

DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO (II) EM AMOSTRAS DE ÁGUAS EMPREGANDO *QUANTUM DOTS* DE CdSe – TGA

Pamela Gabriela Silva de Albuquerque¹; Ana Paula Silveira Paim²

¹Estudante do curso de Química Bacharelado - CCEN – UFPE; Email: pamelagabriela_@hotmail.com,

²Docente/Pesquisador do Depto de Química Fundamental - CCEN – UFPE; Email: anaspaim@ufpe.br.

Sumário: *Quantum dots* (QD) de CdSe funcionalizados com ácido tioglicólico (TGA) foram empregados para determinação de mercúrio em amostras de água mineral, de torneira e de poço. Os espectros de fluorescência foram obtidos no comprimento de onda de excitação e de emissão de 365 nm e 550 nm, respectivamente. As condições de análise foram estabelecidas com solução tampão pH 6,0 (0,1 mol L⁻¹ de ácido cítrico e 0,2 mol L⁻¹ de fosfato dibásico de sódio), 1,34 x 10⁻⁶ mol de partículas L⁻¹ do QD de CdSe-TGA de diâmetro 2,06 nm, com leituras de fluorescência realizadas entre 2 e 4 min. O método apresentou linearidade na faixa de 0,5 a 4,0 µmol L⁻¹ de Hg²⁺ (R² = 0,9951) e equação F₀/F = 0,538C + 0,831; o limite de detecção foi de 0,5 µmol L⁻¹ de Hg²⁺ e desvio padrão relativo (RSD) de 0,81% (n= 7 para 2 µmol L⁻¹ Hg²⁺). O método espectrométrico foi aplicado para a determinação de mercúrio em amostras de água, foi aceitável para soluções puras por sua simplicidade, economia de reagente e menor geração de resíduos, porém empregado em amostras reais demonstrou discrepâncias entre os resultados, o que fez parecer interferência da matriz.

Palavras-chave: águas; CdSe-TGA; mercúrio; *quantum dot*

INTRODUÇÃO

O mercúrio é um metal encontrado no ar, solo e água. Apesar de apresentar ampla aplicação, como, por exemplo, na fabricação de instrumentos de medição, componente de antissépticos e biocidas e etc, o mercúrio é considerado um dos metais mais tóxicos, pois sua exposição em altos níveis é prejudicial à saúde humana e de ecossistemas, afetando desde órgãos até o sistema imunológico de seres vivos (AMBIENTE, [s.d.]). A alta toxicidade do mercúrio impulsionou o desenvolvimento de metodologias cada vez mais sensíveis para sua detecção em diferentes tipos de matrizes. A escolha do método adequado vai depender do tipo de amostra e da concentração de mercúrio esperada para a amostra estudada (MESQUITA MICARONI; SILVEIRA BUENO; JARDIM, 2000).

Os *Quantum dots* tem despertado crescente interesse em pesquisas desde sua descoberta, pois possuem melhores atributos em relação aos tradicionais corantes orgânicos, como alta estabilidade química e fotoluminescência, além de propriedades óticas superiores. Os pontos quânticos (*quantum dots*, QDs) são nanocristais semicondutores coloidais que podem ser considerados aglomerados cristalinos monodispersos com dimensões físicas muito reduzidas, tipicamente entre 1 e 10 nm (FRIGERIO et al., 2012; SMITH, [s.d.]).

No presente trabalho utilizou-se QDs de CdSe-TGA para determinar a concentração do íon mercúrio (Hg²⁺) em amostras de água, após estabelecer as melhores condições de pH, composição da solução tampão, concentração da solução tampão, concentração do reagente, tempo da reação e linearidade. A espectrometria de fluorescência foi utilizada para realizar as medidas da supressão da luminescência.

MATERIAIS E MÉTODOS

As soluções empregadas durante todo o trabalho foram preparadas com água destilada e os reagentes usados foram de grau analítico.

Solução estoque de Hg^{2+}

A solução de 100 mg L^{-1} de Hg^{+2} foi preparada através da solubilização de 136,6 mg de HgCl_2 (Synth) em 1 L de água. Em seguida a solução foi diluída, em balão volumétrico de 100 mL, para a concentração de 10 mg L^{-1} de Hg^{+2} .

Soluções tampão

Foram preparadas diferentes soluções tampão com pH variados (faixa de 2-12) e composições distintas de acordo com procedimento fundamentado na literatura e empregando um medidor de pH da MS Tecnoyon (modelo mPA-210).

Quantum Dots-QDs

Foram empregados também QDs de CdSe-TGA sintetizados por meio da metodologia descrita na literatura (FREITAS et al., 2014), onde utilizou-se selênio elementar (Se^0) em pó (99,8%, 200 mesh, Aldrich), cloreto de cádmio (CdCl_2 , 99,999%, Aldrich), ácido tioglicólico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$, TGA, 99+%, Aldrich) e hidróxido de sódio (NaOH, 97,0%, Quimex).

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram estudados o pH do meio, a composição e concentração da solução tampão, o tempo de reação e a linearidade do método, com a finalidade de determinar Hg^{+2} nos diferentes tipos de amostra de água. Para isso foi utilizado mercúrio a partir da concentração de 10 mg L^{-1} , QDs de CdSe-TGA a partir da concentração de $6,73 \times 10^{-6} \text{ mol de partículas L}^{-1}$ e as soluções tampão a partir de diferentes concentrações. Os reagentes foram adicionados a um Ependorf com os volumes desejados, diluídos com água quando necessário e transferidos para a cubeta de medição para a posterior aquisição de dados no espectrofluorímetro. As medições foram realizadas com comprimento de onda de excitação igual a 365 nm e comprimento de onda de emissão igual a 550 nm. O monitoramento da emissão foi executado no intervalo de 400 nm a 700 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Determinação de mercúrio na amostra

Todas as condições de análise foram estabelecidas para a construção da curva analítica. Assim foi escolhido tampão pH 6 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido cítrico e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de fosfato dibásico de sódio); $1,34 \times 10^{-6} \text{ mol de partículas L}^{-1}$ de CdTe-TGA; tempo de espera para a reação ocorrer de 2 a 4 minutos e linearidade na faixa de $0,5$ a $4,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Hg^{2+} ($R^2=0,9951$ e equação $F0/F = 0,538C + 0,831$). O limite de detecção foi de $0,5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Hg^{2+} e desvio padrão relativo (RSD) de 0,81% ($n = 7, 2 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1} \text{ Hg}^{2+}$).

Com a faixa linear de 0,5 a 4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (100 a 800 $\mu\text{g L}^{-1}$ Hg^{2+}) e todas as condições definidas, foram analisadas diferentes amostras de água (água mineral, água de torneira e água de poço) coletadas nas dependências da UFPE e a concentração de mercúrio foi determinada, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1: Resultados obtidos na determinação de Hg^{2+} em amostras de água pelo método proposto e com a adição de analito.

Amostra	Tipo	Método proposto ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Adição de analito ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
1	Água mineral	0,17	2,31
2	Água mineral	0,15	4,04
3	Água mineral	0,08	3,13
4	Água mineral	0,07	2,92
5	Água mineral	0,47	1,15
6	Água mineral	*	*
7	Água mineral	0,10	0,64**
8	Água de poço	11,0	**
9	Água da torneira	6,14	3,97**

*houve aumento de sinal (*enhancement*); ** $R^2 < 0,90$

Observa-se na Tabela 1 que os resultados obtidos com o método proposto estavam fora da faixa linear estabelecida para o método e não corresponderam aos valores obtidos com a adição de analito. Algumas curvas obtidas com a adição de analito apresentaram coeficiente de determinação menor que 0,90 e por isso alguns resultados não foram incluídos na Tabela 1.

Considerando que a Legislação estabelece o teor máximo de 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ Hg^{2+} (5 nmol L^{-1}) em amostras de águas para consumo humano, os valores obtidos variaram de 0,07 a 11,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (14 a 2200 $\mu\text{g L}^{-1}$) de Hg^{2+} , indicando que as amostras podem estar fora da norma estabelecida pela legislação. Entretanto, observa-se que as concentrações obtidas através da adição de analito são maiores que aquelas do método proposto, o que indica haver um erro sistemático no método. Esse erro pode estar associado ao pH da solução, que pode estar diferente do pH estabelecido, assim como a uma possível presença de substâncias que estão atuando como interferentes na reação com os QDs.

CONCLUSÃO

Os QDs CdSe-TGA foram empregados para determinação de mercúrio em amostras de água. Os espectros de fluorescência foram obtidos no comprimento de onda de emissão e de excitação de 550 nm e 365 nm, respectivamente. O método foi aplicado para a determinação de mercúrio, com e sem adição de analito. Entretanto, os resultados foram discrepantes visto que, os valores obtidos na adição de analito foram sempre superiores aos do método proposto, indicando haver um erro sistemático. Contudo, o método mostrou-se aceitável por ser simples, utilizar baixos volumes de reagente e resultar em menor geração de resíduos.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro a ciência e tecnologia, ao Prof. Marcelo Navarro e ao aluno de doutorado Denilson Vasconcelos (DQF-UFPE) pelo fornecimento dos *quantum dots*, ao Prof. André Lavorante e a aluna de graduação Bianca Costa pelo auxílio na utilização do fluorescência (LAQUIS-UFRPE), ao Prof. Severino Alves Jr. e aos alunos Rodrigo Silva e Leonis da Luz pela ajuda no uso do espectrofluorímetro (DQF-UFPE).

REFERÊNCIAS

- 1- AMBIENTE, M. DO MEIO. **Mércurio**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/mercurio>>.
- 2- FREITAS, D. V. et al. Electrochemical synthesis of TGA-capped CdTe and CdSe quantum dots. **Green Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 3247, 2014.
- 3- FRIGERIO, C. et al. Application of quantum dots as analytical tools in automated chemical analysis: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 735, p. 9–22, 2012.
- 4- MESQUITA MICARONI, R. C. D. C.; SILVEIRA BUENO, M. I. M.; JARDIM, W. D. F. Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. **Quimica Nova**, v. 23, n. 4, p. 487–495, 2000.
- 5- SMITH, Y. **O que são pontos quânticos**. Disponível em: <[http://www.news-medical.net/health/Quantum-Dots-What-are-Quantum-Dots-\(Portuguese\).aspx](http://www.news-medical.net/health/Quantum-Dots-What-are-Quantum-Dots-(Portuguese).aspx)>.