

Complementaridade da Fluorescência Molecular e Fluorescência de Raios-X para o estudo de Zn^{2+} e Cd^{2+} complexados com 8-hidroxiquinolina em CTABr e SB3-14

Claudia Pereira (PG), Beatriz Orzechovicz (IC), Aline M. K. Dias (IC), Haidi D. Fiedler (PQ)*, Faruk Nome (PQ).

Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia – Catálise, Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química, Florianópolis, SC. * fiedler@gmc.ufsc.br

Palavras Chave: Zn^{2+} , Cd^{2+} , SB3-14, CTABr, Fluorescência molecular e Raios-X.

Introdução

Trabalhos recentes têm demonstrado a importância e benefícios do meio micelar, o qual facilita a supressão e/ou realce de fluorescência através dos processos de solubilização e compartimentalização dos reagentes.^{1,2} Os complexos formados entre os metais Zn^{2+} e Cd^{2+} e 8-hidroxiquinolina (8QOH), em geral se apresentam pouco solúveis em meio aquoso. Entretanto, têm sua solubilidade aumentada pela utilização de micelas catiônicas do surfactante CTABr.³ No presente trabalho foi realizado o estudo do efeito do surfactante dipolar iônico *N*-tetradecil-*N*,*N*-dimetilamônio-1-propanosulfonato (SB3-14) na determinação e solubilização dos íons metálicos Zn^{2+} e Cd^{2+} complexados com a sonda 8QOH em uma proporção de 1:2. Estas mesmas amostras foram determinadas utilizando-se Fluorescência de Raios-X (XRFS) com objetivo de validar a determinação dos íons metálicos por fluorescência molecular.

Resultados e Discussão

A concentração de Cd^{2+} e Zn^{2+} foi determinada por UV-Vis e por espectroscopia de emissão de fluorescência de 8QOH em meio micelar de CTABr e de SB3-14. Em presença de CTABr, pode-se observar a formação dos complexos entre 8QOH e ambas espécies Zn^{2+} e Cd^{2+} , em função da concentração das mesmas (Figura 1 A e B).

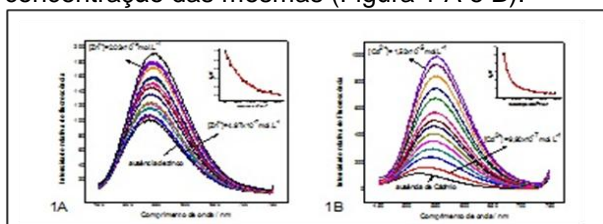
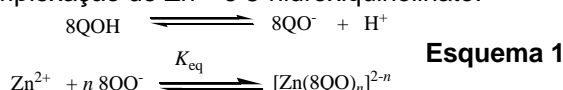


Figura 1A. Realce da fluorescência por Zn^{2+} , $[8QOH]=4 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ $[CTABr]= 4 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ e curva de calibração. 1B. Realce da fluorescência por Cd^{2+} , $[8QOH]= 4 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ $[CTABr]= 4 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ e curva de calibração.

Os resultados podem ser descritos em termos das equações mostradas no esquema 1, que descrevem o equilíbrio de dissociação da 8QOH e a complexação de Zn^{2+} e 8-hidroxiquinolinato.



As equações mostradas no esquema 1 permitem derivar a equação 1.

$$\log\left(\frac{A_{int}}{A_{com} - A_{int}}\right) = \log K_{eq} + n \log[8QO^-]_{free}$$

O equilíbrio descrito corresponde a 1 mol de íon Zn^{2+} com 2 moles de $8QO^-$ com um valor de constante de equilíbrio $K_e = 1.54 \times 10^9$ M⁻². A determinação de Zn^{2+} e Cd^{2+} foi validada por XRFS em presença de contaminantes comuns como Cu^{2+} e S, este último presente no surfactante SB3-14. Os resultados elementares mostrados para o caso do Zn^{2+} (obtidos em atmosfera de hélio) na Figura 2, permitem visualizar que não ocorre problemas significativos de interferência de linhas de emissão.

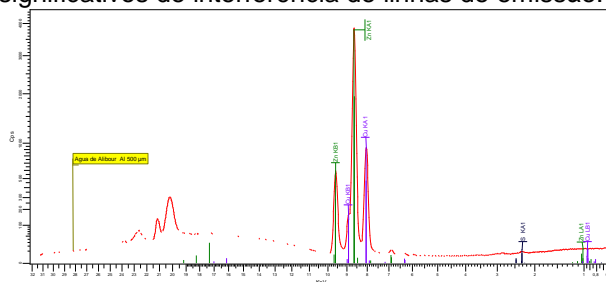


Figura 2. Espectro da amostra de água D'Alibour ($[ZnSO_4]=3,5\%$; $[CuSO_4]=1\%$; álcool etílico = 0,9%, cânfora = 0,1% e água destilada) utilizada para determinação elemental de Zn^{2+} , em atmosfera de hélio (tempo de determinação=150 s; com filtro de Cu com 50 kV).

Conclusões

A determinação de Zn^{2+} e Cd^{2+} foi realizada em meio micelar utilizando-se os surfactantes CTABr e SB3-14. A validação da determinação de Zn^{2+} realizada por fluorescência molecular foi possível através da espectrometria de fluorescência de raios-X. Existe a possibilidade de se trabalhar em pH moderadamente básico na presença de 8-hidroxiquinolina e, na presença de surfactantes evita-se a precipitação dos metais Zn^{2+} e Cd^{2+} .

Agradecimentos

CNPq, TWAS, UFSC, INCT catálise.

¹ Silva, A. F.; Fiedler, H. D.; Nome, F. *J. Phys. Chem. A* 2011, 115, 2509.

² Idrees, M.; Silva, M.; Silva, A. F.; Zimmermann, L. M.; Bruch, J.; Mendonça, C. O.; Almerindo, G. I.; Nome, R. A.; Atvars, T. D. Z.; Fiedler, H. D.; Nome, F. *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 3517.

³ Sapelli, E.; Brandão, T. A. S.; Fiedler, Nome, F. *J. Colloid Interface Sci.* 2007, 314, 214.