

MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DO COBRE COM O REAGENTE N-FENILGLICINA*

Nelson de ARAUJO**

RESUMO: Visando elaborar um novo método espectrofotométrico para determinação quantitativa de cobre, foram investigadas as condições ideais para a reação entre esse elemento e o reagente N-fenilglicina. Dentre os parâmetros estudados ficou constatado que essa reação originou a formação de um complexo relativamente estável de coloração amarelada, num meio aquoso levemente amoniacal (pH 7,2), cuja formação é acelerada pelo aquecimento durante 30 minutos à temperatura de 50°C. O complexo N-fenilglicina-Cu apresentou um máximo de absorvância no intervalo de comprimento de onda de 440 a 450 nm e uma relação linear entre absorvâncias e concentrações foi constatada para concentrações de cobre no intervalo 0,5 - 2,5 ppm.

UNTERMOS: Cobre; N-fenilglicina, espectrofotometria.

INTRODUÇÃO

GAPCHENKO¹ foi o primeiro a utilizar a N-fenilglicina ou ácido anilinoacético ($C_6H_5NHCH_2COOH$) para fins de análise química. Este autor desenvolveu um método bastante seletivo para reconhecimento do cobre. Em presença de ácido acético pode-se caracterizar o cobre ao lado de qualquer outro metal com exceção de cério, ouro, prata e mercúrio I. Estes dois últimos metais podem ser separados por precipitação com ácido clorídrico diluído, restando apenas o cério e o ouro como interferentes.

* Parte da Tese de Mestrado apresentada pelo autor à Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC/RJ).

** Departamento de Ciências - Faculdade de Engenharia - UNESP - 15378 - Ilha Solteira - SP.

Nas condições descritas por Gapchenko forma-se em presença do cobre uma coloração intensamente verde. Devido à grande seletividade desta reação e devido ao fato de que ninguém mais se ocupou para aperfeiçoá-la para fins quantitativos, foi iniciado este trabalho.

A Tabela 1 seguinte dá uma idéia sobre os métodos colorimétricos existentes para o cobre.

TABELA 1 - Métodos colorimétricos para a determinação de Cobre

Ligante	Comp. de onda (nm)	Concentração (µg/ml)
Ditizona ²	550	0,1 - 2
Na-dietilditiocarbamato ³	436	0,001
Neo-cuproína ⁴	457	0,4 - 8
Pb-dietilditiocarbamato ²	436	0,2
Na-salicilato ⁵	520	2 - 9
Tiocianato de amônio ⁶	380	1 - 10
Zincon ⁷	600	0,5 - 2
Cuproína ⁴	546	0,5 - 10
Ácido rubeânico ⁴	440	0,1
Batocuproína ²	479	0,25 - 5

Estes métodos todos têm as suas vantagens mas também todos eles apresentam dificuldades. Assim, tratando-se da ditizona, deve-se ter em vista que este reagente forma quelatos coloridos com um grande número de íons metálicos e as condições devem ser mantidas com grande rigor. Os mais sérios interferentes são o ferro, o mercúrio e a prata. O método do dietilditiocarbamato pode ser aplicado na presença de restrita quantidade desses elementos, mas há outros interferentes como manganês, níquel e cobalto. O bismuto interfere nos dois processos, mais no da ditizona do que no de carbamato. A ditizona é empregada em meio ácido onde se evita a precipitação do cálcio e de outros elementos, o que não ocorre com o emprego do carbamato. Semelhantes considerações poderiam ser feitas a respeito de todos os outros reagentes empregados na determinação espectrofotométrica do cobre.

Como a variedade de amostras que surge na prática do analista é muito grande, ocorrem sempre ainda casos em que nenhum dos métodos existentes satisfaz inteiramente. Este fato justifica plenamente que um número, cada vez maior de reagentes seja estudado quanto à sua aplicabilidade em espectrofotometria.

Portanto, este trabalho tem como principal objetivo estabelecer as condições ótimas que permitam a elaboração de um novo método espectrofotométrico para o cobre, utilizando o reagente N-fenilglicina.

MATERIAL E MÉTODOS

Inicialmente foram ensaiadas as condições descritas por GAPCHENKO¹. Verificou-se que realmente o cobre e a N-fenilglicina na presença de ácido acético davam uma coloração intensamente verde. Porém, após vários testes, utilizando-se diversas concentrações do ácido acético e mesmo de acetatos, observou-se que a reação apresentava uma sensibilidade muito baixa, ou seja, apenas de 5-8 ppm. Sendo este parâmetro um dos alvos principais visados em qualquer determinação espectrofotométrica, procurou-se estabelecer novas condições objetivando-se uma melhoria deste fator. Estudos neste sentido tornaram-se bastante difíceis, em virtude de o reagente N-fenilglicina ser pouco explorado em análises quantitativas e de uma maneira mais acentuada em espectrofotometria.

No intuito de se estabelecer a curva de calibração e para assegurar uma boa sensibilidade para o método, foram otimizadas as condições ideais para a formação do complexo N-fenilglicina-Cu, conforme proposto por ARAUJO⁸, tais como:

- efeito de temperatura e tempo de aquecimento;
- seleção de solvente;
- influência do pH;
- concentração do reagente;
- estabilidade do reagente;
- tempo de formação e estabilidade do complexo.

Nestas otimizações, além da concentração do Cu²⁺, todas as variáveis foram mantidas constantes, com exceção daquela em estudo.

Em todos os ensaios foram sempre utilizados balões volumétricos de 10 ml, sendo que as medidas das absorvâncias foram feitas no Espectrofotômetro Hitachi Perkin-Elmer UV-139.

As soluções estoque e padrão de cobre foram preparadas utilizando-se o Cu(NO₃)₂ · 2H₂O, cuja padronização³ foi efetuada com EDTA 10⁻²M.

Com o delineamento das condições de trabalho, foi levantada a curva de calibração e feito o devido tratamento estatístico.

Considerando-se ainda que a N-fenilglicina é um reagente novo para determinações espectrofotométricas e nada se sabendo com respeito a sua especificidade em relação ao cobre, tornou-se necessário estudar a influência de vários íons sobre o espectro de absorção de seu complexo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Otimização das condições de trabalho

Efeito da temperatura e tempo de aquecimento

A velocidade de uma reação química pode ser grandemente afetada pela variação da temperatura.

Inicialmente, através de testes qualitativos e quantitativos, foi verificado que a reação da N-fenilglicina com o cobre em meio amoniacal à temperatura ambiente é muito lenta.

Após um estudo cuidadoso, mantendo-se fixas as concentrações do reagente N-fenilglicina, do cobre e da amônia, e testando-se as temperaturas de 40, 45, 50, 55 e 60°C, durante os períodos de tempo de 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120 e 150 minutos, obteve-se o melhor resultado, isto é, a máxima absorvância do complexo, quando a reação foi feita a 50°C durante 30 minutos.

Seleção do solvente

Dentre os solventes água desionizada, álcool etílico, álcool amílico, acetona, éter e metil-isobutil-cetona, testados para se verificar qual deles era mais adequado para a N-fenilglicina, foi selecionada a água desionizada porque apresentou maior sensibilidade em relação ao cobre e também porque não absorve em toda região do visível. O uso deste solvente também tem a grande vantagem de ser econômico, facilmente obtido em qualquer laboratório químico e também devido a sua baixa volatilidade, pois a reação tinha que ser submetida a um aquecimento de 50°C, ficando dessa maneira livre de perdas por aquecimento.

Influência do pH

Freqüentemente, a reação de complexação ligante-metal envolve a liberação de íons hidrogênio ou hidroxila para a solução, provocando variação no pH, sendo este também um dos fatores muito importante para ser controlado.

Grandes variações no pH da solução podem causar a destruição do complexo. Deve-se, portanto, fixar o pH onde se dá o máximo de absorvância.

Como havia poucas informações a respeito da reação N-fenilglicina-Cu, fez-se uma série de testes qualitativos a fim de se verificar em que meio a reação melhor se processava e conseqüentemente dava coloração mais intensa.

Ficou constatado que a formação do complexo se dava em meio fracamente alcalino, sendo usada como agente alcalinizante uma solução de amônia 0,05 N.

Verificou-se que o melhor resultado foi obtido quando se usou 1,0 ml amônia/10 ml, correspondente a um pH 7,2 e que uma pequena diminuição ou um pequeno aumento deste volume acarretava um decréscimo acentuado na absorvância do complexo.

Concentração do reagente

Os testes indicaram que quando se utilizava baixas concentrações do reagente a reação N-fenilglicina-Cu apresentava baixa sensibilidade. Em compensação, aumentando-se essa concentração a sensibilidade e a velocidade da reação aumentavam sensivelmente.

Chegou-se à conclusão de que usando 1,0 ml de uma solução aquosa a 0,5% de N-fenilglicina/10 ml era o mais adequado.

Estabilidade do reagente

A solução aquosa do reagente N-fenilglicina permanece estável no espaço de 3 a 4 horas, mantendo-se a solução protegida da luz.

Tempo de formação e estabilidade do complexo

Várias reações usadas em análises espectrofotométricas necessitam de um maior ou menor tempo para atingirem o equilíbrio; às vezes quando alcançam esse equilíbrio a cor desenvolvida nem sempre é estável; portanto, as determinações devem ser feitas dentro de um determinado período de tempo.

Verificou-se que após a reação ter sido submetida à temperatura de 50°C durante 30 minutos, a mesma atinge o equilíbrio 20 minutos após o resfriamento em água à temperatura ambiente, e que o complexo se mantém estável por 1 hora.

Curva de Calibração

Com as condições de trabalho delineadas, foi levantada a curva de calibração onde foi feita a verificação de linearidade entre absorvâncias e concentrações de cobre, estas últimas situadas no intervalo 0,5 – 2,5 µg/ml. Para isso utilizaram-se 6 balões volumétricos de

10 ml, adicionando-se em cada um deles 1,0 ml de uma solução aquosa de N-fenilglicina a 0,5% e 1,0 ml de solução de amônia 0,05 N. Com exceção do primeiro balão que serviu como "branco", colocou-se, nos outros, volumes de 0,5 ml; 1,0 ml; 1,5 ml; 2,0 ml e 2,5 ml da solução padrão de cobre a 10 ppm e completou-se o volume a 10 ml com água desionizada. Depois de uma breve agitação as soluções foram transportadas para tubos de ensaio, os quais foram fechados com rolhas e aquecidos a 50°C durante 30 minutos. Finalmente, após o esfriamento por 20 minutos em água à temperatura ambiente, foram medidas as absorvâncias das soluções contra o "branco", em 445 nm, no espectrofotômetro Hitachi Perkin-Elmer UV-139. Para efeitos estatísticos foram feitas 7 determinações para cada ponto.

Os resultados experimentais aparecem na Tabela 2. Para traçar a melhor reta que passa através dos pontos dessa tabela, aplicou-se o método da "regressão linear"²⁹ e construiu-se a curva de calibração, conforme a Fig. 1.

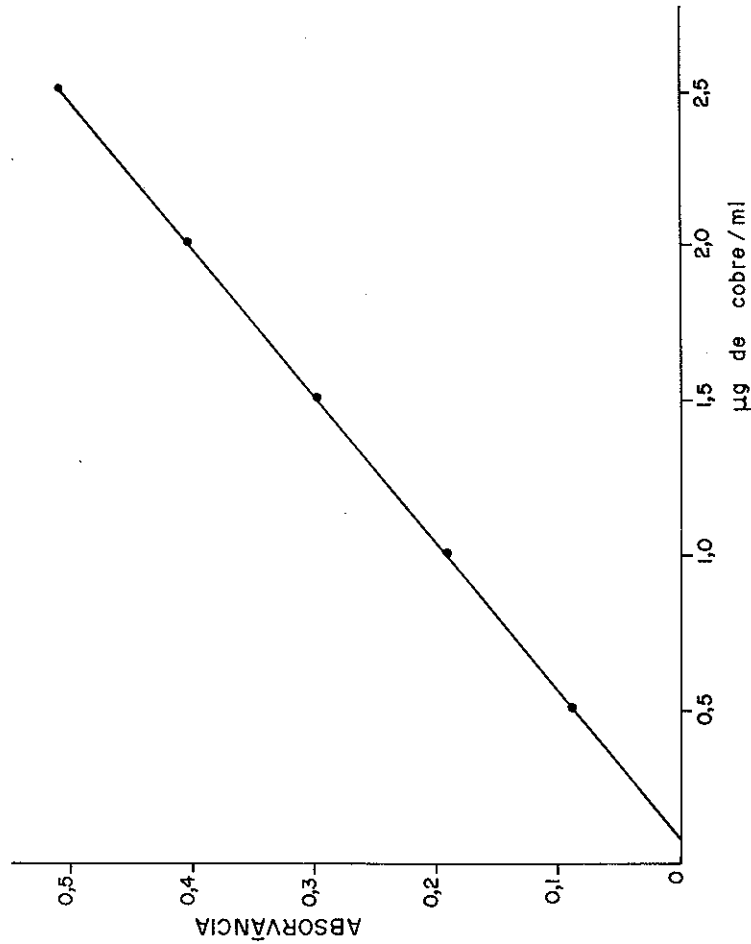


FIG. 1 - Curva de Calibração.

TABELA 2 - Dados experimentais para a curva de calibração

ppm de Cu	Absorvâncias							\bar{x}
	1	2	3	4	5	6	7	
0,5	0,085	0,090	0,085	0,075	0,065	0,070	0,075	0,078
1,0	0,200	0,190	0,195	0,180	0,195	0,190	0,195	0,192
1,5	0,290	0,305	0,315	0,300	0,305	0,290	0,295	0,300
2,0	0,395	0,400	0,415	0,410	0,410	0,405	0,400	0,405
2,5	0,505	0,495	0,495	0,510	0,500	0,490	0,505	0,500

Estudos estatísticos

Aos valores de absorvância obtidos experimentalmente, Tabela 2, aplicou-se o teste Q, segundo Dean e Dixon³⁰, verificando-se não haver necessidade de eliminação de valores extremos. O desvio médio foi calculado pela fórmula $S = kn \cdot R$, sendo $kn = 0,37$ para $n = 7$ e $\alpha = 0,05$, sendo R a diferença entre os valores extremos. O limite de confiança também foi calculado segundo Dean e Dixon com auxílio da expressão: $L = \bar{x} \pm knR$ ($n = 7$ e $\alpha = 0,05$).

Os resultados são encontrados na Tabela 3.

TABELA 3 - Estudo estatístico da curva de calibração

Pontos	Desvio Médio		Limite de Confiança	
	Absoluto	Relativo	Inferior	Superior
1	$\bar{x} \pm 0,009$	$\bar{x} \pm 11,85$	0,070	0,086
2	$\bar{x} \pm 0,007$	$\bar{x} \pm 3,85$	0,185	0,199
3	$\bar{x} \pm 0,009$	$\bar{x} \pm 3,08$	0,292	0,308
4	$\bar{x} \pm 0,007$	$\bar{x} \pm 1,82$	0,398	0,412
5	$\bar{x} \pm 0,007$	$\bar{x} \pm 1,48$	0,493	0,507

Estudos dos interferentes

Utilizando-se vários balões aferidos de capacidade de 10 ml, colocou-se em cada um deles 2,0 ml de uma solução contendo 10 ppm de cobre, um volume variável da solução de concentração fixa do íon em estudo, 1,0 ml da solução de amônia 0,05 N e 1,0 ml de N-fenilglicina a 0,5%. Completou-se o volume a 10 ml com água destionizada. A partir daí, empregou-se o procedimento indicado para o levantamento da curva de calibração. Foram estudadas as proporções de 1:1; 1:10 e 1:100, Cu^{+2} - íon interferente.

De acordo com a Tabela 4 pode-se observar que o Co^{+2} , Mo^{+6} , Hg^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+3} , Fe^{+2} , Ti^{+4} e V^{+5} , são os íons que mais interferem, ocorrendo essa interferência quando a relação Cu^{+2} : íon era de 1:1. Alguns destes inclusive inibiram a reação, como foi o caso do Cr^{+3} , Ti^{+4} e V^{+5} .

O Pb^{+2} na proporção 1:100 causou turvação na solução, enquanto os seguintes íons interferiram quando presentes na proporção 1:10: Ag^+ , Mn^{+2} , Al^{+3} e W^{+6} .

Da mesma forma, alguns ânions foram testados quanto à sua interferência, como por exemplo o cloreto, brometo, acetato, nitrato, sulfato, fosfato ácido e carbonato, na proporção 1:100 Cu^{+2} : ânion. Apenas os dois últimos interferiram e os demais não apresentaram qualquer interferência.

CONCLUSÕES

- A reação entre a N-fenilglicina e o cobre em meio amoniacal, dando um complexo de cor amarelada, estável por uma hora, possibilitou a elaboração de um novo método espectrofotométrico para o referido elemento. A sensibilidade do método é relativamente boa, sendo que uma relação linear absorvância vs. concentração é cumprida satisfatoriamente no intervalo de 0,5 a 2,5 μg de cobre por mililitro.

- O método é de fácil manipulação, necessitando somente de materiais comumente encontrados em laboratórios, e o emprego de reagentes é reduzido.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao Padre Dr. Leopoldo Hainberger, S. J. (in memoriam) pela orientação, estímulo e encorajamento, sem os quais este trabalho não teria sido realizado.

TABELA 4 - Influência dos cátions na absorção do complexo

Cátion	Forma do sal	Relação		Interferência
		Cu:íon interferente	íon interferente	
Na^+	NaCl	1:100		Nenhuma
Li^+	LiCl	1:100		Nenhuma
K^+	KCl	1:100		Nenhuma
Ca^{+2}	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1:100		Nenhuma
Ba^{+2}	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	1:100		Nenhuma
Sr^{+2}	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	1:100		Nenhuma
Mg^{+2}	$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1:100		Nenhuma
Ti	TiCl	1:10		Nenhuma
		1:100		Interfere
		1:10		Nenhuma
Pb^{+2}	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1:10		Nenhuma
		1:100		Precipita
		1:1		Nenhuma
		1:10		Interfere
Cd^{+2}	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	1:10		Nenhuma
		1:1		Interfere
Zn^{+2}	ZnCl_2	1:10		Interfere
		1:1		Nenhuma
Ag^+	AgNO_3	1:10		Interfere
		1:1		Nenhuma
Mn^{+2}	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1:10		Interfere
		1:10		Nenhuma
Al^{+3}	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1:10		Interfere
		1:1		Nenhuma
W^{+6}		1:10		Interfere
Ni^{+2}	$\text{Ni}(\text{Ac})_2$	1:1		Interfere
Co^{+2}	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1:1		Interfere
Hg^{+2}	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	1:1		Interfere
Fe^{+2}	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1:1		Interfere
Fe^{+3}	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1:1		Interfere
Cr^{+3}	CrCl_3	1:1		Interfere
Ti^{+4}	K_2TlF_6	1:1		Interfere
V^{+5}	V_2O_5	1:1		Interfere
Mo^{+6}	MoO_3	1:1		Interfere

ARAUJO, N. de - Spectrophotometric method for the determination of copper using N-phenylglycine reagent. *Ecl. Quím.*, São Paulo, 13: 101-110, 1988.

ABSTRACT: Looking forward to elaborating a new spectrophotometric method for determination of copper, the ideal conditions for the reaction of the aforementioned element with N-phenylglycine were investigated. The reaction brought out the formation of a relatively stable complex with a yellow colour - in water solution slightly alkalinized with ammonia (pH 7,2) - whose formation is accelerated by heating at 50°C during 30 minutes. The N-phenylglycine-Cu complex showed absorption maximum at 440 - 450 nm. A linear relationship between absorbance at 445 nm and copper concentration (0,5 - 2,5 ppm) was found.

KEY-WORDS: Copper; N-phenylglycine; spectrophotometry.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GAPCHENKO, M.V. - *Zavodskaya, Lab.* 9, 1337 (1940); *Apud. C.A.* 35, 2810 (1941).
2. KOCH, O. G. & KOCH-DEDIC, G. A. - *Handbuch der Spurenanalyse*, Springer-Verlag, Berlin, 1964, pp. 514, 526, 529.
3. KOCH, O. G. & KOCH-DEDIC, G. A. - *Handbuch der Spurenanalyse*, Springer-Verlag, Berlin, 1954, p. 502.
4. FRIES, J. - *Spurenanalyse*, E. Merck AG., Darmstadt, pp. 74, 90.
5. UNDERWOOD, A. L. - *Anal. Chem.*, 28, 41 (1956).
6. KITSON, R. E. - *Anal. Chem.*, 22, 664 (1950).
7. RUSH, R. M. & YOE, J. H. - *Anal. Chem.*, 26, 1345 (1954).
8. ARAUJO, N. de - *Tese de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC/RJ)*, 1976.
9. ECKSCHLAGER, R. - *Errors, Measurements & Results in Chemical Analysis*, Van Nostrand-Reinhold Co., London, 1972, p. 99.

Recebido em 13/06/88