

Efeito de Aditivos Fenólicos sobre a Quimiluminescência do Luminol

Camila R. Eckert^{1*} (PG), Carlos H. Esteves¹ (IC), Paulete Romoff² (PQ), Erick L. Bastos¹ (PQ) e Wilhelm J. Baader¹ (PQ)

¹Instituto de Química - Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748 - Bloco 12 Sup. São Paulo – SP.

²Faculdade de Ciências Biológicas, Exatas e Experimentais - Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo – SP.

caeckert@iq.usp.br

Palavras Chave: Fenóis, atividade anti-radicalar, quimiluminescência.

Introdução

Nosso grupo desenvolveu um método para a quantificação da atividade anti-radicalar, baseado na oxidação quimiluminescente do luminol por peróxido de hidrogênio/hemina. O método utiliza a área obtida da integração da intensidade de emissão em função do tempo, cujo valor é uma medida direta da quantidade de radicais que está sendo gerada no sistema, como parâmetro para quantificar a atividade anti-radicalar.¹ Com o objetivo de esclarecer a relação estrutura/atividade anti-radicalar de flavonóides, em estudo no nosso grupo de pesquisa, alguns derivados fenólicos simples foram investigados como compostos-modelo.²

Resultados e Discussão

Ao adicionar os compostos-modelo ao sistema luminol / hemina / peróxido de hidrogênio, dependendo do padrão de substituição do fenol e da sua concentração, observam-se efeitos qualitativamente diferentes do aditivo: (i) Imediatamente após a adição ocorre a diminuição da intensidade de emissão de quimiluminescência do luminol até um valor próximo a zero; após certo tempo, que depende da estrutura do aditivo e sua concentração, a intensidade de emissão inicial é estabelecida novamente, após o consumo completo do aditivo. Da área de inibição (em relação à curva cinética obtida na ausência do aditivo) são obtidos os valores de capacidade anti-radicalar n , expressos em relação ao padrão trolox ($n = 2$). (ii) A adição do composto leva, dependendo da [aditivo], à supressão parcial da emissão; pela relação entre a intensidade de luz inicial (I_0) e a intensidade (I) após a adição do anti-radical obtém-se um parâmetro para a reatividade (R); o qual corresponde à inclinação do gráfico entre I_0-I/I_0 e a [aditivo]. (iii) Observa-se um aumento na intensidade de emissão para alguns compostos-modelo, o qual depende também da [aditivo]. Este efeito amplificador (“enhancer”) já foi observado anteriormente em ensaios analíticos com luminol utilizando-se peroxidase como catalisador.³

Os resultados obtidos até o momento mostram que somente catecol (*o*-hidroxifenol) e resorcinol (*m*-hidroxifenol) possuem comportamento típico de um

composto anti-radicalar, sendo que a capacidade anti-radicalar n do resorcinol é consideravelmente maior do que a do catecol (Tabela 1).

Tabela 1: Capacidade Anti-Radicalar (n), Reatividade Relativa (R) e Efeito Amplificador dos Aditivos.

Compostos-Modelo	n	R (μM^{-1})	Efeito Amplificador [AOH] (μM)
fenol	^a	0,00687	^c
catecol	0,37	^b	^c
resorcinol	1,16	0,414	^c
hidroquinona	^a	^b	1,25-40 ^d
piragalol	^a	^b	2,5-50 ^d
floroglucinol	^a	0,00769	^c

^a não foi possível obter um valor para o parâmetro n destes compostos; ^b não foi possível determinar a Reatividade Relativa destes compostos; ^c estes compostos não mostram efeito amplificador; ^d intervalo de concentração no qual o Efeito Amplificador é observado.

O resorcinol mostra reatividade (R) consideravelmente maior que o fenol e o floroglucinol (1,3,5-triidroxibenzeno), enquanto que estes possuem reatividades próximas. Somente a hidroquinona (*p*-hidroxifenol) e o piragalol (1,2,3-triidroxibenzeno) mostram atividade amplificador da emissão (Tabela 1).

Conclusões

Os resultados obtidos, apesar de preliminares, serão discutidos com base no mecanismo da oxidação quimiluminescente do luminol⁴ e os mecanismos propostos de inibição e de amplificação.^{1,3} O comportamento diferenciado dos fenóis será racionalizado pela correlação dos dados experimentais com os parâmetros de substituintes de Hammett, o potencial de oxidação e as energias HOMO dos compostos-modelo.

Agradecimentos

À FAPESP e CNPq pelo auxílio financeiro.

¹ Bastos, E. L.; Romoff, P.; Eckert, C. R.; Baader, W. J. B. *J. Agric. Food Chem.*; **2003**, *51*, 7481.

² Heijnen, C., G. M.; Haenen, G. R. M. M. Vekemans, J., A. J. M.; Bast, A.; *Envir. Tox. Pharm.*; **2001**, *10*; 199.

³ Easton, P. M.; Simmonds, A. C.; Rakishev, A.; Egorov, A. M. Candeias, L. P.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1996**, *118*, 6619.

⁴ Baader, W.J.; Stevani, C.V.; Bastos, E.L.; “Chemiluminescence of Organic Peroxides”; Cap. 17, p. 1 – 68; em “*Organic Peroxides*”; ed. Rappoport, Z.; WILEY International; Amsterdam; **2006**.