

DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE COBRE EM SOLOS E EM ROCHAS PELO MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO. PARTE II. IDENTIFICAÇÃO E DOSAGEM DE COBRE EM ROCHAS.

Geraldo Silva JARDIM*

RESUMO: Com as rochas, tivemos a mesma seqüência de operações obedecidas para a parte I do trabalho. Iniciamos com a coleta das amostras, o preparo em laboratório, o ataque pelos solventes adequados, a análise qualitativa cromatográfica e finalmente a determinação espectrofotométrica. Após os resultados e as discussões, pudemos afirmar que o teor de cobre nas rochas ensaiadas variou entre 10 e 560 ppm.

UNITERMOS: Cobre; rochas; cromatografia; espectrofotometria.

INTRODUÇÃO

Na Parte I do trabalho tivemos a oportunidade de ressaltar a larga utilização e a grande importância do cobre no preparo de ligas metálicas, nas indústrias elétricas e na agricultura, além de citar sua porcentagem na crosta terrestre e sua produção mundial, que é da ordem de três milhões de toneladas^{1,2}.

No tocante às rochas, diversos autores realizaram pesquisas, com resultados os mais diversos, sendo que para rochas magmáticas foi encontrado um teor de cobre que variou ao redor de 100 ppm³.

O método aplicado foi o cromatográfico, para a análise qualitativa e o espectrofotométrico para a quantitativa e assim pudemos determinar o elemento em questão nas rochas de diversas regiões do Município de Araraquara, de outros Mu-

nicipios do Estado de São Paulo e de alguns outros municípios de outros Estados da Federação.

MATERIAL E MÉTODO

MATERIAL: Foi o mesmo citado na Parte I do trabalho, substituindo amostras de solos por amostras de rochas.

MÉTODO: Também o cromatográfico em papel para a análise cromatográfica e o espectrofotométrico para o ensaio quantitativo, em espectrofotômetro Coleman 295E, a um comprimento de onda igual a 435 nm, conforme menção na Parte I.

ETAPAS DO TRABALHO

- 1) Preparo da solução padrão, de cobre.
- 2) Ensaios preliminares pela cromatografia em papel.

* Departamento de Química Analítica — Instituto de Química — UNESP — 14.800 — Araraquara — SP.

- 2.1) A Técnica.
- 2.2) A escolha da fase móvel.
- 2.3) Ensaio de sensibilidade para a escolha da solução reveladora.
- 2.4) Ensaio de cobre, na água desmineralizada.

- 3) Coleta de amostras de rochas.
- 4) Preparo das amostras de rochas, em laboratório.
- 5) Determinação qualitativa de cobre em rochas pela cromatografia em papel.
- 6) Determinação quantitativa de cobre em rochas pela espectrofotometria.

- 6.1) Preparo e complexação da solução padrão de cobre;
- 6.2) Traçado da reta padrão;
- 6.3) Análise das amostras de rochas.

- 7) Resultados.
- 8) Discussão e Conclusão.
- 9) Referências Bibliográficas.

DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

- 1) *Preparo da solução padrão de cobre* — Para testar cobre na água desmineralizada, testar a sensibilidade dos reveladores, e atuar como padrão na análise cromatográfica, a solução de sulfato de cobre pentahidratado foi preparada a 0,1% em relação ao cobre. Para a análise espectrofotométrica esta solução foi preparada de modo a conter 50 mcg de cobre por ml.
- 2) *Ensaio preliminares pela cromatografia em papel* — Os itens 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4 foram os mesmos vistos na Parte I do trabalho, pois o método para a análise qualitativa foi o cromatográfico; a técnica foi a de Williams e Kirby em folhas de papel de filtro Whatman n.º 1 com 10 cm para o desenvolvimento; a fase móvel foi N-Butanol em ácido

clorídrico 4 N; o teste de sensibilidade para a escolha da solução reveladora, indicou a solução de ácido rubeanico como a mais sensível para cobre, dentre as disponíveis; o teste de cobre na água desmineralizada foi negativo.

- 3) *Coleta de amostras de rochas* — Para o trabalho em rochas, considerou-se quinze amostras, sendo cinco em diversos pontos do Município de Araraquara, cinco de diferentes Municípios do Estado de São Paulo e cinco amostras de alguns Estados da Federação. Serão citados por menorizadamente no item 6.3.
- 4) *Preparo das amostras de rochas em laboratório* — No preparo da amostra de rochas, foi observado, com alguma modificação, o processo de dissolução investigado por RITCHIE, em 1962 e que foi considerado um método universal, de dissolução de metais em minerais:

- a) Tomou-se 0,05 g da rocha, finalmente pulverizada e transferiu-se para tubo de ensaio;
- b) Tratou-se com 10 gotas de ácido clorídrico 10N e aqueceu-se;
- c) Juntou-se 1 gota de HNO₃ 15N e aqueceu-se novamente;
- d) Não se conseguindo completa dissolução, transferiu-se o conteúdo do tubo de ensaio para um cadinho de platina;
- e) Tratou-se com 3 ml de ácido fluorídrico e aqueceu-se noventa segundos, tendo então conseguido o extrato necessário para o desenvolvimento da pesquisa.

- 5) *Determinações qualitativas de cobre em rochas pela cromatografia em papel* — Do extrato preparado no item 4 retiraram-se com micropipeta especial, respectivamente, para cada amostra de rocha, as gotas, que foram colocadas em papel de filtro Whatman n.º 1, conforme técnica descrita no item 2.

Entretanto, a exemplo do que já foi feito para amostra de solos, reforçaram-se as gotas por dez vezes, para aumento de concentração.

A fase móvel foi, também, a citada no item 2 e o tempo de desenvolvimento, a uma temperatura de 23°C ± 1°C foi de uma hora e quarenta minutos.

A solução reveladora, conforme citação, ainda, no item 2 foi a de ácido rubeanico, complementando-se a revelação com vapores de hidróxido de amônio.

Nesta análise qualitativa pode-se constatar a presença de vestígios de cobre.

- 6) *Determinação quantitativa de cobre em rochas pela espectrofotometria*
- 6.1 *Preparo e complexação da solução padrão de cobre*

- 6.1.1 Preparo da solução padrão — Para o trabalho em rochas, nova solução padrão, de cobre, foi preparada. Inicialmente preparou-se uma solução de CuSO₄·5H₂O a 0,5% com relação ao cobre. Desta solução inicial, tomou-se 1 ml e elevou-se o volume até 100 ml. Destes 100 ml finais, considerou-se 1 ml que contendo 50 mcg de Cu passa

a ser a solução padrão n.º 1. Para a complexação, seguiu-se a técnica, proposta por A.O. Jacintho, da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", descrita no item 6.1 da parte I do trabalho⁴.

- 6.2 *Traçado da reta padrão* — Partindo da solução descrita no item 6.1.1, prepararam-se mais cinco soluções padrão, respectivamente com concentrações iguais à meta-da da concentração da solução anteriormente obtida. Assim:

Solução	Concentração em Cu
n.º 1	50 mcg/ml
n.º 2	25 mcg/ml
n.º 3	12,5 mcg/ml
n.º 4	6,25 mcg/ml
n.º 5	3,125 mcg/ml
n.º 6	1,5625 mcg/ml.

Após a complexação, transferiram-se, respectivamente, para as cubetas do espectrofotômetro, as soluções padrão e as leituras foram feitas a 435 nanômetros, região visível do espectro⁵ e realizadas rapidamente a fim de evitar a fadiga das células fotoelétricas⁶. Foram os seguintes, os resultados obtidos:

Solução padrão	Transmitância	Absorbância
1	52	0,284
2	71	0,149
3	82,5	0,084
4	87	0,061
5	88	0,056
6	91,5	0,039

Com estes dados traçou-se a reta padrão, representada pela Fig. 1, considerando no gráfico as absor-

bâncias como ordenadas e como abcissas a concentração em microgramas.

6.3 *Análise das amostras de rochas* — chas, de diferentes procedências, conforme o descrito no item 3.

Amostra n.º	Procedência
1	Município de Araraquara — SP
2	Município de Araraquara — SP
3	Município de Araraquara — SP
4	Município de Araraquara — SP
5	Município de Araraquara — SP
6	Município de São Carlos — SP
7	Município de Ibaté — SP
8	Município de Itaquera — SP
9	Município de Taubaté — SP
10	Município de Itapetininga — SP
11	Município de Goiânia — GO
12	Município de Ouro Preto — MG
13	Município de Salvador — BA
14	Município de Guarany do Oeste — MT
15	Município de Baependi — MG

Após o preparo do extrato descrito no item 4 completamos o volume, com água desmineralizada, em balão volumétrico de 10 ml.

Destes 10 ml, retiramos, com pipeta volumétrica, 1 ml e em balão volumétrico de 100 ml completamos o volume ainda com água desmineralizada.

Dos 100 ml finais, retiramos, com a pipeta volumétrica, 1 ml que foi colocado em funil de separação de 125 ml e submetido a complexação do cobre, conforme descrição no item 6.1. Esta foi operação comum a cada uma das amostras, que após a análise espectrofotométrica, apresentou os seguintes resultados:

Amostra	Transmitância	Absorbância
1	85	0,071
2	72,5	0,141
3	90	0,046
4	95	0,022
5	95,25	0,021
6	89	0,051
7	92	0,036
8	82	0,086
9	95	0,022
10	92,5	0,034
11	87	0,061
12	85	0,071
13	92,5	0,034
14	88,25	0,054
15	69	0,161

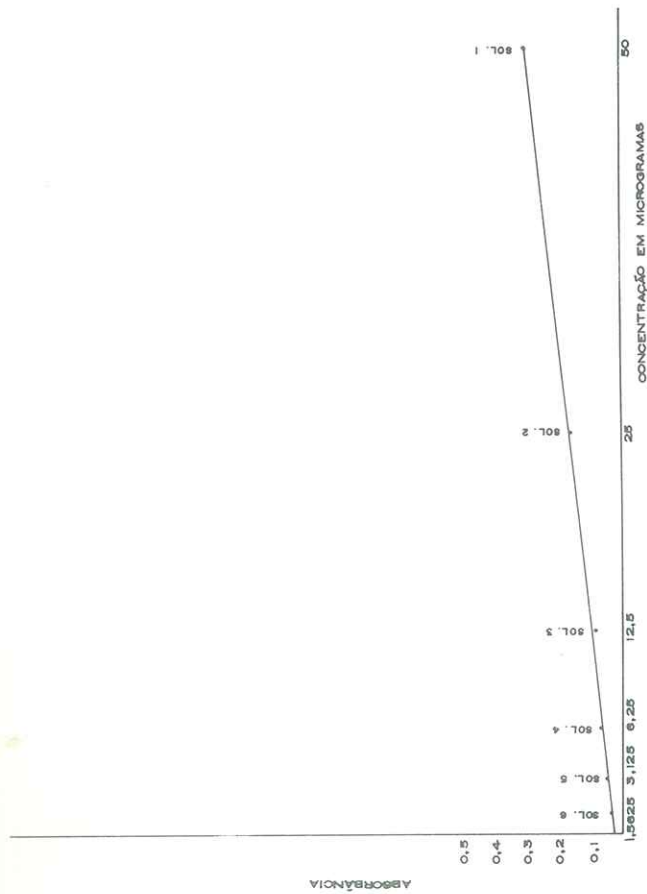


FIG. 1

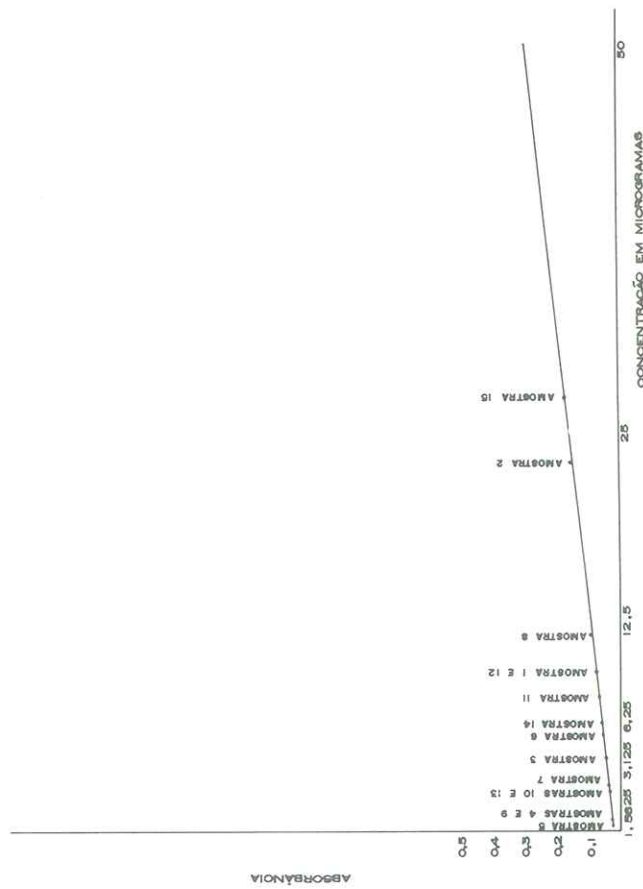


FIG. 2

7) **Resultados** — Colocadas as absorbanças em suas devidas posições, na reta padrão representada pela Fig. 1, obteve-se a Fig. 2, que interpretada em

Amostra	Concentração do cobre	Partes por milhão
1	9,2 mcg	184 ppm
2	23,8 mcg	476 ppm
3	3,8 mcg	76 ppm
4	1,5 mcg	30 ppm
5	0,5 mcg	10 ppm
6	4,4 mcg	88 ppm
7	3,1 mcg	62 ppm
8	11,5 mcg	230 ppm
9	1,5 mcg	30 ppm
10	2,5 mcg	50 ppm
11	7,8 mcg	156 ppm
12	9,2 mcg	184 ppm
13	2,5 mcg	50 ppm
14	5,9 mcg	119 ppm
15	28,0 mcg	560 ppm

8) **Discussão e conclusão** — Observando os resultados encontrados, verificamos que é grande a diferença de concentração de cobre em rochas, mesmo dentro de um único município, como aconteceu no caso de cinco regiões de Araraquara onde o teor do elemento analisado variou entre 10 ppm e 476 ppm, representando a média dos onze municípios estudados em cinco Estados da Federação, resultados estes perfeitamente concordantes com os apresentados por vários autores⁷.

GOLDSCHMIDT³, em 1954 estudando rochas magmáticas, encontrou um valor médio de cobre, que variou entre 70 e 100 ppm.

THOMPSON⁸ em 1962 apresentou resultados em que o teor de cobre variou entre 7,5 e 560 ppm.

Em nosso trabalho realizado com espectrofotômetro Coleman Modelo 295E a um comprimento de onda de 435 nanômetros, tivemos a oportunidade de analisar 15 amostras, encontrado um teor de cobre que variou de 10 a 560 ppm estando, pois, vistas as concordâncias, satisfeitos com os resultados.

JARDIM, G.S. — Copper quantitative determination in soils and rocks by the spectrophotometric method. Part II. Identification and determination of copper in rocks. Ecl. Quím., São Paulo, 7:13-19, 1982.

ABSTRACT: The same sequence of operations described in Part I was followed for the analysis of rocks: sample collection, preparation in laboratory, their solubilization by adequate acids, chromatographic qualitative analysis and the spectrophotometric determination. Making use of the results and discussions we could demonstrate that the copper amount in the tested rocks varied from 10 and 560 ppm.

KEY-WORDS: Copper; rocks; chromatography; spectrophotometry.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- JACKSON, M.L. — *Soil chemical analysis*, Prentice-Hall, New Delhi, 1967.
- RITCHIE, A.S. — *Chromatography in geology*, Elsevier, Amsterdam, 1964.
- GOLDSCHMIDT, W.M. — *Geochemistry*, Clarendon Press, Oxford, 1954.
- JACINTHO, A.O. — A determinação do cobre pelo método calorimétrico do dietiltiocarbamato de sódio. *An. Esc. Super. Agríc. "Luiz de Queiroz"*, 24, 553-580 (1967).
- OHLWEILER, O.A. — *Teoria e prática da análise quantitativa inorgânica*, Editora da Universidade de Brasília, vol. 3, 1968.
- SÃO PAULO, Universidade, Faculdade de Farmácia e Bioquímica — *Química analítica quantitativa: guia de laboratório*, 1967.
- BRANCO, J.J.R. — *Prospecção geoquímica*, Belo Horizonte, 1959, p. 41.
- THOMPSON, L.M. — *El suelo y su fertilidad*, Reverte, Barcelona, 1962.