

# Avaliação do comportamento do 1-(2-piridilazo)-2-naftol na reação quimiluminescente de TCPO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em diferentes sistemas tamponantes

Patrícia Cristina Costa Ladeira\* (IC), Patrícia Dantoni (PQ)

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

Palavras Chave: quimiluminescência, peróxi-oxalato, 1-(2-piridilazo)-2-naftol, peróxido de hidrogênio.

## Introdução

Este trabalho apresenta o estudo do comportamento do agente complexante 1-(2-piridilazo)-2-naftol, PAN, utilizado como fluoróforo da reação quimiluminescente do sistema peróxi-oxalato (QL-PO), com o oxalato de bis-(2,4,6-tricolorofenil), TCPO, e peróxido de hidrogênio, em diferentes sistemas tamponantes. A cinética da reação QL-PO está bem caracterizada, sabendo-se que é ativada por intercâmbio de elétrons. Por apresentar alto rendimento quântico de fluorescência, em torno de 30%, é bastante explorada analiticamente. Os estudos deste trabalho pretendem avaliar o comportamento do PAN para desenvolvimento posterior de procedimentos analíticos de quantificação do íon Ni(II) em amostras de interesse alimentício.

## Resultados e Discussão

Primeiramente foi feita a avaliação de espectros fluorescentes e de absorção do PAN, em acetonitrila (ACN), em concentrações utilizadas em determinações espectrofotométricas de Ni(II)<sup>1</sup>, para a escolha da faixa de concentração mais adequada para a exploração quimiluminescente do reagente. As utilizadas neste trabalho foram (em mol L<sup>-1</sup>): 1,0x10<sup>-6</sup>; 5,0x10<sup>-6</sup>; 1,0x10<sup>-5</sup>; 1,5x10<sup>-5</sup>; 2,0x10<sup>-5</sup>. A maior concentração de PAN utilizada apresentou absorvância inferior a 0,5 (em Espectrofotômetro Uv-Vis Cary 50 Scan, Varian). Para cada uma das concentrações de PAN citadas acima, foram construídas curvas cinéticas de decaimento de emissão quimiluminescente em Luminômetro Sirius (Berthold Detection Systems) para as seguintes concentrações (mol L<sup>-1</sup>) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1,0x10<sup>-4</sup>, 1,0x10<sup>-3</sup> e 1,0x10<sup>-2</sup>. A concentração de TCPO foi mantida constante em todos os experimentos. A escolha dos tampões se deu por serem explorados em diversos estudos da reação QL-PO<sup>2</sup> devido à influência exercida pela acidez do meio. Os sistemas tamponantes utilizados (0,10 mol L<sup>-1</sup>) foram: tris(hidroximetil)-aminometano (HTris<sup>+</sup>/Tris, pH = 8,46), fosfato (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>/HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH = 7,23), carbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, pH = 10,33), bórax (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.10 H<sub>2</sub>O, pH = 9,25) e citrato (HCit<sup>2-</sup>/Cit<sup>3-</sup>, pH = 6,48). Para cada conjunto – PAN/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TCPO/tampão - foram feitas cinco replicatas.

34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Os valores médios de Intensidade máxima (I<sub>max</sub>, em unidade relativa de luz/segundo, RLU/s) e Área (A, RLU) foram obtidos por regressões biexponenciais das curvas cinéticas e análise estatística dos resultados das replicatas. As soluções de PAN (estoque em ACN: 5,0x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>), TCPO (ACN: 4,5x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (em H<sub>2</sub>O) foram preparadas diariamente e mantidas ao abrigo da luz. Os reagentes foram adicionados na seguinte ordem: 200 µL de tampão, 50 µL de PAN, 50 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 100 µL de TCPO. Observou-se que, para todos os sistemas, os maiores e mais reprodutíveis sinais de I<sub>max</sub> e A foram obtidos em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1,0x10<sup>-2</sup>, mas a concentração de PAN não foi a mesma para cada tampão (Tabela 1). O imidazol, importante catalisador da reação não foi avaliado nesta etapa do trabalho, mas deverá sê-lo nas próximas. Os dados para o tampão citrato não estão apresentados porque os sinais de I<sub>max</sub> e A foram muito baixos e irreprodutíveis.

**Tabela 1.** Comparação dos sinais QL obtidos para cada tampão em [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1,0x10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>. [TCPO]<sub>final</sub> = 1,1x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> e % ACN = 37,5%.

Solução Tampão	[PAN]	Tempo* (seg)	I <sub>max</sub> /10 <sup>6</sup>	A/10 <sup>6</sup>
HTris <sup>+</sup> /Tris	2,0x10 <sup>-5</sup>	15	7,6	12,5
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5,0x10 <sup>-6</sup>	100	1,08	10,5
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1,0x10 <sup>-5</sup>	5	1,02	0,23
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .10 H <sub>2</sub> O	1,0x10 <sup>-6</sup>	5	0,27	0,075

\*Tempo de decaimento da reação.

## Conclusões

Verificou-se que a utilização do PAN, como fluoróforo da reação QL-PO é favorável em meio tamponado com HTris<sup>+</sup>/Tris, por apresentar cinética rápida e mais altos valores de I<sub>max</sub> e A, dentre os sistemas avaliados, tornando possível a continuação dos estudos previstos.

## Agradecimentos

CNPq, FAPESP (Processo 09/08120-0) e UFABC.

<sup>1</sup> Zarei, K.; Atabati, M.; Malekshabani, Z. *Analytica Chimica Acta* **2006**, 556, 247 – 254.

<sup>2</sup> Hayakawa, K.; Minogawa, E.; Yokoyama, T.; Miyazaki, M. e Imai, K. *Biomedical Chromatography* **1992**, vol. 6, p. 84 - 87.