

Avaliação de íons Cu(II), Fe(II), Fe(III), Ni(II) e Mn(II) na reação do sistema peróxi-oxalato visando a análise de óleos

Jozemir Miranda dos Santos* (PG) e Patrícia Dantoni (PQ)

Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Rua Santa Adélia, 166, Santo André, SP, CEP: 09210-170
jozemir.santos@ufabc.edu.br

Palavras Chave: quimiluminescência, peróxi-oxalato, íons metálicos, óleos.

Introdução

A reação quimiluminescente do sistema peróxi-oxalato (QL-PO), com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), é utilizada há mais de quatro décadas na determinação de diversos analitos, em diferentes matrizes, devido ao seu alto rendimento quântico de luminescência e sensibilidade. O nosso grupo de pesquisa, recentemente estabelecido, pretende estudar a influência de alguns íons metálicos de transição na reação. As perspectivas são de desenvolver procedimentos analíticos de determinação destas espécies em amostras de interesse ambiental e alimentício - com destaque para os óleos comestíveis - propondo uma alternativa à utilização de técnicas espectroscópicas nestas determinações. Estes estudos poderão, também, contribuir para a elucidação de diversos aspectos do mecanismo da reação QL-PO, ainda sob investigação. No presente relato destaca-se o estudo do comportamento dos íons Cu(II), Fe(II), Fe(III), Ni(II) e Mn(II), pois são importantes contaminantes de óleos comestíveis, afetando sua estabilidade oxidativa.

Resultados e Discussão

Os resultados apresentam uma das etapas do trabalho, na qual se utilizou o óleo mineral Nujol®, em substituição aos comestíveis. A avaliação do comportamento dos íons metálicos na reação foi feita por meio de construção de curvas analíticas de H_2O_2 , em função da intensidade máxima (I_{max} , em unidades relativas de luz/segundo, Rlu/s) e também da área (A, Rlu). As medições foram feitas em luminômetro Lumat 9507 (Berthold Technologies), sempre em 50s. As soluções-estoque empregadas foram preparadas diariamente e acondicionadas ao abrigo da luz; em acetonitrila (ACN): oxalato de bis-(2,4,6-triclorofenil) (TCPO); imidazol (IMI) e 9,10-difenilantraceno (DFA); em água: H_2O_2 (estoque $1,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}); $CuNO_3 \cdot 3H_2O$; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (em HNO_3 3 mol L^{-1}); $MnCl_2$; $NiCl_2 \cdot 3H_2O$ e $FeCl_3$. A acidez do meio foi controlada por solução tampão tris(hidroximetil)-amino metano (HTRIS⁺/TRIS), pH 8,5. O óleo mineral foi dissolvido¹ em solução 1:9 (ACN:Acetato de Etila, v/v, 1,5 g L^{-1}). A ordem de adição dos reagentes e as concentrações finais (mol L^{-1}) foram: 50 μL de DFA $1,25 \times 10^{-4}$; 50 μL de H_2O_2 (3×10^{-6} ; 7×10^{-6} ; 3×10^{-5} ; 7×10^{-5} e 1×10^{-4}) ou

tampão, para o branco; 10 μL de solução de óleo $3,75 \times 10^{-2}$ g L^{-1} ; 20 μL de IMI $5,0 \times 10^{-5}$; 210 μL de tampão HTRIS⁺/TRIS, 10 μL de solução do íon metálico $3,75 \times 10^{-6}$ e 50 μL de TCPO (volume final: 400 μL). Para cada concentração de analito foram feitas cinco replicatas, inclusive para o branco. A Tabela 1 apresenta os parâmetros das retas (para as medições de I_{max}) e o limite de detecção (L.D.).

Tabela 1. Resultados obtidos nos sistemas estudados:

Sistema	Equação da Reta ($[H_2O_2]$ em mol L^{-1})	L.D. (mol L^{-1})
QL-PO	$I_{max} = 4295,1 + 4,01 \times 10^9 [H_2O_2]$ ($r^2 = 0,9944$)	$1,49 \times 10^{-6}$
QL-PO/Óleo	$I_{max} = 12229,3 + 3,45 \times 10^9 [H_2O_2]$ ($r^2 = 0,9722$)	$6,62 \times 10^{-6}$
QL-PO/Óleo/ Fe^{2+}	$I_{max} = 77141,3 + 6,54 \times 10^9 [H_2O_2]$ ($r^2 = 0,9838$)	$9,41 \times 10^{-6}$
QL-PO/Óleo/ Cu^{2+}	$I_{max} = 13039,0 + 5,79 \times 10^9 [H_2O_2]$ ($r^2 = 0,9910$)	$7,78 \times 10^{-7}$
QL-PO/Óleo/ Fe^{3+}	$I_{max} = 15065,4 + 4,65 \times 10^9 [H_2O_2]$ ($r^2 = 0,9923$)	$1,24 \times 10^{-5}$
QL-PO/Óleo/ Mn^{2+}	$I_{max} = 17251,4 + 3,68 \times 10^9 [H_2O_2]$ ($r^2 = 0,9948$)	$6,18 \times 10^{-6}$
QL-PO/Óleo/ Ni^{2+}	$I_{max} = 6641,8 + 3,11 \times 10^9 [H_2O_2]$ ($r^2 = 0,9925$)	$7,90 \times 10^{-7}$

Verifica-se que os íons bivalentes cobre e ferro se destacam pelo menor L.D. e maior inclinação da curva de sensibilidade, respectivamente. Estes resultados podem apontar para alterações no mecanismo da reação, o qual é explicado, na ausência de íons metálicos, pelo sistema CIEEL (Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence). Ao passo que a literatura² sugere que o mecanismo da reação QL-PO, na presença de Fe^{2+} , se dá pela formação de íon superóxido, $O_2^{\cdot -}$. Existem indicações de outros caminhos da reação, também na presença de Cu^{2+} , devido à Reação de Fenton.

Conclusões

Há possibilidade de aplicar o sistema na determinação dos íons apresentados, pois alteram a resposta da reação QL-PO à variação da concentração de H_2O_2 .

Agradecimentos

À Profª Nina Coichev, UFABC, CNPq e FAPESP.

¹ Stepanyan, V. et al., *Talanta*, **2005**, 65, 1056.

² Quaß, U. e Klockow, D., *International Journal Environmental Analytical Chemistry*, **1995**, 60, 375.