

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

Geraldo Silva JARDIM*

RESUMO: Sempre utilizando técnicas recentes e aconselháveis, iniciamos com a coleta das amostras de solos, seu conveniente preparo em laboratório e com a obtenção da solução padrão de cobre. A seguir, passamos para a análise qualitativa pela cromatografia em papel, tendo tido antes o cuidado de selecionar a fase móvel e verificar qual o mais sensível revelador para cobre, dentre os disponíveis. Posteriormente seguiu-se o ensaio quantitativo pela espectrofotometria e após os resultados e as discussões, pudemos chegar à afirmação de que o teor de cobre nos solos examinados variou de 3,6 a 22,2 ppm.

UNITERMOS: Cobre; solos; cromatografia; espectrofotometria.

INTRODUÇÃO

Um dos mais importantes trabalhos da Química é o de saber que substâncias estão presentes em um determinado material e em que proporções se encontram, constituindo esta questão o duplo objetivo da Química Analítica¹.

Em todo o método químico analítico, o primeiro problema consiste em se conseguir o material a ser analisado, em forma conveniente, de acordo com o processo adotado².

Alguns métodos são particularmente preferidos para um trabalho de rotina, desde que satisfaçam três características essenciais: exatidão, sensibilidade e seletividade. A exatidão não deve ser confundida com a precisão, pois esta última depende da reprodutibilidade dos resultados experimentais; a sensibilidade pode expressar-se de dois modos, segundo a

quantidade mínima de substância analisada e segundo a concentração mínima; a seletividade é a capacidade do método de separar convenientemente os componentes de uma solução problema³.

Dentre os métodos que satisfazem as características acima mencionadas, estão o Cromatográfico e os instrumentais de Análise.

Assim, utilizando, inicialmente para a análise qualitativa, a técnica cromatográfica de Williams e Kirby, onde a cromatografia ascendente desenvolveu-se em papel Whatman n.º 1 em forma circular, determinou-se a seguir, o cobre, pelo método espectrofotométrico em solos de diversas regiões do município de Araraquara.

O cobre, embora representando uma pequena fração da crosta terrestre, 0,0001%, é um metal amplamente conhecido e largamente utilizado.

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

Sua produção mundial é da ordem de três milhões de toneladas e sua principal aplicação é na indústria elétrica, sendo entretanto sua presença indispensável em mais de mil variedades de ligas metálicas, indo desde o simples latão (cobre e zinco), até o complexo metal "monel" (cobre, níquel, ferro e manganês)⁴.

No tocante à agricultura, é sabido que a fertilidade do solo está diretamente ligada à sua composição química e que a ausência ou insuficiência de um elemento nutritivo dificulta ou paralisa a ação de outros (lei do mínimo). Somente pela análise química dos solos e pelo conhecimento das exigências nutritivas das espécies vegetais cultivadas, será possível determinar a natureza do elemento em falta e sua quantidade necessária para o rendimento ideal.

MATERIAL E MÉTODO

MATERIAL: No tocante a materiais e aparelhagens, são os seguintes os que foram utilizados para o desenvolvimento do trabalho:

Espectrofotômetro Coleman 295 E, cubetas de 12x75 mm, balões volumétricos, buretas, pipetas univolumétricas, pipetas multivolumétricas, erlenmeyers com tampas esmerilhadas, funis para filtração, funis de separação, tubos de ensaio, algodão vegetal, micropipetas, balança Mettler H 10, gral e pistilo, cápsula de porcelana, lâmpada a álcool, tela de amianto, suportes completos para buretas, bico de Bunsen, cadinho de platina, papel Whatman n.º 1, papel milimetrado, água desmineralizada, régua milimetrada, amostras de solos, ácido clorídrico p.a., ácido clorídrico 10 N, ácido nítrico 15 N, ácido sulfúrico p.a., ácido sulfúrico 2 N, ácido fluorídrico, solução de E.D.T.A. dissolvida a 1%, solução alcoólica de fenolftaleína a 0,1%, solução de dietilditiocarbamato de sódio a 1%, hidróxido de amônio, tetracloreto de carbono, sulfato de cobre pentaidratado, etanol, alizarina,

DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

1) **Preparo da solução padrão de cobre** — Com a finalidade de testar cobre na água desmineralizada, testar a sensibilidade dos reveladores e atuar como padrão na análise cromatográfica, preparou-se uma solução de sulfato de cobre pentaidratado, de modo a conter 0,1% em relação ao cobre. Para a análise espectrofotométrica esta solução foi diluída inicialmente de modo que a maior concentração fosse da ordem de 0,0000125 g de cobre por ml e cinco outras concentrações inferiores, sendo que a menor não fosse além de 0,00000039 g de cobre por ml.

2) **Ensaios preliminares** — Utilizou-se como método auxiliar, o método cromatográfico.

2.1 **A técnica** — Empregou-se, no método cromatográfico, a técnica de Williams e Kirby em folha de papel de filtro Whatman n.º 1.

Consiste, esta técnica, em utilizar a folha de papel costurada ciclicamente de modo a dispensar suporte, pois mantém-se, por si só, em posição correta para a cromatografia ascendente.

Em todos os cromatogramas utilizou-se folhas de 12,5 cm de altura, onde as manchas foram colocadas a 1,5 cm da base, obedecendo, entre si, também uma distância de 1,5 cm. O desenvolvimento do cromatograma é 10 cm, restado na folha, 1 cm livre na parte superior.

2.2 **A fase móvel** — A fase móvel prefeita foi a composta de N-butanol e Ácido Clorídrico 4N e esta escolha baseou-se no fato de esta fase ter apresentado bons resultados em trabalhos anteriores.

2.3 **Teste da sensibilidade, para a escolha da solução reveladora** — Esta sensibilidade foi testada para se

verificar até que proporção pode-se afirmar não existir cobre na água desmineralizada e até que concentração, aproximadamente, pode-se afirmar existir cobre nos solos pelo método cromatográfico.

Para este teste desenvolveu-se seis cromatogramas iguais com sete manchas de solução de sulfato de cobre em cada cromatograma. No primeiro ponto colocou-se, com uma micropipeta a mancha da solução padrão de sulfato de cobre. Como foi visto anteriormente, esta solução padrão é preparada a 0,1% com relação ao cationte cobre. A micropipeta, em cada gota, transporta 0,001 ml de solução e, portanto, 1 mcg de cobre. Na segunda mancha, a 1,5 cm da primeira, colocou-se a mesma quantidade da mesma solução padrão, diluída a 1/2, sendo, portanto, colocado de cobre, 0,5 mcg. Na terceira mancha, a solução padrão diluída a 1/5. Na quarta mancha a diluição da solução foi de 1/10, tendo, portanto, sido colocado na folha de papel de filtro 0,1 mcg de cobre. Na quinta mancha, a diluição foi de 1/20, na sexta a diluição foi de 1/50. Na sétima a diluição foi de 1/100, portanto 0,01 mcg de cobre.

Após estarem secas as gotas depositadas preparou-se convenientemente as folhas, colocou-se na câmara já saturada pelos componentes voláteis da fase móvel e os seis cromatogramas foram desenvolvidos por 1 hora e 55 minutos, a 26.°C±1°C após o que foram secados e cada um deles submetido à ação de uma solução reveladora diferente. As soluções reveladoras foram as seguintes:

1 — Alizarina a 0,08% em etanol

- 2 — Ácido Rubeânico a 0,1% em etanol
- 3 — Iodeto de Potássio a 5% em água
- 4 — Ditzona a 0,1% em clorofórmio
- 5 — Benzoínoxima a 2% em etanol
- 6 — Salicilaldoxima 1 g
Etanol 5 ml
Água a 30°C 95 ml

Agitar e filtrar

Após a nebulização pelas soluções 1, 2, 5 e 6, o cromatograma foi submetido a vapores de amônia.

Os resultados estão apresentados no Quadro n.º 1, onde observa-se que a solução de ácido rubeânico é a mais sensível dentre

as experimentadas, sendo considerada específica para cobre, logo após a nebulização do cromatograma, antes, portanto, do ataque pela amônia.

2.4 *Teste de cobre, na água desmineralizada* — Para conseguir-se uma água desmineralizada isenta de cobre, bidestilou-se em recipiente de vidro neutro, a água já destilada em destiladores comuns.

Para verificação desta isenção desenvolveu-se um cromatograma em que depositou-se gota corrente à solução padrão, diluída a 1/20 e gota de água bidestilada. Após a revelação, concluiu-se pela ausência de cobre na água bidestilada.

QUADRON.º 1

Reveladores	Solução Padrão	Diluições					
		1/2 5.10 ⁻⁷	1/5 2.10 ⁻¹⁰	1/10 10 ⁻⁷	1/20 5.10 ⁻⁸	1/50 2.10 ⁻⁸	1/100 10 ⁻⁸
Alizarina	+	+	+	+	—	—	—
Ditzona	+	+	+	+	—	—	—
Ácido Rubeânico	+	+	+	+	+	—	—
Iodeto de Potássio	+	+	+	—	—	—	—
Benzoínoxima	+	+	+	—	—	—	—
Salicilaldoxima	+	+	+	—	—	—	—

3) Coleta de material

3.1 *Coleta de amostras de solos* — Muitas foram as amostras coletadas, mas para efeito de registro neste trabalho foram consideradas cinco regiões distintas, representadas respectivamente por 5 amostras:

- 3.1.1 Perimetro Urbano
- 3.1.2 Região Norte

3.1.3 Região Sul

- 3.1.4 Região Leste
- 3.1.5 Região Oeste

As amostras brutas foram retiradas segundo instruções do Instituto Agrônomo de Campinas.

4) Preparo da amostra em laboratório

- 4.1 *Preparo da amostra de solos* — Inicialmente foi observada a técnica

ca tradicional do preparo da amostra sólida para a análise.

Entretanto, dentre muitas técnicas funcionais, para o tratamento final optou-se pela de A.O. Jacintho⁵ descrita em seu trabalho apresentado à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiróz" para obtenção do título de Doutor em Agronomia.

Consiste em tomar 500 mg da amostra, moída, em cadinho de platina e tratar com 6gt de H₂SO₄ p. a., mais 2 ml de HNO₃ p. a., mais 5 ml de HF p. a. Em fogo indireto aqueceu-se o cadinho, de direito lentamente e depois energeticamente, até aparecimento de fumos brancos, de H₂SO₄.

Adicionou-se mais 2 ml de HNO₃ e mais 5 ml de HF e aqueceu-se novamente.

Por fim, 8 ml de solução 2N de H₂SO₄ e aqueceu-se por 10 minutos.

Esperou-se esfriar e filtrou-se através de papel de filtro Whatman n.º 1, para balão volumétrico de 25 ml. Lavou-se o cadinho e o filtro, arrastou-se o filtrado para o balão e completou-se o volume.

5) Análise qualitativa pela cromatografia em papel

5.1 *Análise de solos* — O extrato ácido citado foi preparado respectivamente para cada amostra de terra e as gotas que foram colocadas no papel de filtro Whatman n.º 1 obedeceram a técnica descrita no item 2.1.

Entretanto, estas gotas foram reforçadas em seus pontos, por 10 vezes, para aumentar a concentração.

A fase móvel foi a citada no item 2.2. e o tempo de desenvolvimento, a uma temperatura de 23°C ± 1°C foi de 1 hora e 40 minutos.

A solução reveladora foi a de ácido rubeânico e como resultado pode-se concluir pela presença de vestígio de cobre.

6) Análise quantitativa pela Espectrofotometria

6.1 *Complexação do cobre na solução padrão* — Para a complexação, tomou-se 1 ml da solução padrão preparada de modo a conter 12,5 mcg de cobre por ml e transferiu-se para um funil de separação de 125 ml. Daí para a frente observou-se a técnica proposta por A.O. Jacintho, da E.S.A.L.Q. 5 que consiste em:

Juntar àquele 1 ml de solução no funil de separação, 40ml de solução aquosa de EDTA dissódico a 1% e 3 gt de solução alcoólica de fenolftaleína a 0,1%.

Agitar e adicionar gota a gota, solução aquosa a 1:1 de NaOH até mudança de coloração do meio. Adicionar 3 ml de solução aquosa a 1% de dietilditiocarbamato de sódio e finalmente 10 ml de tetracloreto de carbono.

Agitar vigorosamente por 10 minutos e deixar em repouso por ± 15 minutos, até completa separação das fases.

Recolher a parte inferior através de filtro de algodão e a solução está pronta para ser transferida para a cubeta do espectrofotômetro.

6.2 *Traçado da reta padrão* — para o traçado desta reta preparou-se seis soluções, cujas concentrações a partir da preparada a 12,5 mcg de cobre por ml possuem respectivamente a metade da concentração da solução anterior:

- Solução n.º 1 — 1 ml da solução a 12,5 mcg/ml
- Solução n.º 2 — 1 ml da solução a 12,5 mcg/ml + 1 ml H₂O desmineralizada

- Solução n.º 3 — 1 ml da solução n.º 2 + 1 ml de H₂O desmineralizada
 Solução n.º 4 — 1 ml da solução n.º 3 + 1 ml de H₂O desmineralizada
 Solução n.º 5 — 1 ml da solução n.º 4 + 1 ml de H₂O desmineralizada
 Solução n.º 6 — 1 ml da solução n.º 5 + 1 ml de H₂O desmineralizada

Deste modo, as concentrações das soluções passaram a ser as seguintes:

- Solução n.º 1 — 12,5 mcg de Cu por ml
 Solução n.º 2 — 6,25 mcg de Cu por ml
 Solução n.º 3 — 3,125 mcg de Cu por ml
 Solução n.º 4 — 1,56 mcg de Cu por ml

- Solução n.º 5 — 0,78 mcg de Cu por ml
 Solução n.º 6 — 0,38 mcg de Cu por ml

Após a complexação do cobre, em cada diluição, a exemplo do que foi feito com a solução n.º 1, no item 6.1., transferiu-se para a cubeta do espectrofotômetro, respectivamente cada solução e efetuou-se a leitura em transmissão, a um comprimento de onda igual a 435 nanômetros, que foi o indicado por um teste anteriormente realizado com uma solução, de concentração intermediária.

Neste comprimento de onda, observada rigorosamente a técnica para o perfeito funcionamento do aparelho, foram feitas as leituras que com o auxílio da tabela de conversão foram transformadas em absorbâncias.

Assim, foram estes os resultados obtidos:

Solução	Transmitância	Absorbância
1	18,75	0,727
2	44,25	0,354
3	64,25	0,194
4	75,75	0,121
5	581,75	0,088
6	91,00	0,041

Tomando as concentrações das soluções como abcissas e as absorbâncias como ordenadas, traçou-se a reta da Fig. 1.

6.3 *Análise de solos* — Após o preparo da amostra, citado no item 4.1, seguiu-se a complexação citada no item 6.1.

As leituras no espectrofotômetro foram efetuadas e, na tabela de conversão, os resultados em absorbâncias foram os seguintes:

- amostra do perímetro urbano — 0,643
 amostra da região norte — 0,126
 amostra da região sul — 0,417
 amostra da região oeste — 0,140
 amostra da região leste — 0,423

7) *Resultados* — Colocados estes dados em suas devidas posições na reta padrão, representada pela Fig. 1, podemos traçar a Fig. 2 e apresentar para a análise quantitativa dos diferentes solos, os seguintes resultados:

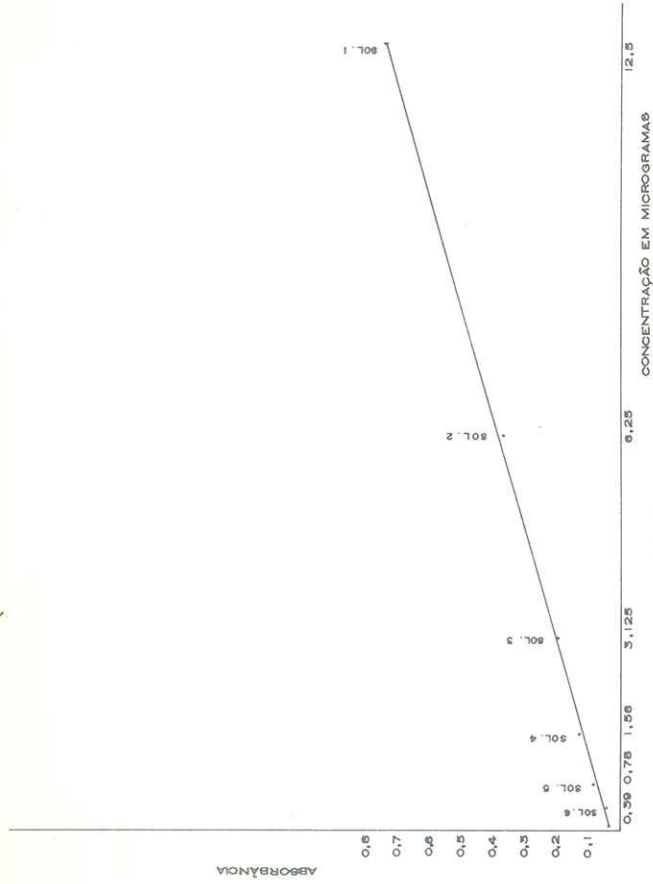


FIG. 1

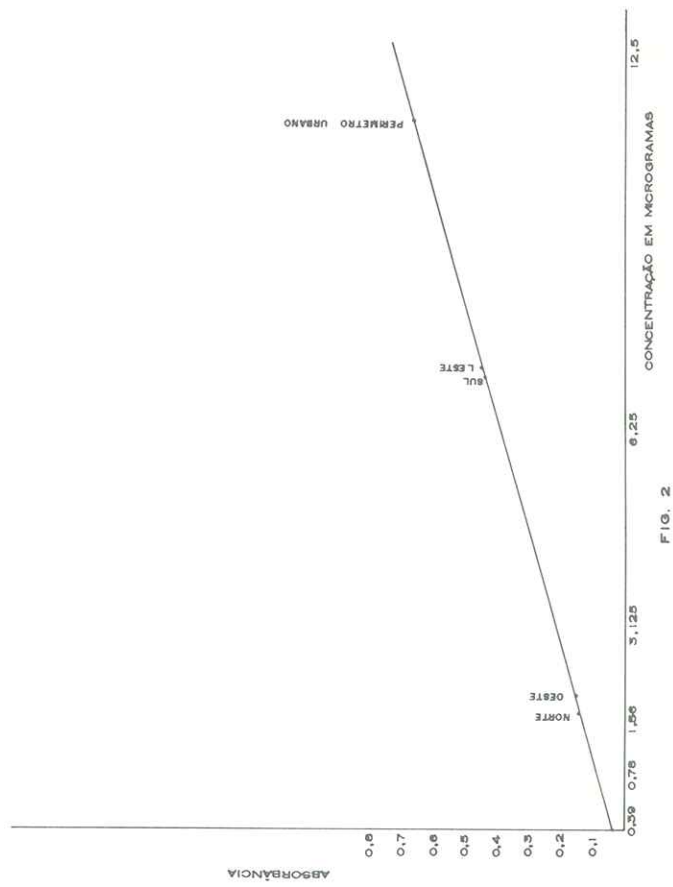


FIG. 2

Regiões	Concentração de cobre	Partes por milhão
Perímetro		
Urbano	11,1mcg de cobre em 0,500g de amostra =	22,2 ppm
Zona Norte	1,8mcg de cobre em 0,500g de amostra =	3,6 ppm
Zona Sul	7,1mcg de cobre em 0,500g de amostra =	14,2 ppm
Zona Leste	7,2mcg de cobre em 0,500g de amostra =	14,4 ppm
Zona Oeste	2,1mcg de cobre em 0,500g de amostra =	4,2 ppm

- 8) *Discussão e Conclusão* — Após uma análise minuciosa dos resultados obtidos pudemos chegar à conclusão de que foram bastante satisfatórios e foram mesmo concordantes com os encontrados por diversos pesquisadores, como por exemplo: JACKSON, que em 1964 cita, para Regiões Temperadas e Tropicais, um teor de cobre que varia de 1 a 100 ppm⁵; THOMPSON, que em 1962 apresentou dados em que as concentrações de cobre variam de 7,5 a 560 ppm⁶. HODGSON, que em 1963 compilou dados de diversos autores e apresentou uma média de teor de cobre na litosfera, variando entre 20 e 140 ppm⁷.
- Em nosso trabalho, realizado com Espectrofotômetro COLEMAN, modelo 295 E, com um comprimento de onda igual a 435 nanômetros, encontramos um teor de cobre que variou, para os solos ensaiados, entre 3,6 e 22,2 ppm.

JARDIM, G.S. — Copper quantitative determination in soils and rocks by the spectrophotometric method. Part I. Identification and determination of copper in soils. *Ecl. Quím.*, São Paulo, 7: 5-12, 1982.

ABSTRACT: With recent and recommended techniques soils sample were collected, prepared adequately in laboratory and then a copper standard solution was prepared. Subsequently we made a qualitative analysis by paper chromatography having had the previous care of selecting the mobile phase and verifying which is the most sensitive copper revelator among the revelators available. Later on we made the quantitative determination by the spectrophotometric method and after the results and discussions we came to the conclusion that the copper amount in the soils analysed varied from 3,6 to 22,2 ppm.

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

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BABOR, J.A.; ASNAREZ, J.I. — *Química general moderna*, 6.^a edição. Manoel Marín, Barcelona, 1959.
2. RITCHIE, A.S. — *Chromatography in geology*, Elsevier, Amsterdam, 1964.
3. DE LAHAY, P. — *Análisis instrumental*, 2.^a edição. Paraninfo, Madrid, 1967, p. 22-23.
4. JACINTHO, A.O. — A determinação do cobre pelo método colorimétrico do dietiliditrocarbamato de sódio. *An. Esc. Super.*
5. JACKSON, M.L. — *Análisis químico de suelos*. Barcelona, Ediciones Omega, 1964, p. 540.
6. THOMPSON, L.M. — *El suelo y su fertilidad*, Reverté, Barcelona, 1962.
7. HODGSON, J.F. — *Chemistry of the micro-nutrients elements in soil*, Academic Press, 1963, p. 119-159.