

## EXTRAÇÃO/PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ÍONS COBRE NO PONTO NUVEM EXPLORANDO A FORMAÇÃO DE COMPLEXOS COM DMIT [4,5-DIMERCAPTO-1,3-DITIOIOL-2-TIONATO]

Bruna Fabrin Somera, Fernanda Midori de Oliveira, Wagner José Barreto e Sônia Regina Giancoli Barreto

Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Rod. Celso Garcia Cid, PR 445 km 380, Campus Universitário, 86051-990 Londrina - PR, Brasil

César Ricardo Teixeira Tarley\*

Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Rod. Celso Garcia Cid, PR 445 km 380, Campus Universitário, 86051-990 Londrina - PR / Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Bioanalítica, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13083-970 Campinas - SP, Brasil.

Recebido em 24/1/12; aceito em 17/4/12; publicado na web em 20/7/2012

CLOUD POINT EXTRACTION/PRECONCENTRATION OF COPPER IONS EXPLOITING THE FORMATION OF COMPLEXES WITH DMIT [4,5-DIMERCAPTO-1,3-DITHIOL-2-THIONATE]. The present study proposes a method for cloud point preconcentration of copper ions at pH 2.0 based on complexes formed with [4,5-dimercapto-1,3-dithiol-2-thionate] and subsequent determination by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). Under optimal analytical conditions, the method provided limits of detection of 0.84 and 0.45  $\mu\text{g L}^{-1}$ , by preconcentrating 12.0 and 24.0 mL of sample, respectively. The method was applied for copper determination in water samples, synthetic saliva, guarana powder, tea samples and soft drinks and the accuracy was assessed by analyzing the certified reference materials Dogfish Liver (DOLT-4) and Lobster Hepatopancreas (TORT-2).

Keywords: cloud point preconcentration; copper; DMIT [4,5-dimercapto-1,3-dithiol-2-thionate].

## INTRODUÇÃO

A extração no ponto nuvem é uma técnica que se baseia no fenômeno de turbidez de uma solução aquosa contendo surfactante acima da concentração micelar crítica, ocasionado pela adição de alguma substância apropriada (sais ou ácidos) ou por alteração de suas propriedades, como temperatura ou pressão. Quando a solução se torna turva diz-se que o surfactante atinge o ponto nuvem, devido ao decréscimo de sua solubilidade no meio aquoso, e a solução se separa em duas fases isotrópicas, sendo uma rica em surfactante e de pequeno volume contendo os compostos extraídos da solução original, e outra, de grande volume contendo pequena quantidade de surfactante, denominada de fase pobre, que deve ser descartada.<sup>1,2</sup> Devido à partição líquido-líquido dos compostos na fase rica em agregados micelares, bem como pelo caráter atóxico dos surfactantes e elevados fatores de pré-concentração usualmente obtidos, a técnica de extração no ponto nuvem tem sido bastante empregada na pré-concentração de metais e moléculas orgânicas em detrimento da extração convencional líquido-líquido com solventes orgânicos.<sup>3,4</sup> A pré-concentração de íons metálicos no ponto nuvem é comumente realizada na forma de quelato metálico altamente hidrofóbico em meio aquoso, para que o mesmo possa ser retido no interior das estruturas micelares constituídas de cadeias alquílicas.<sup>5</sup> Assim, a adoção adequada do ligante e surfactante pode conferir elevada sensibilidade e seletividade ao método de pré-concentração. Métodos espectrométricos de absorção e emissão atômica associados com a etapa de pré-concentração no ponto nuvem são tradicionalmente relatados na literatura, visando a determinação de metais e/ou especiação em amostras de interesse ambiental, alimentício e clínico.<sup>6</sup> Cita-se, por exemplo, a determinação de chumbo, cobre e cobalto por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) em amostras de águas e alimentos após complexação com 1-feniltiossemicarbazida (1-PTSC) em pH 9,0 e pré-concentração no ponto nuvem.<sup>7</sup> Em trabalho prévio,<sup>8</sup> os autores desenvolveram um método

de pré-concentração no ponto nuvem para determinação de cobre, níquel e cobalto em amostras biológicas, águas naturais e efluentes, solos e amostras de sangue. Neste trabalho foi utilizado o ligante metil-2-piridilcetona (MPKO) cuja reação de complexação ocorreu em pH 10. Dentre outros ligantes utilizados na pré-concentração no ponto nuvem é relatado o uso de 1,2-di-hidroxiantraquinona-3-sulfonato de sódio (vermelho de alizarina S),<sup>9</sup> 2-(2'-benzotiazolilazo)-5-(*N,N*-dietil)aminofenol (BDAP),<sup>10</sup> bis((1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-il)etil) sulfano (BIES),<sup>11</sup> 2-(bromo-2-piridilazo)-5-dietil-amino-fenol (Br-PADAP),<sup>12</sup> 6-[2'-(6'-metilbenzotiazolilazo)-1,2-diidroxi-3,5-benzenodissulfônico (Me-BDBD),<sup>13</sup> 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR),<sup>14</sup> 2-metil-8-hidroxi-quinolina e 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN),<sup>15</sup> 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol (TAN),<sup>16</sup> dietilditiocarbamato de sódio (DDTC)<sup>17</sup> e *O,O*-diethyl ditiophosphate de amônio (DDTP).<sup>18</sup> Apesar dos grandes progressos alcançados no desenvolvimento de métodos analíticos de pré-concentração, são imprescindíveis estudos de novos ligantes para obtenção de métodos com maior seletividade, sensibilidade, robustez e que possam ser aplicados em matrizes com diferentes composições. O ligante [4,5-dimercapto-1,3-ditiol-2-tionato] (DMIT) (Figura 1a), utilizado neste trabalho, pertence à classe dos compostos ditiolenos e possui habilidade de formar complexos estáveis com metais de transição, solúveis em solventes orgânicos e com forte banda de absorção na região visível. Após a síntese do DMIT, este deve ser estabilizado na forma de complexos metálicos com  $\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$  (Figura 1b).<sup>19</sup>

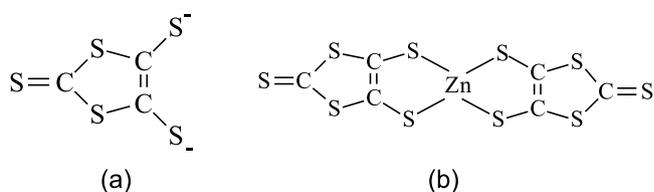


Figura 1. Fórmulas estruturais do ligante [4,5-dimercapto-1,3-ditiol-2-tionato] (DMIT) (a) e  $[\text{Zn}(\text{DMIT})_2]$  ou  $[\text{Zn}(\text{DMIT})_2]^{2-}$  (b)

\*e-mail: ctarleyquim@yahoo.com.br

Devido à natureza da transição eletrônica dos complexos metálicos, alguns trabalhos têm empregado o DMIT no desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  com detecção espectrofotométrica na região visível, porém fazendo uso da extração líquido-líquido com solventes orgânicos, dimetilsulfóxido e metilisobutilcetona.<sup>20,21</sup>

No presente trabalho, o desempenho do ligante DMIT foi avaliado na complexação de íons cobre em meio micelar, com consequente pré-concentração no ponto nuvem. O método desenvolvido foi aplicado na determinação de cobre em amostras de diferentes composições incluindo águas (mineral, torneira e de lago), guaraná em pó, chá solúvel, saliva sintética, refrigerante e materiais biológicos certificados (hepatopâncreas de lagosta e fígado de peixe). A determinação de cobre nestas amostras foi realizada tendo em vista que o elemento é considerado essencial para o ser humano, porém a ingestão de quantidades elevadas o torna nocivo pela interferência nas atividades catalíticas de algumas enzimas. A falta ou excesso de cobre podem causar distúrbios, provocando hiper ou hipocupremia.<sup>22</sup>

## PARTE EXPERIMENTAL

### Instrumentação

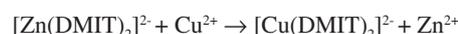
As medidas de absorvância foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica com chama (Shimadzu, Tóquio-Japão) equipado com uma lâmpada de cátodo oco para cobre e lâmpada de deutério para correção de fundo. A corrente de lâmpada foi operada em 6 mA e o comprimento de onda foi mantido em 324,7 nm. A chama ar-acetileno foi utilizada na vazão de 1,8 L min<sup>-1</sup> de acetileno e 10,0 L min<sup>-1</sup> de ar e vazão do nebulizador em 5,0 mL min<sup>-1</sup>. Para o ajuste de pH das soluções padrão e amostras foi utilizado um pHmetro (Metrohm 826 mobile, Holanda). Um banho termostatizado (Marconi, modelo MA 127-Piracicaba-Brasil) foi utilizado para que o ponto nuvem fosse atingido e a separação de fases foi auxiliada empregando centrífuga (Fanem®, modelo 206, São Paulo-Brasil). A degaseificação das amostras de refrigerantes foi realizada em banho ultrassônico (Unique, modelo USC 1400, Indaiatuba-Brasil). A digestão das amostras foi realizada utilizando um bloco digestor (Marconi, Piracicaba-Brasil).

### Reagentes e soluções

A fim de minimizar contaminações das vidrarias, todas foram previamente limpas em banhos de  $\text{HNO}_3$  10% (v/v) por 24 h e lavadas com água destilada/deionizada. Além disso, foram adotados brancos do método a fim de compensar possíveis contaminações. Soluções estoque de  $\text{Cu}^{2+}$  117,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  foram preparadas pela diluição do padrão de 1000 mg L<sup>-1</sup> (Merck-Alemanha). Soluções do surfactante não iônico Triton X-114 foram preparadas a partir do reagente (Acros- Bélgica) em água deionizada em sistema de purificação Milli-Q (Millipore, Brasil). Soluções estoque de  $2,82 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> do ligante DMIT [4,5-dimercapto-1,3-ditiol-2-tionato] estabilizado na forma de  $[\text{Zn}(4,5\text{-dimercapto-1,3-ditiol-2-tionato})_2]$ , ou seja  $[\text{Zn}(\text{DMIT})_2]^{2-}$ , foram preparadas dissolvendo 0,0130 g do reagente e diluindo em 100 mL de dimetilsulfóxido (Acros-Bélgica). A síntese de  $[\text{Zn}(4,5\text{-dimercapto-1,3-ditiol-2-tionato})_2]$  foi realizada de acordo com trabalho prévio.<sup>19</sup> Soluções tampão de fosfato e KCl/HCl foram preparadas a partir de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (Merck-Alemanha) e KCl e HCl (Merck), respectivamente, sem prévia purificação. Para a digestão das amostras, foram utilizados ácido nítrico concentrado (Merck) e peróxido de hidrogênio 30% (v/v) (Merck). Os demais reagentes empregados foram de grau analítico.

### Procedimento de pré-concentração no ponto nuvem

Em tubos de ensaio com capacidade de 15 mL, contendo 12 mL de solução padrão de  $\text{Cu}^{2+}$  ou amostras, foram adicionados, sequencialmente, 1,0 mL de solução tampão pH 2,0 KCl/HCl 1,4 mol L<sup>-1</sup>, 500  $\mu\text{L}$  de Triton X-114 1,4% (v/v) e 500  $\mu\text{L}$  de  $[\text{Zn}(4,5\text{-dimercapto-1,3-ditiol-2-tionato})_2]$   $2,82 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>. Sob estas condições, a concentração final de  $[\text{Zn}(4,5\text{-dimercapto-1,3-ditiol-2-tionato})_2]$ , Triton X-114 e do tampão foram, respectivamente,  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, 0,05% (v/v) e 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Quando necessário, dependendo do teor de cobre nas amostras, 24 mL foram submetidos à pré-concentração, mantendo as mesmas proporções de Triton X-114,  $[\text{Zn}(4,5\text{-dimercapto-1,3-ditiol-2-tionato})_2]$  e tampão KCl/HCl. A solução resultante da mistura dos reagentes foi agitada manualmente e submetida ao aquecimento por 5 min a 50 °C, por meio de um banho termostatizado. A equação química da reação de deslocamento de  $\text{Zn}^{2+}$  em  $[\text{Zn}(\text{DMIT})_2]^{2-}$  pelos íons  $\text{Cu}^{2+}$  pode ser descrita como:



A fase rica foi separada da fase pobre por meio de centrifugação (3200 rpm) durante 10 min. O sobrenadante (fase pobre) foi retirado com auxílio de uma pipeta de Pasteur e, a fase rica, diluída em 300  $\mu\text{L}$  de uma solução de  $\text{HNO}_3$  1,0 mol L<sup>-1</sup> em etanol para diminuir sua viscosidade, com determinação posterior por FAAS.

### Amostras/preparo das amostras

A amostra de água de torneira foi obtida no Departamento de Química da UEL, sendo coletada após a abertura da torneira por 2 min. As amostras de água mineral foram adquiridas em supermercados da cidade de Londrina-PR. Foram coletados 1000 mL de água do Lago Igapó, localizado em Londrina, em frascos de polipropileno com adição posterior de 0,3 mL de ácido nítrico concentrado, visando evitar o crescimento de micro-organismos. No laboratório, a amostra foi filtrada a vácuo usando membranas de acetato de celulose 0,45  $\mu\text{m}$ . A amostra de saliva sintética foi preparada segundo dados da literatura.<sup>23</sup>

Todas as amostras de água (95 mL) tiveram o pH ajustado para 2,0 com KCl/HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e o volume completado para 100 mL; posteriormente, foram submetidas à pré-concentração no ponto nuvem.

As amostras de refrigerantes foram submetidas à degaseificação em banho ultrassônico durante 120 min. As amostras de guaraná em pó foram pesadas (500 mg) e digeridas com 20 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado, durante 4 h, a 110 °C em bloco digestor. Na sequência, as amostras foram resfriadas com adição posterior de 5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (v/v).<sup>24</sup> A solução resultante foi aquecida em chapa de aquecimento em cerca de 100 °C até quase a secura, com ajuste posterior do pH em 2,0 e aferição em balão volumétrico de 50 mL. No preparo da amostra de chá solúvel, 390 mg foram dissolvidos em 40 mL de água fervente. A solução foi tamponada em pH 2,0 e transferida para balão volumétrico de 50 mL. Em seguida, a solução foi centrifugada para eliminar alguns particulados não dissolvidos. A fim de avaliar se todo conteúdo de cobre presente no chá solúvel foi disponibilizado para a fase aquosa com o aquecimento, efetuou-se a digestão de 390 mg do chá utilizando o mesmo procedimento descrito para o preparo das amostras de guaraná. A exatidão do método para as amostras supracitadas foi averiguada por meio de testes de adição e recuperação.

Amostras de material certificado de referência, fígado de peixe (DOLT-4) e hepatopâncreas de lagosta (TORT-2) adquiridos da *National Research Council of Canada* (NRCC) foram digeridas empregando bloco digestor. Porções de 190 mg de DOLT-4 e 140 mg de TORT-2 foram decompostas com 20 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado em temperatura de 110 °C durante 4 h. Após, 5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (v/v)

foram adicionados à solução, que foi aquecida em chapa elétrica em cerca de 100 °C até quase a secura com ajuste posterior do pH com solução tampão KCl/HCl (pH 2,0) e aferição em balão volumétrico de 100 e 250 mL, respectivamente, para DOLT-4 e TORT-2.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Otimização do procedimento de pré-concentração no ponto nuvem

A fim de avaliar a influência das variáveis pertinentes no sistema de pré-concentração no ponto nuvem, utilizou-se um planejamento fatorial completo  $2^4$ . As variáveis investigadas foram: pH da amostra, concentração de  $[\text{Zn}(\text{DMIT})_2]^{2+}$ , concentração de Triton X-114 e tempo de incubação no banho termostatizado. Na Tabela 1 são mostradas as variáveis e os níveis estudados, bem como a resposta analítica média obtida em duplicata em cada experimento. Todos os experimentos do planejamento fatorial foram conduzidos com a concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  fixa em  $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$ . A concentração do tampão foi mantida em  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e o banho termostatizado em  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nestas condições, mediante estudos prévios e suportados por dados da literatura, há formação do ponto nuvem em  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  utilizando-se o surfactante Triton X-114<sup>2</sup>, bem como boa capacidade tamponante em  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de tampão.

**Tabela 1.** Variáveis, seus respectivos níveis empregados no planejamento fatorial  $2^4$  e respectivas respostas analíticas

Variáveis	Níveis	
	(-) Mínimo	(+) Máximo
$[\text{Zn}(\text{DMIT})_2]^{2+}$ (L) ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$3,15 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$
Triton X-114 (T) % (v/v)	0,01	0,1
pH	2,0 <sup>1</sup>	6,5 <sup>2</sup>
Tempo do banho (TB) (min)	5,0	20,0

Ensaio	(L)	(T)	(pH)	(TB)	Absorbância	
					média (altura do pico)	Variância
1	-	-	-	-	0,1222	$9,24 \times 10^{-5}$
2	+	-	-	-	0,1020	$2,45 \times 10^{-5}$
3	-	+	-	-	0,0355	$3,20 \times 10^{-5}$
4	+	+	-	-	0,0274	$1,35 \times 10^{-5}$
5	-	-	+	-	0,1447	$4,5 \times 10^{-4}$
6	+	-	+	-	0,0794	$1,60 \times 10^{-4}$
7	-	+	+	-	0,0339	$3,20 \times 10^{-7}$
8	+	+	+	-	0,0326	$3,12 \times 10^{-4}$
9	-	-	-	+	0,0551	$1,03 \times 10^{-4}$
10	+	-	-	+	0,1481	$1,37 \times 10^{-4}$
11	-	+	-	+	0,0163	$8,00 \times 10^{-6}$
12	+	+	-	+	0,0238	$1,60 \times 10^{-4}$
13	-	-	+	+	0,1127	$1,59 \times 10^{-3}$
14	+	-	+	+	0,0810	$1,80 \times 10^{-4}$
15	-	+	+	+	0,0314	$1,51 \times 10^{-5}$
16	+	+	+	+	0,0311	$1,44 \times 10^{-6}$

<sup>1</sup>tampão KCl/HCl; <sup>2</sup>tampão fosfato

Os efeitos principais das variáveis, bem como das interações foram determinados de acordo com a Equação 1:

$$\text{Efeito} = \bar{R}(+) + \bar{R}(-) \quad (1)$$

onde  $\bar{R}(+)$  e  $\bar{R}(-)$  representam, respectivamente, a média das respostas obtidas no maior e menor nível para cada variável e interação.

Para determinar o erro padrão dos efeitos reunidos na Tabela 2, determinou-se inicialmente a estimativa conjunta da variância ( $s_p^2$ ) de  $1,933 \times 10^{-4}$  com 16 graus de liberdade (Equação 2).

$$s_p^2 = \frac{(n_A - 1)s_A^2 + (n_B - 1)s_B^2}{(n_A - 1) + (n_B - 1)} \quad (2)$$

onde  $n$  é 2 (duplicata realizada em cada experimento) e  $s^2$  é a variância obtida em cada experimento.

**Tabela 2.** Efeito das variáveis, interações e valor do erro padrão

Variáveis e suas interações	Efeito $\pm$ erro padrão
L	$-0,00330 \pm 0,0104$
T	$-0,07665 \pm 0,0104$
pH	$0,00203 \pm 0,0104$
TB	$-0,00973 \pm 0,0104$
LxT	$0,00274 \pm 0,0104$
LxpH	$-0,02134 \pm 0,0104$
LxTB	$0,02040 \pm 0,0104$
TxpH	$0,00450 \pm 0,0104$
TxTB	$0,00310 \pm 0,0104$
pHxTB	$0,00120 \pm 0,0104$
LxTxpH	$0,02110 \pm 0,0104$
LxTxTB	$-0,01630 \pm 0,0104$
LxpHxTB	$-0,01180 \pm 0,0104$
TxpHxTB	$0,00350 \pm 0,0104$
LxTxpHxTB	$0,00810 \pm 0,0104$

L =  $[\text{Zn}(\text{DMIT})_2]^{2+}$ , T = Triton X-114, TB = temperatura do banho

Por meio da Equação 3 foi determinada a variância experimental de  $2,41 \times 10^{-5}$ .

$$V(\text{efeito}) = V[\bar{R}(+)] + V[\bar{R}(-)] = \frac{s_p^2}{n} + \frac{s_p^2}{n} \quad (3)$$

onde  $n = 16$ , pois existem 16 respostas com sinal positivo e outras 16 com sinal negativo. O erro padrão dos efeitos  $[s(\text{efeito})]$  de  $4,915 \times 10^{-3}$  foi finalmente determinado extraindo-se a raiz da variância experimental. Com o erro padrão foram construídos intervalos de confiança para os valores dos efeitos, utilizando a distribuição  $t$  de Student, como apresentado pela Equação 4.

$$\text{IC} = \text{Efeito} \pm t_{n-1} \cdot s(\text{efeito}) \quad (4)$$

De acordo com a Equação 4, os efeitos apenas serão considerados estatisticamente significativos quando o erro padrão do efeito, multiplicado pelo valor de  $t$  crítico (2,120 para 16 graus de liberdade),<sup>25</sup> com 95% de confiança, for menor que os efeitos. Assim, obteve-se o erro padrão de 0,0104.

A Tabela 2 reúne os efeitos principais, bem como os efeitos de interação das variáveis estudadas, precedidos dos erros associados a cada efeito. Pode-se verificar que dentre todos os fatores, apenas o surfactante Triton X-114 apresentou efeito significativo, com valor negativo ( $-0,07665$ ), indicando que o aumento da concentração do Triton X-114 de 0,01 para 0,1% (v/v) promove decréscimo na resposta analítica. Este comportamento era esperado em face do maior volume da fase rica, provocando diluição da mesma. A concentração estudada do ligante dentro do domínio experimental de  $3,15 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  não apresentou efeito significativo, pois em ambos os níveis estudados a quantidade de matéria do ligante em relação aos íons  $\text{Cu}^{2+}$  era maior. A presença de  $\text{Zn}^{2+}$  na fase pobre, determinada por FAAS,

confirmou a eficiência da reação de deslocamento de  $Zn^{2+}$  pelos íons  $Cu^{2+}$  no complexo  $Zn(DMIT)_2^{2-}$  em meio micelar. Optou-se por fixar a concentração de  $Zn(DMIT)_2^{2-}$  em  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  para os estudos posteriores, com intuito de obter maior extensão linear para a curva de calibração. O efeito do pH também não apresentou efeito significativo, mostrando que a reação de deslocamento, mediante a complexação do DMIT com  $Cu^{2+}$ , ocorre em ampla faixa de pH, evidenciando robustez para este parâmetro. Assim sendo, adotou-se o pH 2,0 no procedimento de pré-concentração no ponto nuvem visando evitar, mediante a adição de álcalis, a precipitação e/ou coprecipitação de constituintes das amostras digeridas em meio ácido. O tempo de permanência no banho termostatizado a  $50^\circ\text{C}$ , variando de 5 a 20 min, não influenciou na resposta analítica, corroborando com dados previamente publicados,<sup>21</sup> onde a reação de complexação em meio de metilisobutilcetona ocorre em 2 min. Em relação aos efeitos de interação, cita-se, por exemplo, a interação LxTB com efeito significativo de 0,02040, que pode ser facilmente compreendido considerando a necessidade de se ter, simultaneamente, um tempo de banho adequado para que a reação de complexação seja mais eficiente ao se empregar maiores concentrações do ligante. Apesar desta significância, optou-se por manter o tempo do banho em 5 min nos estudos subsequentes para garantir maior frequência analítica ao método.

Diante dos resultados obtidos, a otimização final da concentração de Triton X-114 foi realizada univariadamente variando de 0,03 a 0,5% (v/v). A Figura 2 mostra que a melhor resposta analítica foi obtida a uma concentração de 0,05% (v/v), a qual foi mantida nos estudos posteriores. Cabe salientar que no caso do pH, ainda se efetuou um experimento univariado em pH 9,0 sob condições otimizadas, *i.e.*  $Zn(DMIT)_2^{2-}$   $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , temperatura do banho  $50^\circ\text{C}$ , tempo do banho de 5 min e concentração do tampão  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e Triton X-114 0,05 % (v/v). O valor de absorvância de 0,153 foi similar à melhor condição obtida nos ensaios na Figura 2, revelando que a complexação de  $Cu^{2+}$  também ocorre em meio alcalino.

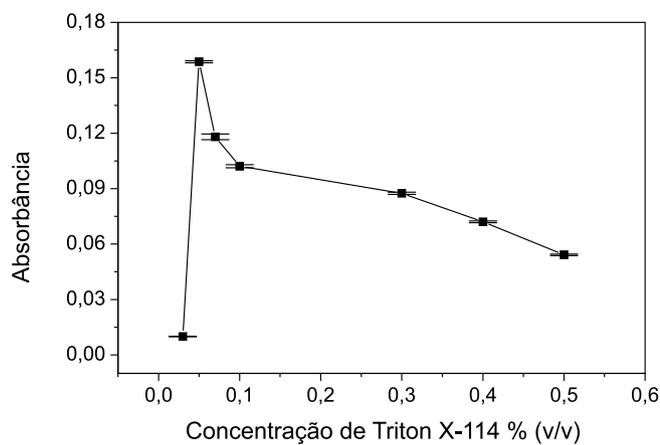


Figura 2. Efeito da concentração de Triton X-114 no sinal de absorvância de cobre

#### Avaliação de íons concomitantes na pré-concentração de cobre

O efeito de íons concomitantes no método de pré-concentração foi avaliado por meio da comparação do sinal analítico de uma solução de cobre de  $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$  submetida à pré-concentração, com soluções binárias de cobre e concomitante, em diferentes proporções. Percentuais de recuperação do sinal analítico de  $Cu^{2+}$  variando de 90 a 115% foram considerados toleráveis para prever ausência de interferência. Como apresentado na Figura 3a e b, os íons  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  com concentrações de até  $50.000 \mu\text{g L}^{-1}$  [razão analito/concomitante de 1/500 (m/m)] não interferem na pré-concentração

de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $Cu^{2+}$ . Também, a pré-concentração de  $Cu^{2+}$  não foi afetada pela presença de  $Sb^{3+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $UO_2^{2+}$  ou  $Ni^{2+}$  com concentrações de até  $5.000 \mu\text{g L}^{-1}$  [razão analito/concomitante de 1/50 (m/m)]. De todos os concomitantes avaliados, a pré-concentração de  $Cu^{2+}$  foi menos tolerável à presença de  $Pb^{2+}$  na concentração de  $5.000 \mu\text{g L}^{-1}$  [razão analito/concomitante de 1/50 (m/m)], rendendo um percentual de recuperação de 75%. Neste caso, tal comportamento pode ser explicado tendo em vista que ambos, enxofre da molécula de DMIT e  $Pb^{2+}$ , são considerados, de acordo com a teoria ácido-base de Pearson,<sup>26</sup> bases e ácidos moles, respectivamente, justificando o efeito competitivo dos íons  $Pb^{2+}$  com  $Cu^{2+}$  pelo ligante DMIT. Ainda que exista este efeito, o método se mostra satisfatório para pré-concentração de  $Cu^{2+}$  na presença de íons concomitantes, pois os teores de  $Pb^{2+}$  presentes nas amostras analisadas neste trabalho estão normalmente abaixo de  $5.000 \mu\text{g L}^{-1}$ .

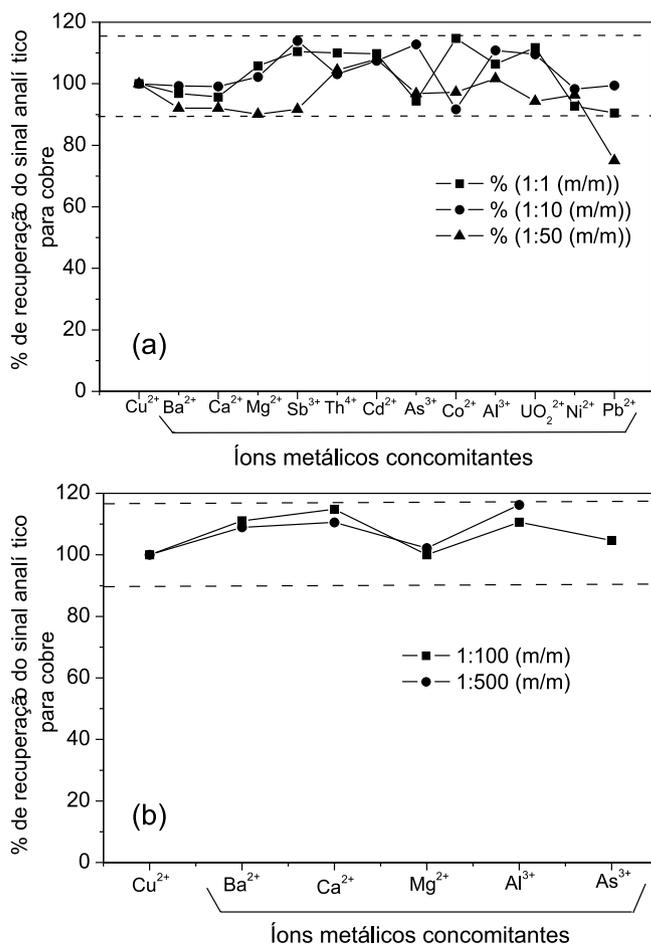


Figura 3. Efeito de íons concomitantes no percentual de recuperação do sinal analítico de cobre

#### Determinação das características analíticas e aplicação do método

A Tabela 3 apresenta as características analíticas do método, obtidas quando 12 mL de solução padrão de cobre são pré-concentrados. O fator de pré-concentração foi calculado como a razão entre o coeficiente angular da curva feita com e sem a etapa de pré-concentração. O índice de consumo (IC) determina o volume em mililitros que o método de pré-concentração necessita para a obtenção de um fator de pré-concentração. Em outras palavras, o IC pode ser calculado como  $IC = \text{volume da amostra} / \text{fator de pré-concentração}$ . Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados de acordo

com recomendações da IUPAC,<sup>27</sup> sendo  $LD = 3 \cdot std/m$  e  $LQ = 10 \cdot std/m$ , onde  $std$  é o desvio padrão absoluto de 10 medidas do branco e  $m$  é o coeficiente angular da equação da curva de calibração. Quando o volume de pré-concentração da amostra foi aumentado para 24 mL, os limites de detecção e quantificação foram reduzidos a 0,45 e 1,5  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, por conta do aumento do fator de pré-concentração para 22,6; a nova faixa dinâmica de calibração obtida foi de 1,5 até 150  $\mu\text{g L}^{-1}$  - Abs = 0,0025 + 0,00180[Cu<sup>2+</sup>,  $\mu\text{g L}^{-1}$ ] ( $r = 0,9990$ ) e o índice de consumo elevado para 0,94 mL.

**Tabela 3.** Características analíticas do método de pré-concentração de cobre no ponto nuvem

Parâmetros	
Faixa dinâmica de calibração	2,8 até 210,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ - Abs = -0,0012 + 0,001353[Cu <sup>2+</sup> , $\mu\text{g L}^{-1}$ ] ( $r = 0,9999$ )
Fator de pré-concentração	17
Índice de consumo (mL)	0,70 mL
Precisão em termos de repetibilidade expressa como desvio padrão relativo para 20 e 160 $\mu\text{g L}^{-1}$ ( $n = 10$ )	5,19 e 2,84%
Limite de detecção ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,84
Limite de quantificação ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	2,80

A fim de avaliar a aplicabilidade do método em diferentes matrizes, foram realizados testes de adição e recuperação nas amostras reunidas na Tabela 4. Cabe salientar que, devido aos baixos teores de cobre nas amostras de refrigerante, água mineral, água do Lago Igapó, água de torneira e saliva sintética, se optou por elevar o volume de pré-concentração para 24 mL. Como pode ser constatado na Tabela 4, a ausência de interferência de matriz é assegurada para todas as amostras de refrigerante, águas e saliva sintética analisadas, com base nos percentuais de recuperação (97,5 a 102,7%). Portanto, o método exibe sensibilidade e seletividade satisfatória para o monitoramento de cobre nestas amostras. Como esperado, não foi detectada a presença de cobre na amostra de saliva sintética, porém, o método pode ser útil para monitorar de maneira não invasiva íons Cu<sup>2+</sup> em saliva humana e auxiliar em diagnósticos de doenças relativas ao metabolismo deste elemento.<sup>28,29</sup> A Tabela 4 também apresenta os resultados da determinação de cobre nas amostras de guaraná em pó e chá solúvel com resultados de recuperação satisfatórios, atestando aplicabilidade do método. O conteúdo de cobre na amostra de chá solúvel, submetido à dissolução em água fervente foi bastante similar àquele encontrado na amostra digerida, revelando que o aquecimento com água fervente

**Tabela 4.** Determinação de cobre em amostras de refrigerantes, águas, saliva sintética, guaraná em pó, chá solúvel e resultados de recuperação

Amostras	Concentração de cobre adicionada ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Concentração de cobre encontrada <sup>1</sup> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Recuperação (%)
Refrigerante à base de guaraná	0	5,74 ± 0,07	-
	6,0	12,00 ± 0,11	102,2
Refrigerante à base de cola	0	5,49 ± 0,08	-
	6,0	11,20 ± 0,08	97,5
Água mineral marca A	0	7,72 ± 0,11	-
	6,0	13,88 ± 0,04	101,2
Água mineral marca B	0	7,85 ± 0,08	-
	6,0	13,83 ± 0,08	99,9
Água mineral marca C	0	7,58 ± 0,07	-
	6,0	13,56 ± 0,17	99,9
Água do Lago Igapó	0	9,34 ± 0,10	-
	6,0	15,23 ± 0,07	99,3
Água de torneira	0	8,73 ± 0,11	-
	6,0	14,71 ± 0,08	99,9
Saliva sintética	0	ND	-
	6,0	6,16 ± 0,04	102,7

Amostras	Concentração de cobre adicionada ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Concentração de cobre encontrada <sup>1</sup> ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Recuperação (%)
Guaraná em pó marca A	0	15,17 ± 0,86	-
	0,7	15,88 ± 0,26	100,0
Guaraná em pó marca B	0	13,54 ± 0,92	-
	0,7	14,29 ± 0,06	100,4
Chá solúvel (sem digestão ácida)	0	1,80 ± 0,01	-
	0,9	2,67 ± 0,01	98,9
Chá solúvel (com digestão ácida)	0	1,78 ± 0,07	-
	0,9	2,71 ± 0,02	101,1

1 = valores expressos como média ( $n = 3$ ) e desvio padrão. ND = não detectado

promove, como esperado, a transferência de todo conteúdo de cobre presente na amostra para a fase líquida.

A exatidão do método foi avaliada por meio da análise ( $n = 3$ ) dos materiais certificados DOLT-4 e TORT-2, rendendo os respectivos teores de cobre de  $31,0 \pm 2,0$  e  $96,0 \pm 4,5 \text{ mg kg}^{-1}$ , estatisticamente iguais (teste  $t$  com um nível de confiança de 95%)<sup>30</sup> aos valores certificados de  $31,2 \pm 1,1$  e  $106 \pm 10 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Na Tabela 5 são apresentados, a título de comparação, os parâmetros analíticos do método desenvolvido com aqueles de outros

**Tabela 5.** Características analíticas e condições experimentais de métodos de extração/pré-concentração de Cu<sup>2+</sup> no ponto nuvem com determinação por FAAS

Ligante	Volume de pré-concentração (mL)	Fator de pré-concentração	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Faixa linear ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	pH	Tempo do banho (min)	Temperatura do banho ( $^{\circ}\text{C}$ )	Surfactante	Ref.
1-PTSC	50	25	0,67	250-5000	9,0	20	50	Triton X-114	7
MPKO	15	65	1,6	10-250	10	25	45	Triton X-114	8
Me-BDBD	10	14	1,5	1,5-100	7,0	28	45	Triton X-114	13
TAN	50	55,6	0,27	0,27-100	8,6	15	40	Triton X-114	16
Mistura de ácidos carboxílicos e amina	100	-	10	-	9,0	20	75	OP-10	31
PDBDM	15	30	0,6	10-260	10,0	15	45	Triton X-114	32
DDTC	10	22	0,5	5-300	5,0	5	30	Triton X-114	33
DMIT	12	17	0,84	2,8-210	2,0	5	50	Triton X-114	Trabalho atual

LD = limite de detecção; PDBDM = 4-(fenildiazetil)benzeno-1,3-diamina; 1-PTSC = 1-feniltiosemicarbazida; TAN = 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol; BDAP = 2-(2'-benzotiazolilazo)-5-(*N,N*-dietil)aminofenol; DDTC = dietilditiocarbamato de sódio; MPKO = metil-2-piridilcetona; Me-BDBD = 6-[2'-(6'-metilbenzotiazolilazo)-1,2-di-hidroxi-3,5-benzenodissulfônico; OP-10 = alquilfenol polioxiethylato.

métodos previamente publicados, onde se observa, de maneira geral, que o método proposto possui vantagens no tocante ao baixo consumo de amostra, baixo limite de detecção e alta frequência analítica por conta do reduzido tempo de incubação no banho (5 min).

## CONCLUSÃO

Neste trabalho foi investigado pela primeira vez o uso do ligante DMIT [4,5-dimercapto-1,3-ditiol-2-tionato] na extração/pré-concentração de íons cobre em meio micelar baseada na técnica do ponto nuvem. Além de ser ambientalmente amigável, a pré-concentração em meio micelar de  $\text{Cu}^{2+}$  fazendo uso do ligante DMIT pôde ser executada em meio ácido e básico sem alteração da resposta analítica, conferindo alta robustez ao método. O emprego de planejamento fatorial  $2^4$  foi útil para determinação das melhores condições do método, com baixo consumo de tempo e de reagentes. Também, mediante o baixo limite de detecção e os resultados satisfatórios nos estudos de seletividade, o método apresentou êxito na determinação de cobre em baixas concentrações nas matrizes de diferentes composições (águas, refrigerantes, saliva sintética, materiais biológicos e vegetais). Considerando os resultados obtidos, constata-se que a ampliação do uso do DMIT como ligante de íons metálicos em procedimentos de pré-concentração no ponto nuvem associados à determinação por FAAS é promissora e novos métodos poder ser concebidos, visando melhorias na sensibilidade e seletividade do procedimento analítico.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, CAPES, Fundação Araucária do Paraná, FAEPE-UEL e INCTBio (Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Bioanalítica) pelo apoio financeiro e bolsas concedidas.

## REFERÊNCIAS

- Nascentes, C. C.; Arruda, M. A. Z.; Maniasso, N.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 483.
- Bezerra, M. A.; Ferreira, S. L. C.; *Extração em Ponto Nuvem: Princípios e Aplicações e Química Analítica*, 1ª ed., Edições UESB: Vitória da Conquista, 2006.
- Sussulini, A.; Arruda, M. A. Z.; *Eclat. Química* **2006**, *31*, 73.
- Wang, L.; Cai, Y.; He, B.; Yuan, C.; Shen, D.; Shao, J.; Jiang G.; *Talanta* **2006**, *70*, 47.
- Paleólogos, E. K.; Giokas, D. L.; Karayannis, M. I.; *Trends Anal. Chem.* **2005**, *24*, 426.
- Bezerra, M. D.; Arruda, M. A. Z.; Ferreira, S. L. C.; *Appl. Spectrosc. Rev.* **2005**, *40*, 269.
- Citak, D.; Tuzen, M.; *Food Chem. Toxicol.* **2010**, *48*, 1399.
- Ghaedi M.; Shokrollahi, A.; Ahmadi, F.; Rajabi, H. R.; Soyylak, M.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, *150*, 533.
- Satiroglu, N.; Arpa, C.; *Microchim. Acta* **2008**, *162*, 107.
- Lemos, V. A.; Santos, M. S.; David, G. T.; Maciel, M. V.; Bezerra, M. A.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, *159*, 245.
- Ghaedi, M.; Shokrollahi, A.; Niknam, K.; Nikam, E.; Najibi, A.; Soyylak, M.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *168*, 1022.
- Bezerra, M. A.; Bruns, R. E.; Ferreira, S. L. C.; *Anal. Chim. Acta* **2006**, *580*, 251.
- Lemos, V. A.; Santos, M. S.; dos Santos, J. S.; Vieira, D. R.; Novaes, C. G.; *Microchim. Acta* **2007**, *157*, 215.
- Silva, E. L.; Roldan, P. S.; Giné, M. F.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *171*, 1133.
- Kolachi, N. F.; Kazi, T. G.; Khan, S.; Wadhwa, S. K.; Baig, J. A.; Afridi, H. I.; Shah, A. Q.; Shah, F.; *Food Chem. Toxicol.* **2011**, *49*, 2548.
- Chen, J.; Teo, K. C.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, *450*, 215.
- Amais, R. S.; Tarley, C. R. T.; *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.* **2008**, *53*, 130.
- Souza, J. M. O.; Tarley, C. R. T.; *Anal. Lett.* **2008**, *41*, 2465.
- Barreto, W. J.; Ribeiro, M. C. C.; Santos, P. S.; *J. Mol. Struct.* **1992**, *269*, 7584.
- Barreto, W. J.; Barreto, S. R. G.; Ruiz, L. D.; Ishikawa, D. N.; Scarmínio, I. S.; *Anal. Sci.* **2005**, *21*, 549.
- Barreto, S. R. G.; Nozaki, J.; Barreto, W. J.; *Microchem. J.* **1999**, *62*, 223.
- Sargentelli, V.; Mauro, A. E.; Massabni, A. C.; *Quim. Nova* **1996**, *19*, 290.
- Khairy, M.; Kadara, R. O.; Kampouris, D. K.; Banks, C. E.; *Anal. Methods* **2010**, *2*, 645.
- Oliveira, F. M.; Somera, B. F.; Corazza, M. Z.; Segatelli, M. G.; Ribeiro, E. S.; Lima, E. C.; Dias, S. L. P.; Tarley, C. R. T.; *Talanta* **2011**, *85*, 2417.
- Barros Neto, B.; Scarmínio, I. S.; Bruns, R. E.; *Planejamento e Otimização de Experimentos*, 2ª ed., Editora Unicamp: Campinas, 1996.
- Ralph, G. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
- Long, G. L.; Winefordner, J. D.; *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 712.
- Watanabe, K.; Tanaka, T.; Shigeni, T.; Hayashida, Y.; Maki, K.; *J. Trace Elem. Med. Biol.* **2009**, *23*, 93.
- Hong, J. E.; Duncan, S. E.; Dietrich, A. M.; O'Keefe, S. F.; Eigel, W. N.; Mallikarjunan, K.; *J. Agric. Food Chem.* **2009**, *57*, 6967.
- Harris, D. C.; *Análise Química Quantitativa*, 6ª ed., LTC – Livros Técnicos e Científicos Ed. S. A.: Rio de Janeiro, 2005.
- Kulichenko, S. A.; Doroschuk, V. O.; Lelyshok, S. O.; *Talanta* **2003**, *59*, 767.
- Shokrollajo, A.; Ghaedi, M.; Hossaini, O.; Khanjari, N.; Soyylak, M.; *J. Hazard. Mat.* **2008**, *160*, 435.
- Gao, Y.; Wu, P.; Li, W.; Xuan, Y.; Hou, X.; *Talanta* **2010**, *81*, 586.