

DETERMINAÇÃO DO TEOR EM QUININO DE UMA ÁGUA TÔNICA POR ESPETROSCOPIAS DE ABSORÇÃO E DE FLUORESCÊNCIA NO UV-VIS



1. OBJETIVOS

- Preparar soluções diluídas de concentração rigorosa
- Traçar espectros de absorção e de fluorescência no UV-Visível e verificar as suas dependências com a concentração.
- Determinar o teor em quinino de uma água tônica por medidas de absorção e de fluorescência. Comparar as potencialidades das duas técnicas utilizadas.

2. INTRODUÇÃO

O quinino, $C_{20}H_{24}O_2N_2$ (fig. 1), pertence à família dos alcalóides, que se encontram em várias árvores e plantas, e produzem muitas vezes efeitos fisiológicos no ser humano. O quinino ocorre naturalmente em árvores da encosta leste dos Andes. Provavelmente terá sido descoberto por Jesuítas peruanos, que o introduziram na Europa em 1640, adquirindo o nome de “pó dos Jesuítas”.

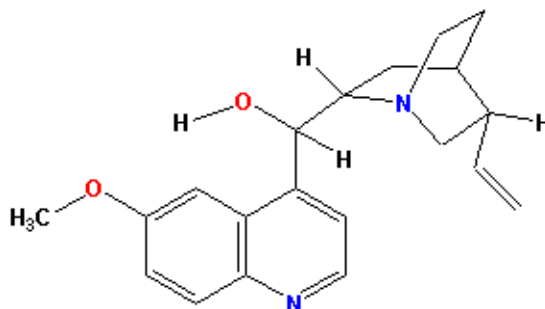


Figura 1 - Estrutura do quinino.

O quinino foi o único tratamento eficaz contra a malária durante mais de 300 anos, tendo sido usado pelos colonos ingleses na Índia como antidoto para a febre. Devido ao seu sabor amargo, estes colonos misturavam o quinino com gin e limão, acabando por vir a apreciar o seu paladar. A água tônica tornou-se uma patente inglesa em 1858 e foi introduzida nos Estados Unidos pela Schweppes em 1953.

Atualmente, o quinino é usado vulgarmente no tratamento das câibras musculares, mas são conhecidos os seus efeitos nocivos sobre o fígado, pele, sangue, olhos e ouvidos. Daí ser da maior importância conhecer a sua concentração na água tônica, cujo teor máximo permitido é 65,4 ppm (partes por milhão, em massa).

3. ESPETROSCOPIAS DE ABSORÇÃO E DE FLUORESCÊNCIA

A absorção de radiação da região do ultravioleta e visível está normalmente associada a uma transição eletrônica, na qual um elétron transita de um nível de baixa energia para outro nível de energia superior. Um pequeno excesso na frequência da radiação na zona do infravermelho e na zona das microondas produz, simultaneamente, variações no conteúdo energético vibracional e rotacional. Assim, é vulgar a referência aos níveis rotovibracionais de cada estado eletrônico. Como a variação de energia rotacional é desprezável à temperatura ambiente, introduz-se o termo vibrônico para designar conjuntamente as contribuições eletrônica e vibracional [1,2].

Uma molécula excitada eletronicamente pode perder energia por vários processos diferentes, quer radiativos, quer não radiativos, conforme se esquematiza na figura 2. Os processos radiativos são a fluorescência, que ocorre entre estados da mesma multiplicidade, e a fosforescência, em que a emissão se dá entre estados de multiplicidade diferente. Os mecanismos de desexcitação não radiativa dividem-se em unimoleculares (relaxação vibracional, conversão intersistemas e conversão interna) e bimoleculares. Nestes últimos, a molécula perde energia por interação com outras moléculas iguais ou de outra espécie.

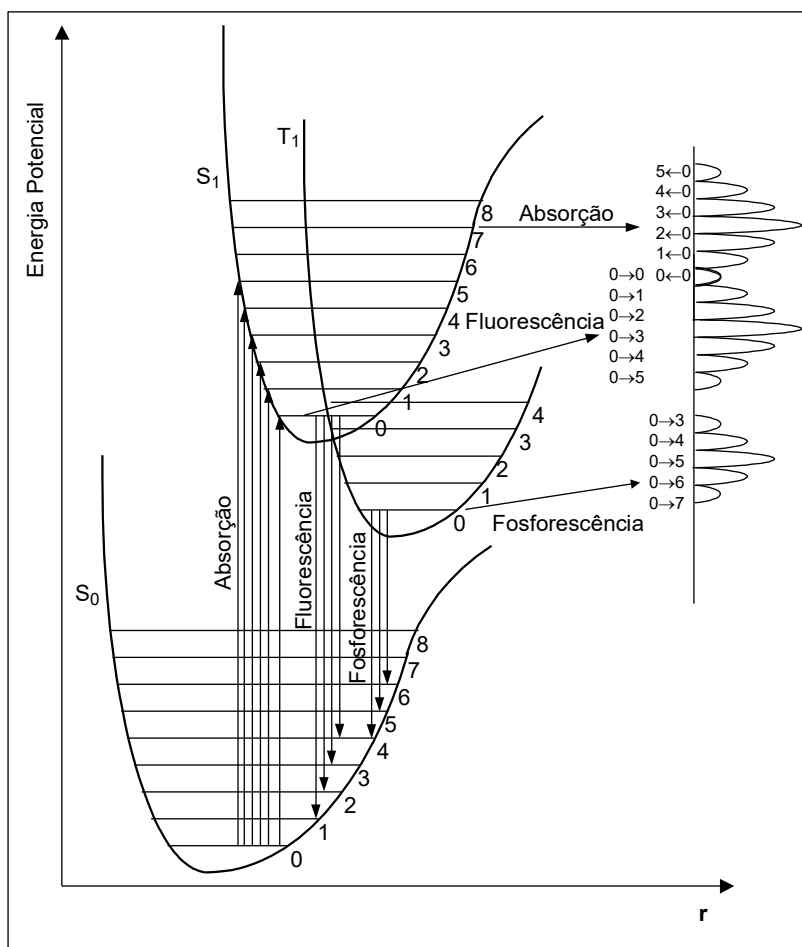


Figura 2 – Representação do diagrama de energia potencial de uma molécula.

3.1. Absorção no UV-Visível

A intensidade dum feixe luminoso diminui, ao atravessar qualquer meio absorvente, de acordo com uma lei exponencial geral

$$I(\lambda) = I_0 e^{-\alpha_\lambda b} \quad (1)$$

em que I_0 e I são, respetivamente, as intensidades do feixe incidente e do feixe transmitido, α_λ é o coeficiente de absorção (cm^{-1}) e b é o comprimento do meio absorvente (cm).

Define-se transmitância, T_λ , como
$$T_\lambda = \frac{I_\lambda}{I_0}, \quad (2)$$

e densidade ótica (D.O.) ou absorvância, A_λ como

$$A_\lambda = -\log_{10} T_\lambda \quad (3)$$

Quando o meio absorvente é uma solução, com uma dada concentração, c , de espécies absorventes, interessa relacionar α_λ com a concentração, sendo

$$\alpha_\lambda = 2.303 \varepsilon_\lambda c \quad (4)$$

em que ε_λ é o coeficiente de absorção molar ou absortividade molar, que é uma medida da intensidade da banda de absorção. Se a concentração for expressa em molaridade (M – molar) (mol L^{-1}), ε_λ virá em $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Usando as relações anteriores, pode-se então escrever

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda b c \quad (5)$$

que é a forma habitual da lei de Beer-Lambert. Esta lei prevê uma proporcionalidade direta entre a absorvância e a concentração, para soluções diluídas e em que exista apenas uma espécie absorvente.

3.2. Fluorescência

O processo de desexcitação radiativa que ocorre entre estados de igual multiplicidade é denominado fluorescência. Na maioria dos casos, a emissão de fluorescência observada corresponde à transição $S_1 \rightarrow S_0$.

Em solução, as moléculas excitadas conseguem atingir o equilíbrio térmico com o meio, perdendo energia vibracional durante o tempo de vida do estado excitado. Assim, a emissão dá-se a partir do nível vibracional mais baixo do estado eletrónico excitado S_1 , para os vários níveis rotovibracionais do estado eletrónico fundamental (ver fig. 2).

Verifica-se ainda que a intensidade de fluorescência, I_F , é proporcional ao produto do rendimento quântico de fluorescência pela intensidade da radiação absorvida, I_{abs} :

$$I_F \propto \phi_F I_{abs} \propto \phi_F I_0 (1 - 10^{-\varepsilon b c}) \quad (6)$$

Para valores de $\varepsilon b c$ suficientemente pequenos, verifica-se que $10^{-\varepsilon b c} \approx 1 - 2.303 \varepsilon b c$ pelo que a intensidade de fluorescência vem proporcional à concentração:

$$I_F \propto 2.303 \phi_F I_0 \varepsilon b c \quad (7)$$

3.3. Doseamento do quinino na água tônica por medidas de absorção e de fluorescência

O quinino existe na água tônica sob a forma de sulfato de quinino. A sua determinação quantitativa pode realizar-se por medidas de absorção e/ou de intensidade de fluorescência.

O sulfato de quinino numa solução de ácido sulfúrico apresenta duas bandas de absorção, com máximos em 250 nm (não visível na figura) e 350 nm. O máximo de emissão situa-se a cerca de 450 nm (fig. 3).

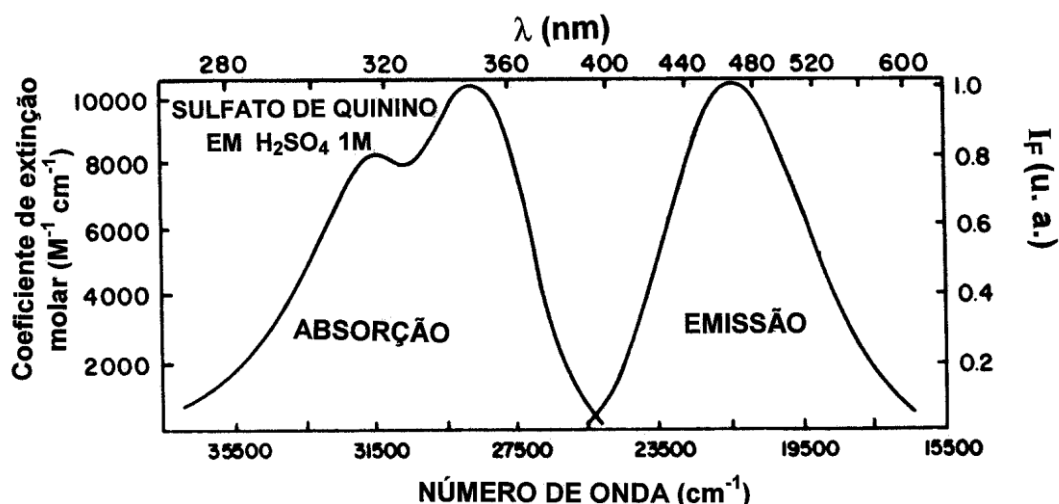


Figura 3 – Espectros de absorção e de fluorescência do sulfato de quinino em H_2SO_4 1 M. [5]

4. TÉCNICA EXPERIMENTAL

4.1. Preparação de soluções

4.1.1. Soluções para as medidas de absorção

- Preparar soluções-padrão de sulfato de quinino em ácido sulfúrico 0,05 M com concentrações de 10 ppm; 20 ppm; 40 ppm; 50 ppm; 80 ppm e 100 ppm. Partir da solução-mãe fornecida, cuja concentração é 200 ppm. Utilizar balões de 5ml.
- Pipetar 2 ml de água tônica para um balão de 5 ml e perfazer o volume com H_2SO_4 0,05 M (solução A).

4.1.2. Soluções para as medidas de fluorescência

- Preparar soluções-padrão de sulfato de quinino em ácido sulfúrico 0,05 M com concentrações de 0,2 ppm; 0,4 ppm; 0,8 ppm; 1,0 ppm; 1,6 ppm e 2,0 ppm. Partir da solução padrão de 10 ppm. Utilizar balões de 5ml.
- Pipetar 0,1 ml de água tônica para um balão de 5 ml e perfazer o volume com H_2SO_4 0,05 M (solução B).

4.2. Medidas de absorção

- Traçar os espectros de absorção, na gama 290 a 400 nm, das soluções padrão de sulfato de quinino em H_2SO_4 0,05 M de concentrações 10, 20, 40, 60, 80 e 100 ppm. Utilize como referência a solução de ácido sulfúrico 0,05 M.
- Fazer o gráfico da absorvância num dos picos em função da concentração. Verificar a validade da lei de Beer.
- Traçar o espectro da solução amostra (solução A) e determinar a sua concentração em quinino, através do gráfico anterior.

4.3. Medidas de fluorescência

- Traçar os espectros de fluorescência ($\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm), na gama 380-600 nm, das soluções padrão de sulfato de quinino em ácido sulfúrico 0,05 M de concentrações 0,2, 0,4, 0,8, 1,2, 1,6 e 2,0 ppm.
- Fazer o gráfico da intensidade de fluorescência em função da concentração.
- Traçar, nas mesmas condições, o espectro de fluorescência da solução amostra (solução B) e determinar a sua concentração em quinino.

4.4. Análise de resultados

- Atendendo às diluições realizadas, determinar o teor em quinino na água tônica, pelas duas técnicas utilizadas. Comentar os resultados.
- Comparar os espectros de absorção e fluorescência do sulfato de quinino em termos de energia e forma.
- Comparar a sensibilidade das duas técnicas utilizadas neste trabalho. Qual considera mais adequada para este doseamento?

Notas:

1. O sulfato de quinino comercial é fornecido na forma $(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (massa molar: 782,96 g mol⁻¹, correspondendo a 648,85 g mol⁻¹ de quinino).
2. O valor tabelado [5] para o coeficiente de absorção molar do sulfato de quinino em ácido sulfúrico 0,05 M ($\lambda = 347$ nm) é $1,04 \times 10^4$ M⁻¹ cm⁻¹.

BIBLIOGRAFIA

1. C. H. J. Wells, "*Introduction to Molecular Photochemistry*", Chapman and Hall, London, 1972.
2. D. Rendell, "*Fluorescence and Phosphorescence Spectroscopy*", Ed. D. Mowthorpe, John Wiley & Sons, 1987.
3. D. A. Skoog, "*Principles of Instrumental Analysis*", 3ª Ed., Saunders College Pub., Philadelphia, 1985.
4. J. R. Lakowicz, "*Principles of Fluorescence Spectroscopy*", Plenum Press, New York, 1983.
5. B. Berlman, "*Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*", 2ª Ed., Academic Press, New York, 1971.