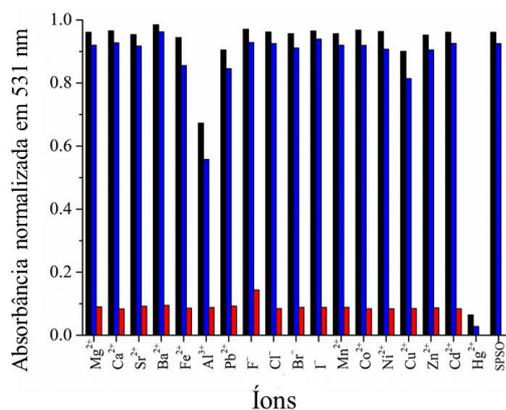


Figura 8: Absorbância normalizada em 531 nm na presença do íons indicados nas concentrações de $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ (barras preta e azul, respectivamente) e na presença de Hg^{2+} (barras vermelhas – experimento de competição).

Na competição entre íons, é notável a diminuição significativa da banda de 531 nm, indicando a seletividade do SPSO para mercúrio mesmo em presença de outros metais, demonstrando o potencial do derivado na identificação de Hg^{2+} em solução aquosa, frente a outros íons.

Conclusões

Os resultados experimentais evidenciaram uma preferência na interação do SPSO com o íon Hg^{2+} frente aos demais íons metálicos testados, possibilitando possíveis aplicações de seu uso em sensoriamento de mercúrio em solução aquosa, mesmo na presença de interferentes. Adicionalmente, foi verificada que a presença da maioria dos outros íons não influencia a detecção de Hg^{2+} .

Agradecimentos

À Universidade Federal de Itajubá (Unifei), ao CNPq, à FAPEMIG e à CAPES.

Referências

- [1] FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407-418, 2011.
- [2] KORTEKAAS, L.; BROWNE, W. R. The evolution of spiropyran: fundamentals and progress of an extraordinarily versatile photochrome. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 12, p. 3406-3424, 2019.
- [3] WOJTYK, J. T. C.; BUNCCEL, E.; KAZMAIER, P. M. Effects of metal ion complexation on the spiropyran-merocyanine interconversion: development of a thermally stable photo-switch. **Chemical Communications**, n. 16, p. 1703-1704, 1998.
- [4] ZHENG, T.; XU, Z.; LI, H.; JIAN, R.; LU, C. Multiresponsive polysiloxane bearing photochromic spiropyrans for sensing pH changes and Fe^{3+} ions and sequential sensing of Ag^{+} and Hg^{2+} ions. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 255, p. 3305-3315, 2018.
- [5] FEUERSTEIN, T. J.; MÜLLER, R.; BARNER-KOWOLLIK, C.; ROESKY, P. W. Investigating the Photochemistry of Spiropyran Metal Complexes with Online LED-NMR. **Inorganic Chemistry**, v. 58, n. 22, p. 14939-15686, 2019.
- [6] MIGUEZ, F. B.; MOREIRA, O. B. O.; De OLIVEIRA, M. A. L.; DENADAI, A. M. L.; De OLIVEIRA, L. F. C.; De SOUSA, F. B. Reversible electrospun fibers containing spiropyran for acid and base vapor sensing. **Journal of Materials Research**, v. 38, p. 547-556, 2022.