

Investigações sobre a Reatividade de Ânions Nitrito/Ácido Nitroso frente ao 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolino)-6-sulfônico

Luciano Bianchi¹ (IC)*, Marcio C. C. En¹ (IC), Daniel Rettori¹ (PQ), Carolina Vautier-Giongo¹ (PQ)

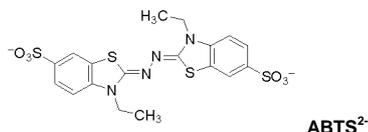
¹Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema, Diadema/ Brasile Bandeirante de São Paulo, São Paulo, Brasil. bianchi321@gmail.com

Palavras Chave: nitrito/ácido nitroso, ABTS²⁻, radicais livres.

Introdução

O par conjugado formado por ânions nitrito e ácido nitroso (HONO) é de particular importância devido a sua reatividade e aos níveis nos quais está presente, tanto na atmosfera quanto no corpo humano, participando de muitos processos químicos de importância ambiental, biológica e médica.

Ânions 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolino)-6-sulfônico (ABTS²⁻) são bastante usados como sonda cinética para o estudo de espécies reativas. Neste trabalho, foram realizadas investigações sobre aspectos cinéticos e de equilíbrio envolvidos na reação térmica de ânions nitrito (NO₂⁻) com ABTS²⁻ em meio aquoso em função do pH do meio, com o objetivo de obter informações sobre a reatividade do par NO₂⁻/HONO.



Resultados e Discussão

Quando soluções aquosas ácidas contendo ânions ABTS²⁻ (incolores) são postas em contato com o par conjugado NO₂⁻/HONO, é verificada a geração do radical livre estável ABTS^{•-} (coloração azul-esverdeada), pela oxidação de um elétron dos ânions ABTS²⁻.

A Figura 1 mostra que a reação remete à formação de 4 mols de radical ABTS^{•-} por mol de NaNO₂ consumido, entre pH 0,9 e 2,4. Na faixa de pH entre 2,4 e 3,5, a estequiometria passa a ser de 2 mols de radical ABTS^{•-} por mol de NaNO₂ consumido. Acima de pH 5, não é observada a produção do radical ABTS^{•-}.

A cinética de reação entre ABTS²⁻ e NaNO₂ é complexa e, como esperado, consideravelmente afetada pelo pH do meio. A influência do pH na reatividade do sistema ABTS²⁻/NaNO₂ está relacionada ao estabelecimento de equilíbrios ácido-base envolvendo os ânions NO₂⁻ que, em água, sofrem protonação originando ácido nitroso HONO. Os estudos cinéticos seguem razoavelmente bem a seguinte equação empírica

$$v_i = \frac{v_i^{\max} \text{pH}^n}{\text{pKa}^n + \text{pH}^n} \quad (1)$$

onde v_i é a velocidade inicial, v_i^{\max} é o valor máximo obtido para v_i , e n é uma constante, conforme ilustra a Figura 2. O ponto de inflexão é concordante com o pKa do HONO.¹

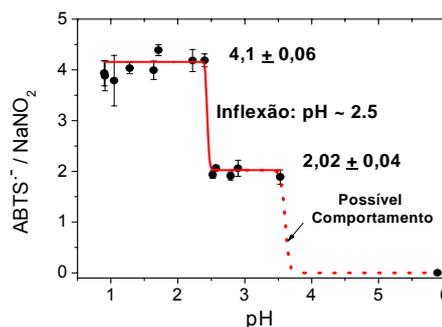


Figura 1. Razão entre quantidade molar de ABTS^{•-} formado por mol de NaNO₂ consumido em função do pH.

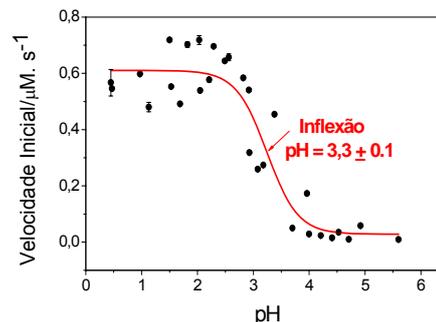


Figura 2. Velocidade inicial para a reação entre HNO₂/NO₂⁻ e ABTS²⁻ em função do pH. A linha cheia foi obtida empregando a equação 1.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos, foi feita uma proposta de mecanismo de oxidação do ABTS²⁻ por nitrito de sódio, a qual envolve espécies reativas de nitrogênio como NO⁺ e HNO.

O ABTS²⁻ mostrou-se uma sonda bastante adequada às investigações sobre espécies reativas envolvidas em sistemas contendo ânions nitrito.

Agradecimentos

Ao CNPq, pela bolsa PIBIC de L. Bianchi e pela verba concedida via Edital Universal 2007. Ao Prof. Dr. Frank Quina, por gentilmente ceder espaço de seu laboratório, no IQUSP, para a realização dos experimentos apresentados.

¹ da Silva, G.; Kennedy, E. M.; Dlugogorski, B. Z. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 11371-11376.