

A DETERMINAÇÃO DO COBRE PELO MÉTODO COLORIMÉTRICO DO  
DIETILDITIOCARBAMATO DE SÓDIO <sup>1</sup>

A.O.Jacinto <sup>2</sup>

RESUMO

O trabalho em aprêço, relata o estudo de diversos aspectos do método espectrofotométrico da determinação do cobre pelo dietilditiocarbamato de sódio.

Dentre os aspectos estudados, podem ser citados os seguintes:

- a) Reativo: influência da concentração e sua conservação em função do tempo.
- b) Influência da quantidade de EDTA.
- c) Solventes: escolha do solvente, do comprimento de onda e do filtro.
- d) Estabilidade do composto.
- e) Estudo da amplitude, exatidão e precisão do método.
- f) Aplicação do método, na determinação do cobre em plantas e solos.

INTRODUÇÃO

O cobre, elemento dos mais espalhados na natureza, ocorre na litosfera em teores variáveis de 20 a 140 ppm, segundo HODGSON (1963), que compilou dados de diversos autores.

GOLDSCHMIDT (1954), reunindo dados de vários pesquisadores, apresenta como valores médios de 70 a 100 ppm de cobre nas rochas magmáticas.

---

<sup>1</sup> Resumo do trabalho apresentado pelo autor à E.S.A. "Luiz de Queiroz", como tese para obtenção do título de Doutor em Agronomia; entregue para publicação em 2/1/68.

<sup>2</sup> Cadeira de Química Analítica e Físico-Química da ESALQ.

No solo, JACKSON (1958), cita que Holmes encontrou pa ra regiões temperadas e tropicais, teores médios para o cobre, variando de 5 a 40 ppm. Quanto a forma de ocorrência do cobre no solo, THOMPSON (1962), diz que o mesmo se apresenta na forma disponível como um cátion, podendo estar na solução ou na forma trocável.

A matéria orgânica apresenta capacidade relativamente grande de fixar fortemente certos elementos, notadamente o cobre (HODGSON, 1963).

O cobre desempenha funções importantes no metabolismo particularmente das plantas, constituindo-se num micronutriente.

GAUCH (1957) descreve várias enzimas contendo cobre, tais como a oxidase do ácido ascórbico, da p-fenileno-diamina e polifenóis como a tirosina. O cobre pode ser citado como um dos únicos metais relacionados com as reações de fotossíntese das plantas verdes.

THOMPSON (1962) compilou dados, onde o cobre aparece nos vegetais em concentrações variáveis de 7,5 a 560 ppm.

Uma vez que o cobre ocorre em plantas, solos e rochas, geralmente em pequenas concentrações, tornava-se necessário o estudo sobre um método sensível para a sua determinação.

O presente trabalho, realizado na Cadeira de Química Analítica e Físico-Química da E.S.A. "Luiz de Queiroz", teve por objetivo o estudo de diversos aspectos do método do dietilditiocarbamato de sódio, bem como sua aplicação na determinação do cobre em plantas e solos.

#### REVISÃO DA LITERATURA

A revisão bibliográfica aqui apresentada sumariamente, terá um caráter geral evidenciando apenas algumas das contribuições mais decisivas para o estudo do método do dietilditiocarbamato de sódio (DDC-Na).

A propriedade dos ditiocarbamatos de complexar certos íons metálicos podendo receber aplicações analíticas para a sua identificação, já havia sido descrita por DELEPINE (1908).

CALLAN & HENDERSON (1929), trabalhando com colorimetria de comparação, empregaram pela primeira vez o (DDC-Na) na determinação quantitativa do cobre.

WILLIAMS (1931) verificou que em amostras contendo pequenas quantidades de cobre, o composto formado poderia ser extraído por solvente orgânico, aumentando a sensibilidade do método.

O composto marrom amarelado, formado pela reação do cobre com o DDC, foi estudado por Dubsky (1940), segundo citação de WELCHER (1948). A composição do dietilditiocarbamato de cobre (DDC-Cu) é representada pela fórmula seguinte:



WELCHER (1948) apresentou uma revisão bibliográfica completa sobre o método em questão até 1944.

CHENG & BRAY (1953) foram os primeiros autores que empregaram o sal dissódico do ácido etileno diaminotetracético (EDTA), para complexar os íons interferentes na determinação do cobre em plantas e solos.

SANDELL (1959) apresentou um estudo bastante completo sobre diversos aspectos do método do DDC.

CHARLOT (1964), descrevendo alguns métodos colorimétricos para determinação de cobre, considerou o método do DDC como sendo altamente seletivo, simples e rápido.

JACINTHO (1967), apresentou um estudo bastante detalhado sobre diversos aspectos do citado método.

Dentre os inúmeros trabalhos de aplicação do método do DDC na determinação do cobre, podem ser citados os seguintes: o de PALFREY et al (1940), em materiais orgânicos; o de SPITZNER (1943), em solos e vegetais; o de HAYWOOD & WOOD (1943), em materiais ferrosos; o de JEAN (1952), em aço; o de JENKINS (1954), em água tratada; o de REGAN et al (1963), em fertilizantes e alimentos; o de CANTURRI et al (1964), em soro sanguíneo; e o de PAGE (1965), em amostras de plantas.

#### MATERIAL E MÉTODOS

Nesta parte do trabalho serão abordados os aspectos de maior importância do método do (DDC-Na), tais como: estudo do reativo; influência da quantidade de EDTA; escolha do solvente, do comprimento de onda e do filtro; estabilidade do compos-

to em função do tempo; interferência de alguns íons; determinação do cobre em plantas; determinação do cobre total em solo.

Estudo do reativo - O dietilditiocarbamato de sódio,  $(C_2H_5)_2NCSSNa$ , conforme citam CALLAN & HENDERSON (1929), é facilmente preparado e reage com o cobre (II), dando origem a um quelado de cor marrom amarelada, cuja intensidade é proporcional a quantidade de cobre existente na solução.

Influência da concentração do reativo: Com a finalidade de se verificar o efeito da concentração do reativo sobre o método em questão, foram preparadas as seguintes soluções:

Reativos:

Solução de (DDC-Na) a 1,00 - 0,50 e 0,25%. A partir do sal Merck p.a., contendo 3 moléculas de água.

Solução de EDTA dissódico a 1%. A partir do sal contendo duas moléculas de água (Tritriplex III Merck).

Solução de hidróxido de amônio (1 + 1).

Soluções padrões de cobre.

Solução estoque de cobre. Foram dissolvidos 393,0 mg de  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  Baker p.a., em água desmineralizada, em balão volumétrico de 1 litro, adicionaram-se 5 ml de  $H_2SO_4$  concentrado p.a. e o volume foi completado. As soluções padrões foram preparadas da seguinte maneira: 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 35ml da solução estoque, foram transferidos para balões de 100 ml e os volumes completados com água desmineralizada. Essas soluções continham, respectivamente, 2 - 5 - 10 - 15 - 20 - 25 - 30 e 35 microgramas de cobre por ml.

Solução alcoólica de fenolftaleína a 0,1% (indicador).

Além do preparo das soluções, foi usado como solvente o tetracloreto de carbono Mallinckrodt (Analytical reagent).

Procedimento:

a) Transferiu-se 1 ml de cada solução padrão contendo, respectivamente, 10 - 20 e 30 microgramas de cobre, para funis de separação de 125 ml.

b) Adicionaram-se 50 ml da solução de EDTA dissódico

a 1%, 3 gôtas do indicador e homogeneizou-se.

c) Adicionaram-se solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1 + 1) até viragem do indicador, 3,0 ml da solução de  $\text{DDC-Na}$  a 1% e exatamente 10,0 ml de  $\text{CCl}_4$ .

d) Conduziu-se simultaneamente uma prova em branco.

e) Os funis foram agitados vigorosamente por 2 minutos, esperou-se a separação das fases, sendo em seguida o solvente drenado para as cubetas do espectrofotômetro através de algodão.

f) Procedeu-se de igual modo empregando-se 2,5 - 2,0-1,5 e 1,0 ml do reativo a 1%, 1,0 ml a 0,5% e 1,0 ml a 0,25%.

g) As leituras foram feitas no espectrofotômetro Beckman, modelo B, em comprimento de onda de 435 milimicrons.

Conservação do reativo em função do tempo e do ambiente.

Reativos:

Os reagentes utilizados para este estudo já foram descritos, com exceção da solução de  $\text{DDC-Na}$  que foi empregada apenas na concentração de 1%. Esta solução foi dividida em duas porções e as mesmas foram colocadas em frascos escuros, sendo um conservado a temperatura ambiente (20-30°C) e o outro em refrigerador (4°C).

Procedimento:

Decorrido um espaço de tempo variável, em dias, determinou-se a absorvância de soluções padrões de cobre, conforme o procedimento anterior, empregando-se o reativo conservado nas condições ambiente e na geladeira.

Influência da quantidade de EDTA - CHENG & BRAY (1953) quando empregaram o EDTA para eliminar a interferência promovida por diversos cátions no método do DDC de determinação do cobre, trabalharam com uma solução contendo 20 g de citrato de amônio e 5 g do sal dissódico do EDTA em 100 ml.

A quantidade de EDTA empregada como agente quelante pelos diversos autores tem sido muito variável. JOHNSON E ULRICH (1959), por exemplo, empregaram ao redor de 60 ml de uma solução obtida pelo tratamento de 250 g de EDTA com 200 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  con-

centrado e o volume completado a 1 litro. .

Este estudo foi realizado tendo em vista a possível competição que o EDTA pudesse oferecer ao DDC-Na na formação dos derivados de cobre e ainda mais, afetar a extração do composto pelo solvente orgânico.

Reativos:

Os reagentes empregados foram descritos, com exceção da solução de EDTA dissódico.

Solução de EDTA dissódico a 10%. A partir do sal contendo duas moléculas de água (Tritriplex III Merck). Por diluição, foram preparadas outras duas a 5 e 1%, respectivamente.

Procedimento:

0 - 50 - 125 - 250 - 500 - 1000 - 2500 e 5000 mg de EDTA dissódico, foram colocados nos funis de separação de 125ml, em contato com padrões de 10 e 20 microgramas de cobre. O procedimento seguido foi igual ao já descrito, somente que empregou-se 1 ml do reativo a 1%.

Escolha do solvente, do comprimento de onda e do filtro - Conforme foi observado por JACINTHO (1967), são muito variáveis as opiniões a respeito do solvente a ser empregado, sendo contudo, mais citados o clorofórmio e o tetracloreto de carbono.

Procurou-se estudar o espectro de absorção do DDC-Cu em alguns solventes, para a escolha do mais conveniente e do comprimento de onda mais adequado.

Como em determinações de rotina, as leituras são, geralmente, feitas em colorímetros, procurou-se verificar a influência dos filtros de luz sobre a absorbância do DDC-Cu.

Reativos:

Foram escolhidos os seguintes solventes:

	densidade	solubilidade em água
clorofórmio	1,49	1,00% em peso
benzeno	0,89	0,18% em peso
tetracloreto de carbono	1,59	0,08% em peso

Estes solventes apresentaram elevada pureza sendo necessária qualquer purificação. Os demais reagentes empregados já foram descritos.

Procedimento:

a) Em funis de separação de 125 ml foram adicionados 10 e 20 microgramas de cobre, 50 ml da solução de EDTA dissódico a 0,5%, indicador e  $\text{NH}_4\text{OH}$  até viragem.

b) Adicionou-se 1 ml da solução do reativo a 1% e após o volume foi ajustado com água desmineralizada a 60 ml.

c) Adicionaram-se 10,0 ml do solvente e procedeu-se como de costume.

d) No caso do benzeno (densidade inferior a 1,0) foi necessário eliminar toda fase aquosa dos funis, antes de drená-lo para as cubetas.

e) No caso do clorofórmio, devido a sua elevada solubilidade em água, foi necessário proceder-se a uma prévia saturação da fase aquosa (agitou-se a fase aquosa com 0,5 ml de clorofórmio por 1 minuto).

f) Outros ensaios conduzidos de igual modo foram realizados, para se obter uma relação entre absorbância e as diversas concentrações de cobre.

g) Para se verificar se apenas uma extração com 10,0ml do solvente era suficiente para retirar todo DDC-Cu da fase aquosa, uma segunda extração foi efetuada com 5,0 ml dos diversos solventes, após filtração da fase aquosa através de papel Whatman nº 1, seco.

h) As diversas concentrações de DDC-Cu obtidas em tetracloreto de carbono, foram lidas também em colorímetro Klett-Summerson, empregando-se os filtros nºs 40, 42, 44 e 47, sendo estabelecidas novas correlações entre absorbância e concentração.

Estabilidade do composto em função do tempo - Uma vez estabelecido o solvente e o comprimento de onda, procurou-se conhecer a estabilidade do DDC-Cu em tetracloreto de carbono, visto que as opiniões dos diversos autores a este respeito eram as mais variadas.

Reativos:

Os reagentes foram os mesmos empregados nos procedimentos anteriores.

Procedimento:

a) Procedendo-se conforme já foi descrito, até o item c.

b) As leituras das quantidades de DDC-Cu correspondentes a 10 e 20 microgramas de cobre foram efetuadas a 0 - 15 - 30 - 45 e 60 minutos após a extração, respectivamente.

c) As leituras foram realizadas em espectrofotômetro Beckman, modelo B, a 435 milimicrons e o solvente empregado foi o tetracloreto de carbono.

Interferência de alguns íons - A facilidade apresentada pelo DDC-Na em reagir com os íons metálicos mais comuns, dando na maioria dos casos, origem a compostos coloridos, revestiu o presente estudo de grande importância.

O trabalho de CALLAN & HENDERSON (1929) descreveu as características das reações da citada substância com vinte e dois íons, mostrando o comportamento generalizado do reativo.

Um estudo completo sobre os principais interferentes no método do DDC-Cu, foi realizado por JACINTHO (1967).

Influência do cátion férrico: Sem dúvida alguma, o cátion férrico constitui a mais importante interferência no método do DDC, principalmente pelas quantidades em que o citado íon ocorrem em plantas e solos.

Reativos:

Além dos reagentes já descritos anteriormente, foram preparadas as seguintes soluções:

Solução padrão de ferro (10 mg/ml). Preparada a partir do ataque do fio de ferro Merck p.a. 99,98% puro com ácido clorídrico 5,5 N e destilado. Por diluição foi preparada uma outra solução contendo 100 microgramas de ferro por ml. Este padrão de ferro acusou uma contaminação de 0,01% de cobre.

Solução de NaCl a 5%. A partir do sal Merck p.a.



## Procedimento:

a) Em funis de separação de 125 ml, foram colocados 200 e 500 microgramas de ferro, em presença de 0 - 10 e 20 microgramas de cobre e em ausência de EDTA.

b) Adicionaram-se o indicador,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , até viragem e 3 ml da solução de  $\text{NaCl}$  a 5% (evitar a formação de uma emulsão que impediria a separação das fases).

c) Adicionou-se 1 ml do reativo, completou-se o volume a 60 ml, colocou-se 10,0 ml do solvente e procederam-se as extrações e as leituras, como de costume.

d) Foram adicionados 0,500 - 1,000 - 2,000 - 50 - 100 e 150 miligramas de ferro, também em presença de 10 e 20 microgramas de cobre e 20 e 1500 miligramas de EDTA dissódico.

Em virtude da contaminação das soluções padrões de ferro, para o estudo das quantidades correspondentes aos níveis existentes no solo, tornou-se necessário proceder-se a purificação daquelas soluções.

Influência do íon alumínio: A importância deste estudo se deve mais às quantidades em que o alumínio ocorre nas plantas e nos solos.

## Reativos:

Além dos já descritos, foram preparadas as seguintes soluções:

Solução padrão de alumínio (10 mg/ml). Dissolveram-se 24,681 g de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , Baker p.a., em água desmineralizada. Foram acrescentados 4 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  p.a. concentrado, a solução foi transferida para balão volumétrico de 200 ml, esperou-se esfriar e completou-se o volume. Por diluição desta solução, preparou-se uma outra contendo 100 microgramas de alumínio por ml.

## Procedimento:

a) 0,100 - 0,200 - 0,500 - 50 e 100 miligramas de alumínio, foram colocados em funis de separação de 125 ml em presença de 0 - 1380 e 1750 miligramas de EDTA dissódico e 10 e 20 microgramas de cobre.

b) Procedeu-se conforme já descrito.

Influência do íon manganês: Sua importância também se deve ao fato de que o referido elemento ocorre em elevadas quantidades em plantas e solos.

Reativos:

Além dos já citados, foram preparadas as seguintes soluções:

Solução padrão de manganês (1 m/ml). Dissolveram-se 720,45 mg de  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  em água desmineralizada em balão volumétrico de 200 ml e completou-se o volume. A concentração do manganês foi determinada gravimetricamente baseando-se na pesagem de seu pirofosfato. Por diluição, foi preparada uma outra solução contendo 100 microgramas de manganês por ml.

Procedimento:

a) 0 - 0,100 - 0,200 - 0,500 - 1,0 - 2,0 e 5,0 miligramas de manganês, foram colocados em funis de separação de 125 ml, em presença de 0 - 3,5 e 40,0 miligramas de EDTA dissódico e 10 e 20 microgramas de cobre.

b) Procedeu-se conforme já descrito.

Estudo da amplitude, exatidão e precisão do método do DDC-Na -

Estudo da amplitude e exatidão do método: A fim de se obter informações precisas sobre o intervalo de concentração onde o método do DDC pudesse oferecer maior exatidão para as determinações de cobre, foi empregada a técnica de RINGBON (1939), descrita também por AYRES (1949).

Reativos:

Foram preparadas, além dos reagentes já descritos anteriormente, as seguintes soluções:

Soluções padrões de cobre contendo: 0,2 - 0,5 - 1,0 - 1,5 - 2,0 - 2,5 - 3,0 - 3,5 - 4,0 - 4,5 - 5,0 - 6,0 - 7,0 - 8,0 - 9,0 - 10,0 - 15,0 - 20,0 - 25,0 - 30,0 - 35,0 - 40,0 - 45,0 - 50,0 - 60,0 - 70,0 - 80,0 - 90,0 e 100,0 ppm.

Procedimento:

a) Um ml de cada solução padrão foi transferido para funil de separação de 125 ml.

b) Foram adicionados 50 ml da solução de EDTA a 0,5%, 3 gotas do indicador e amoníaco até viragem.

c) Adicionou-se 1 ml da solução do reativo e o volume foi completado a 60 ml com água desmineralizada.

d) Foram adicionados 10,0 ml do solvente, procedendo-se a extração e as leituras como de costume (leituras em células de 1 cm de espessura).

e) Calculou-se, a partir dos dados obtidos, os erros relativos da concentração em função do erro fotométrico absoluto de 1%, no comprimento de onda de 435 milimicrons, segundo equação de RINGBON (1939).

$$E = \frac{230}{\frac{dT}{d \log C}}$$

$d \log C$  = representa uma variação no logaritmo da concentração, correspondente a uma variação  $dT$  na transmitância.

$E$  = representa o erro relativo da concentração, em função do erro fotométrico absoluto de 1%.

Estudo da precisão do método: Este estudo foi realizado procurando-se observar a capacidade que o método apresenta em reproduzir o valor da absorvância em função da concentração de cobre de soluções padrões.

As experiências foram realizadas com 5 repetições e dentro da amplitude de concentração já estabelecida pelo estudo anterior, isto é, 10, 20 e 30 microgramas de cobre.

Reativos:

Foram os mesmos já descritos.

Procedimento:

a) Em funis de separação de 125 ml foram colocados 10 - 20 e 30 microgramas de cobre.

b) Daqui em diante procedeu-se conforme já descrito.

Aplicação do método do DDC-Na na determinação do cobre em plantas e solos - O método do DDC-Na já tem sido aplicado por diversos autores na determinação do cobre, nos mais variados materiais. Pelos estudos anteriormente realizados, pode-se concluir que o mesmo deve apresentar precisão e exatidão razoáveis, quando empregado na análise de plantas e solos.

Determinação do cobre em plantas: A aplicação do método do DDC foi precedida de um estudo sobre a precisão em determinações de cobre em vegetais. Com esta finalidade foram escolhidos vegetais, cujas concentrações encontravam-se entre 10 e 30 ppm e as determinações foram realizadas com 5 repetições.

Reativos:

Além dos já descritos, foram empregados os seguintes ácidos: ácido nítrico concentrado, destilado; ácido sulfúrico p.a. Baker; e ácido perclórico a 70% p.a. Baker.

Procedimento:

a) 500 miligramas da amostra seca e moída foram transferidos para balão de Kjeldahl de 30 ml.

b) Adicionaram-se 5 ml do ácido nítrico, 5 gotas do ácido sulfúrico e deixou-se digerir até completa destruição do material.

c) Adicionou-se 1 ml do ácido perclórico e continuou-se a digestão até o aparecimento de fumos brancos (foram preparados 5 extratos de cada amostra, inclusive uma prova em branco).

d) Os extratos foram transferidos diretamente para os funis de separação, através de lavagens dos balões de Kjeldahl com 5 vezes 10 ml de solução de EDTA a 0,5% (em meio ácido, às vezes o EDTA forma um precipitado que desaparece após elevar-se o pH).

e) Foram adicionadas 3 gotas do indicador, amoníaco até viragem e daqui em diante procedeu-se conforme já descrito.

f) As leituras foram realizadas a 435 milimicrons contra prova em branco e o cálculo das concentrações foi feito relacionando-se as absorvâncias com a curva padrão, obtida confor

me o procedimento descrito. (Fig. 1)

Determinação do cobre total em solos: Para determinação do cobre total, foram escolhidos 5 solos, sendo realizados simultaneamente, ensaios de recuperação.

#### Reativos:

Dos reagentes empregados, faltam ser mencionados: o ácido fluorídrico p.a. Merck contendo 38 a 40% de HF e a solução 2 N de ácido sulfúrico, preparada a partir de diluição do concentrado p.a. Baker.

#### Procedimento:

a) O solo seco ao ar, foi previamente destorroado em gral de porcelana, peneirado através de peneira de plástico de malha fina. Em seguida foi moído em gral de aço.

b) 500 mg da amostra preparada foram transferidos para cadinho de platina, adicionaram-se 6 gotas de ácido sulfúrico p.a. Baker, 2 ml de ácido nítrico concentrado, destilado e 5 ml do ácido fluorídrico.

c) O cadinho foi colocado em banho de ar, aquecendo-se lentamente no início e após mais energicamente, até o aparecimento de fumos brancos de ácido sulfúrico.

d) Adicionaram-se mais 2 ml de ácido nítrico, 5 ml de ácido fluorídrico e aqueceu-se novamente (para solos contendo muita matéria orgânica podem ser necessários mais 2 ml de ácido nítrico no final do ataque, repetindo-se o aquecimento).

e) Foram adicionados 8 ml da solução 2N de ácido sulfúrico, sendo o cadinho aquecido novamente, durante 10 minutos.

f) Esperou-se esfriar e filtrou-se através de papel de filtro Whatman nº 1, para balão volumétrico de 25 ml.

g) O cadinho e o filtro foram lavados com água desmineralizada e completou-se o volume.

h) 10 ml do extrato foram transferidos para funis de separação de 125 ml, adicionaram-se 40 ml da solução de EDTA dissódico a 10%, 3 gotas do indicador e daqui em diante procedeu-se conforme já descrito.

i) O cálculo das concentrações também foi feito, relacionando-se as absorvâncias com a curva padrão obtida conforme o procedimento descrito. (Figura 1)

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### Estudo do reativo

Os dados do quadro 1 permitem afirmar que 0,005 g do reativo foi suficiente para a transformação de 10, 20 e 30 microgramas de cobre em DDC-Cu.

#### Quadro nº 1

Influência da quantidade de dietilditiocarbamato de sódio na absorvância de soluções padrões de cobre.

Volume de Solução de DDC-Na 1%	Volume de solução de DDC-Na 0,5%	Volume de solução de DDC-Na 0,25%	Microgramas de cobre			
			0	10	20	30
ml	ml	ml	A	A	A	A
3,0	--	--	0,00	0,20	0,39	0,58
2,5	--	--	0,00	0,20	0,39	0,58
2,0	--	--	0,00	0,20	0,39	0,58
1,5	--	--	0,00	0,20	0,39	0,58
1,0	--	--	0,00	0,20	0,39	0,58
	1,0	--	0,00	0,20	0,39	0,58
		1,0	0,00	0,13	0,26	0,42

Entretanto, como medida de segurança, e levando-se em conta a ação competitiva do EDTA, passou-se a usar 1 ml da solução do reativo a 1%.

Pelos dados do quadro 2 pode-se concluir que o reativo conservado em meio ambiente e em geladeira se equivalem mesmo após terem decorridos 40 dias de sua preparação.

Deve ser mencionado que se observou o aparecimento de um precipitado, após 7 dias, na solução conservada ao ambiente e após 12 dias na conservada em geladeira, contudo, este precipitado em nada influenciou no que diz respeito à absorvância das soluções padrões de cobre.



Porém, notou-se que à medida que se diminuía a quantidade do agente complexante, a separação das fases, após a extração, tornava-se mais demorada, com formação de uma pequena camada de emulsão entre as mesmas. Em ausência de EDTA, este fenômeno foi mais acentuado, impossibilitando a recuperação das quantidades de cobre adicionadas.

Escolha do solvente, do comprimento de onda e do filtro - Pelos dados do quadro 4, pode-se observar que apenas para o clorofórmio, uma única extração com 10,0 ml não foi suficiente para retirar todo DDC-Cu da fase aquosa. Podemos observar também, através da figura 1, a relação existente entre a absorvância e a concentração de cobre, obtida com os diversos solventes.

As curvas de absorção obtidas com 0 - 10 e 20 microgramas de cobre, em tetracloreto de carbono, encontram-se na figura 2.

A partir dos dados obtidos, concluiu-se que o solvente mais indicado deveria ser o tetracloreto de carbono. Embora o benzeno possa conferir mais sensibilidade ao método, sua densidade, menor do que a água, permitiria o contato do DDC-Cu com o ar podendo sobrevir a oxidação da citada substância. Por outro lado, a sobreposição da fase orgânica traz dificuldades em sua remoção, acarretando com isso, demora nas determinações. O clorofórmio confere menor sensibilidade ao método, é mais solúvel em água e não consegue com apenas uma extração retirar todo composto colorido.

As curvas da figura 3 permitem concluir que os filtros 42 e 44 conferem maior sensibilidade ao método.

Estabilidade do composto em função do tempo - Os dados do quadro 5 permitem constatar que para as duas primeiras condições estudadas o que houve foi um aumento nas absorvâncias das soluções após o tempo de 15 e 30 minutos, respectivamente.

Pela análise destes dados pode-se concluir que ao abrigo de claridade excessiva e conservando-se as cubetas fechadas, as leituras podem ser realizadas com segurança num intervalo de tempo de até 45 minutos.



Quadro nº 4

Relação entre absorvância e concentração de cobre obtida na primeira e segunda extração para diversos solventes.

Micro-gramas de cobre	Solventes					
	Tetracloroto de carbono		Benzeno		Clorofórmio	
	1a.Extr. A	2a. Extr. A	1a.Extr. A	2a.Extr. A	1a.Extr. A	2a.Extr. A
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,04		0,04		0,04	
5	0,09		0,11		0,09	
10	0,20	0,00	0,22	0,00	0,16	0,01
15	0,30		0,32		0,27	
20	0,39	0,00	0,44	0,00	0,34	0,02
25	0,49		0,54		0,42	
30	0,58	0,00	0,64	0,00	0,51	0,02

Quadro nº 5

Varição da absorvância do dietilditiocarbamato de cobre em função do tempo.

Condições estudadas	Micro-gramas de cobre	Intervalo de tempo em minutos após a extração				
		0 A	15 A	30 A	45 A	60 A
temp. ambiente 25°C	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
leituras em cubetas abertas	10	0,20	0,20	0,21	0,22	0,23
	20	0,39	0,39	0,39	0,40	0,42
temp. ambiente 21°C	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
leituras em cubetas abertas	10	0,20	0,20	0,20	0,22	0,23
	20	0,39	0,39	0,39	0,40	0,41
temp. ambiente 23°C	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
leituras em cubetas fechadas	10	0,20	0,20	0,20	0,20	0,19
	20	0,39	0,39	0,39	0,39	0,38

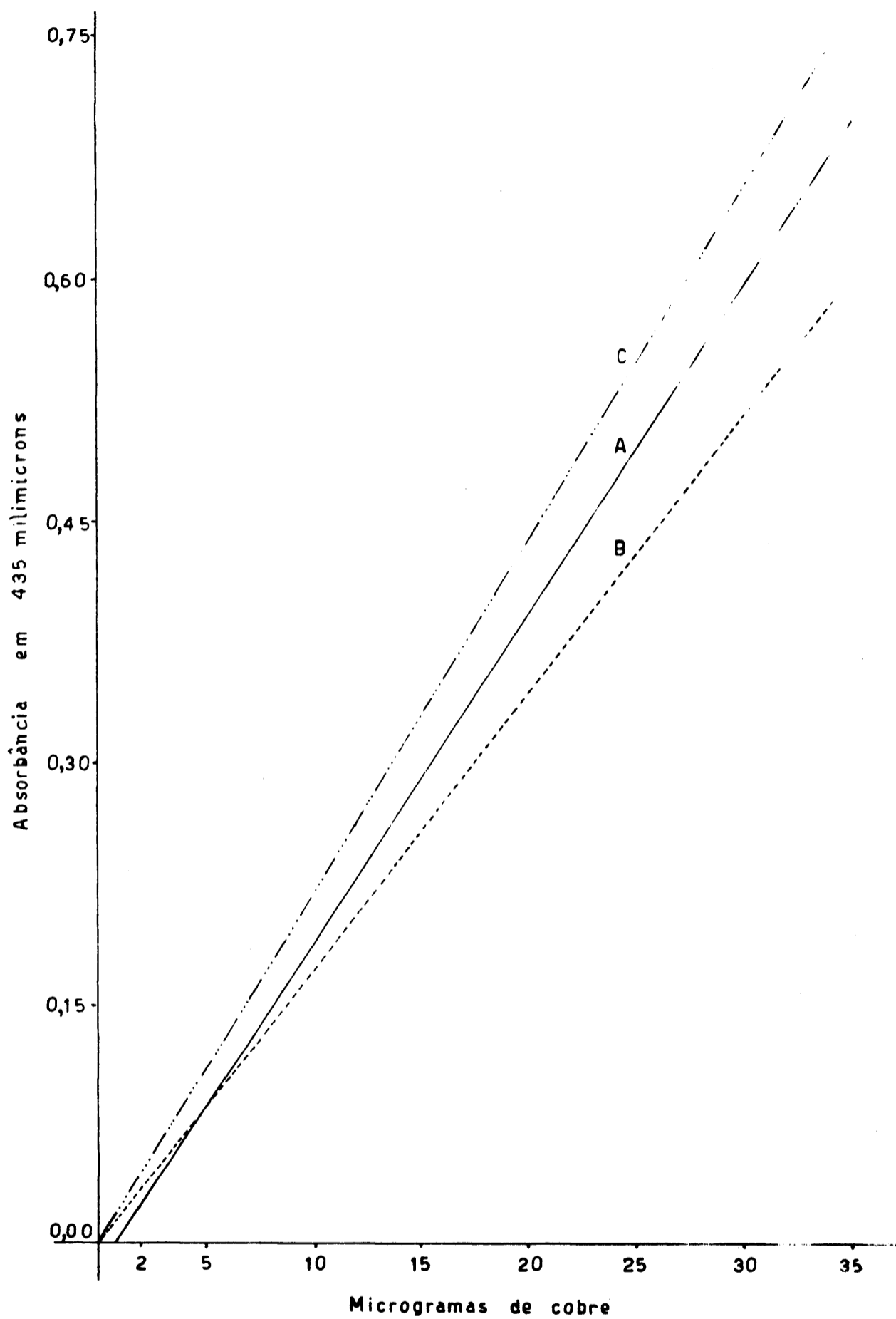


FIGURA 1 - Relação entre absorvância e concentração do dietilditiocarbamato de cobre quando extraído com:  
A-tetracloroeto de carbono B-cloroformio C-benzeno

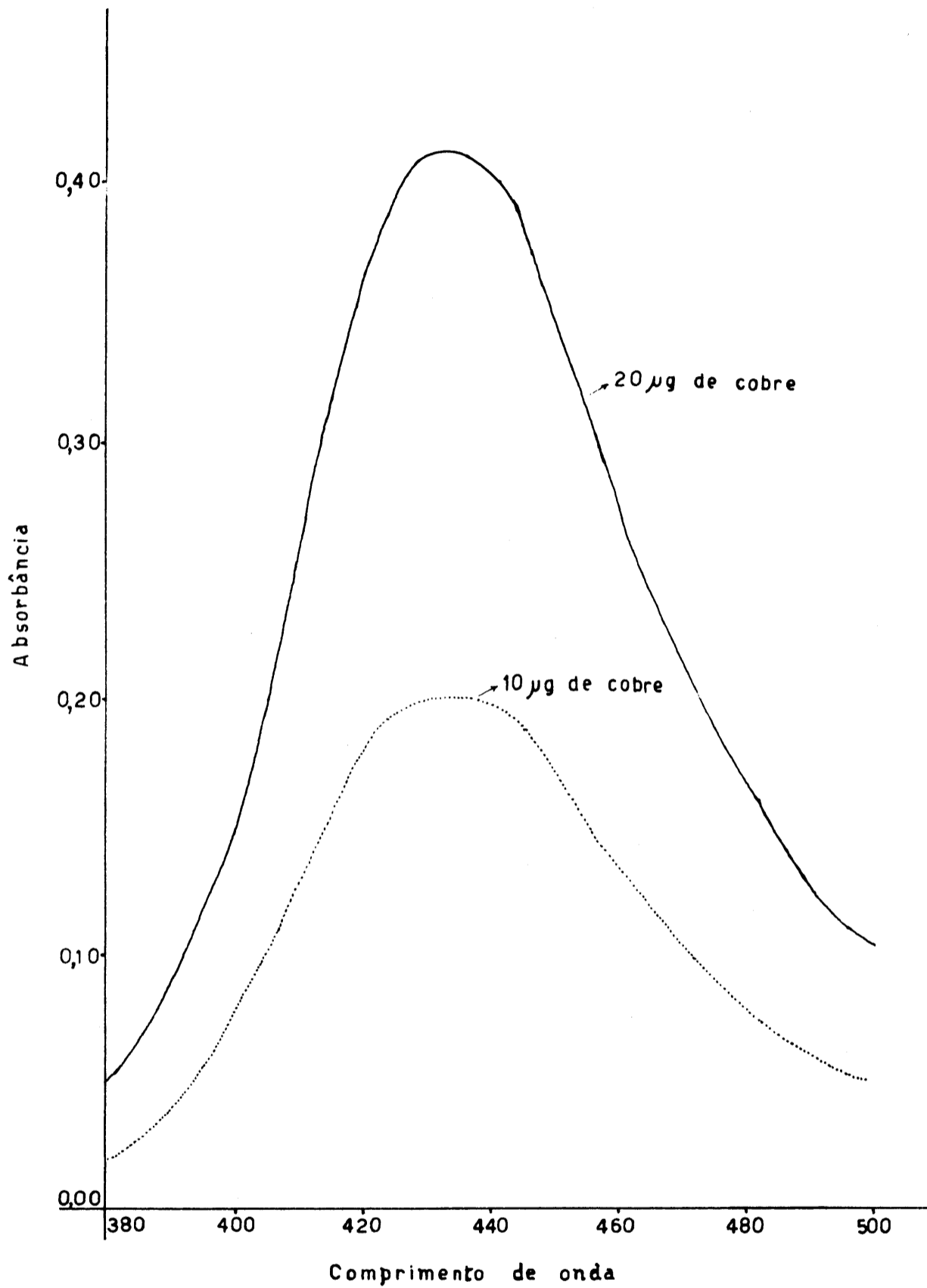


FIGURA 2 - Curva de absorção do dietilditiocarbamato de cobre, extraído com tetracloreto de carbono.

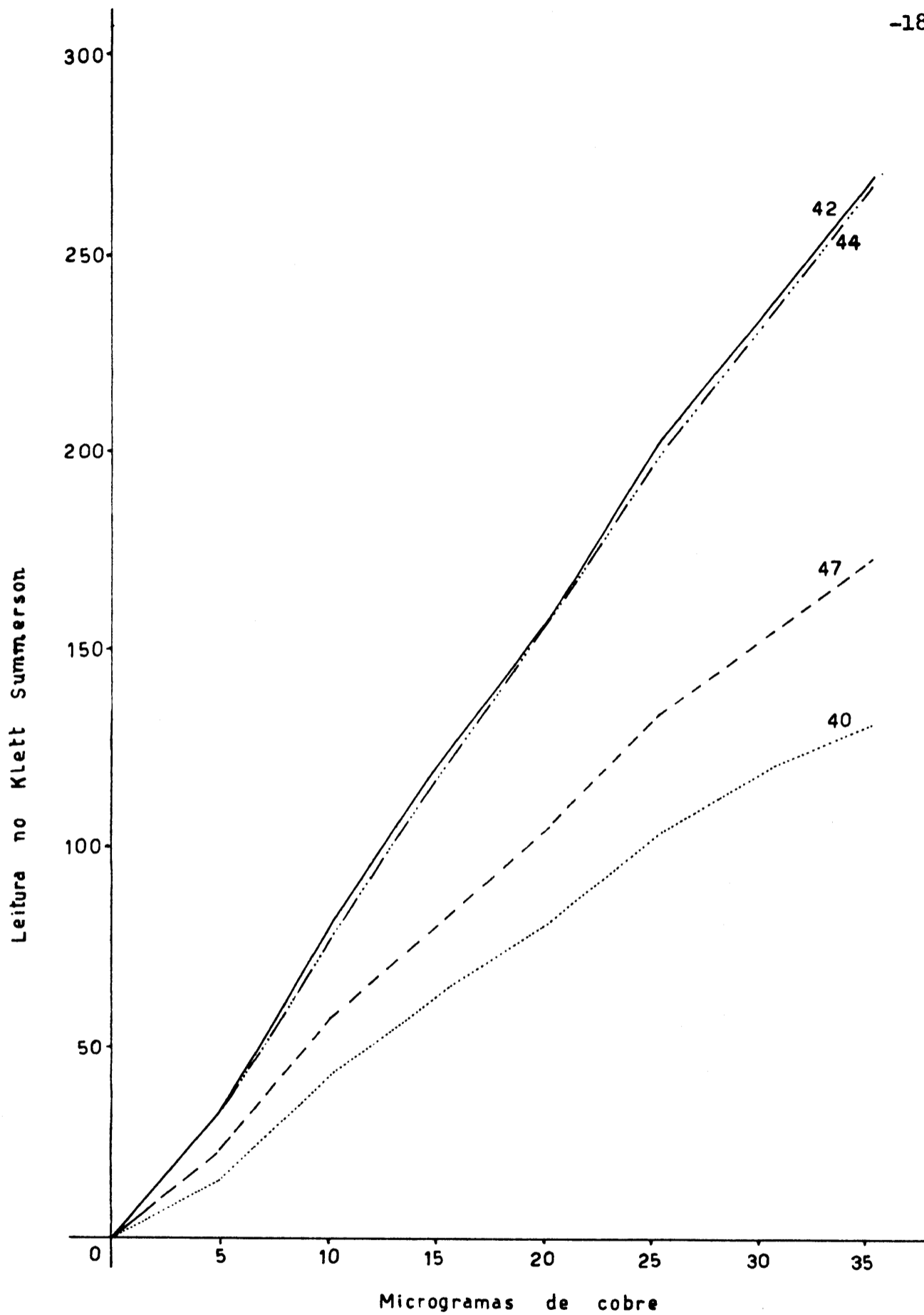


FIGURA 3 - Absorbância do dietilditiocarbamato de cobre, obtida através dos filtros 40-42-44 e 47.

Interferência de alguns íons - Os dados do quadro 6 mostram que a influência do ferro foi notada a partir de 200 microgramas. Ocorria a formação de um precipitado entre as fases que impedia a recuperação das quantidades de cobre adicionadas. Porém, 20 e 1500 miligramas de EDTA dissódico, eliminaram a interferência de 2 e 150 miligramas de ferro, respectivamente.

Para o caso do alumínio, 50 miligramas deste elemento dificultava a separação das fases e em presença de 100 miligramas, não foi possível obter-se separação. Contudo, 1750 miligramas de EDTA dissódico eliminaram a influência de até 100 miligramas de alumínio.

O manganês provocou interferência no método do DDC, observada a partir de 100 microgramas. Ocorria a formação de uma emulsão entre as fases que impedia a recuperação das quantidades de cobre adicionadas. Mas, 3,5 e 40,0 miligramas de EDTA dissódico eliminaram a interferência de até 0,500 e 5,0 miligramas de manganês, respectivamente.

Estudo da amplitude, exatidão e precisão do método do DDC-Na - Os dados do quadro 7 mostram que o menor erro relativo da concentração, quando se considera o erro fotométrico absoluto de 1%, ocorreu no intervalo de 5 a 50 ppm, a melhor amplitude de trabalho para o método do DDC quando as determinações forem procedidas dentro das condições estudadas.

No estudo da precisão do método, não foi observada -- qualquer variação nas absorbâncias dos padrões de 10 - 20 e 30 microgramas de cobre, quando determinadas com 5 repetições, podendo ser o método considerado preciso.

Aplicações do método do DDC-Na na determinação do cobre em plantas e solos - No Quadro 8 observam-se os dados das médias, desvios padrões das médias e coeficientes de variação. Estes dados permitem dizer que o método do DDC apresenta precisão satisfatória, para a determinação do cobre em plantas.

O quadro 9 apresenta os resultados da determinação de cobre em vegetais, com ensaio de recuperação.

Estes resultados mostram que o método apresenta uma exatidão satisfatória quando aplicado na determinação de cobre em vegetais.

No quadro 10 vamos encontrar os dados da determinação do cobre total em 5 solos diferentes.

Quadro nº 6

Influência dos cátions fêrrico, alumínio e manganoso no método do DDC. Eliminação das interferências pelo EDTA dissódico.

Microgramas de cobre	Miligramas de EDTA dissódico	Miligramas de ferro	A	Miligramas de EDTA dissódico	Miligramas de alumínio	A	Miligramas de EDTA dissódico	Miligramas de manganês	A
10	0	0	0,20	0	0	0,20	0	0,100	0,08
10	0	0,200	0,01	0	50	0,08	0	0,200	0,08
10	0	0,500	0,02	0	100	--	0	0,500	0,08
20	0	0	0,40	0	50	0,17	0	0,100	0,21
20	0	0,200	0,04	0	100	--	0	0,200	0,21
20	0	0,500	0,03	0	50	0,20	0	0,500	0,20
10	20	2,000	0,20	1750	50	0,20	3,5	0,500	0,20
20	20	2,000	0,40	1750	100	0,40	3,5	0,500	0,40
10	1500	150	0,20	1750	50	0,20	40,0	5,000	0,20
20	1500	150	0,40	1750	100	0,40	40,0	5,000	0,40

Quadro nº 7

Varição do erro relativo da concentração, quando se considera o erro fotométrico absoluto de 1%, para diferentes amplitudes de concentração e no comprimento de onda de 435 milimicrons.

Amplitude de concentração de cobre	ppm	Erro relativo da concentração em função do erro fotométrico absoluto de 1% no comprimento de onda de 435 milimicrons
0,2 - 2,0		30,66
0,5 - 5,0		13,14
1,0 - 10,0		7,18
1,5 - 15,0		5,47
2,0 - 20,0		4,55
2,5 - 25,0		4,03
3,0 - 30,0		3,80
3,5 - 35,0		3,62
4,0 - 40,0		3,40
4,5 - 45,0		3,35
5,0 - 50,0		3,28
6,0 - 60,0		3,38
7,0 - 70,0		3,45
8,0 - 80,0		3,53
9,0 - 90,0		3,65

Quadro nº 8

Resultados da determinação do cobre em vegetais pelo método do dietilditiocarbamato (média de 5 repetições).

Vegetais	Concentração de cobre média de 5 repetições	Coefficientes de variação
	ppm	%
banana (fôlhas)	16,00 ± 0,00	0,00
café (fôlhas)	21,68 ± 0,20	2,02
milho (fôlhas)	24,40 ± 0,25	2,07
cana (fôlhas)	9,68 ± 0,20	4,52
café (fôlhas)	27,40 ± 0,25	1,99
algodão (fôlhas)	11,72 ± 0,30	5,60

## Quadro nº 9

Avaliação da exatidão do método do dietilditiocarbamato de determinação do cobre em vegetais.

Vegetais	Microgramas de cobre adicionados	Microgramas de cobre determinados
cana (fôlhas)	0	5,0
cana (fôlhas)	10	15,5
cana (fôlhas)	20	25,6
algodão (fôlhas)	0	6,1
algodão (fôlhas)	10	16,0
algodão (fôlhas)	20	26,0
café (fôlhas)	0	10,6
café (fôlhas)	5	15,5
café (fôlhas)	10	20,5
banana (fôlhas)	5	13,0
banana (fôlhas)	10	18,0

## Quadro nº 10

Resultado da determinação do cobre total em solos. Ensaio de recuperação realizado no mesmo extrato.

S o l o s	Cobre total em ppm	Microgramas de cobre adicionados ao extrato	Microgramas de cobre determinados no extrato
Latosólico roxo (1)	45,5	0	9,1
		10	19,5
Latosólico roxo (2)	105,0	0	21,0
		10	31,6
Latosólico vermelho amarelo, fase arenosa	20,0	0	4,0
		10	14,4
Podzólico de Lins e Marília, var. Lins	13,0	0	2,6
		10	13,0
Podzólico vermelho amarelo-orto	27,5	0	5,5
		10	15,1



Pode-se observar que o método apresentou valores satisfatórios para a recuperação das quantidades de cobre adicionadas e que apresenta exatidão satisfatória, quando aplicado na determinação do cobre total em solos.

#### RESUMO E CONCLUSÕES

Pela observação dos resultados obtidos pode-se concluir:

a) A quantidade ideal do reativo (DDC-Na) para as determinações é 1 ml de uma solução aquosa a 1%, tendo sido observada sua conservação até 40 dias.

b) A absorbância das soluções de DDC-Cu até certo limite independe da quantidade de EDTA dissódico. Porém, em sua ausência as quantidades de cobre adicionadas não foram recuperadas, quando trabalhou-se com soluções puras.

c) O tetracloreto de carbono foi considerado o solvente mais indicado quando comparado com os demais estudados.

d) O comprimento de onda no referido solvente, onde o DDC-Cu apresenta seus máximos de absorção, está entre 430 e 435 milimicrons. Os filtros que conferem mais sensibilidade ao método são 42 e 44.

e) As interferências dos íons estudados, foram eliminadas apenas pelo EDTA dissódico.

f) Nas condições estudadas, o composto mantém-se estável até 45 minutos.

g) O método do DDC apresenta uma relação linear entre absorbância e concentração, oferecendo boa exatidão na amplitude de 5 a 50 ppm. Quando aplicado em soluções puras pode ser considerado preciso.

h) As técnicas apresentadas para determinação do cobre total em plantas e solos pelo método do DDC, podem ser consideradas eficientes.

#### SUMMARY

A study is made on several aspects of the spectrophotometric method for the determination of copper by sodium diethyldithiocarbamate (DDC-Na).

From this work could be observed that:

a) The ideal amount of reagent a 1% of (DDC-Na) aqueous solution, was 1 ml and it was observed that the reagent keeps well until 40 days after its preparation.

b) The absorbancy of the copper diethyldithiocarbamate (DDC-Na) solutions, to a certain limit is independent of the amounts of EDTA Na<sub>2</sub>. But, in the absence of EDTA-Na<sub>2</sub>, the amounts of copper added where not recovered, when working with pure solutions.

c) Among the solvents used, carbon tetrachloride was considered the most appropriate.

d) DDC-Cu in CCl<sub>4</sub> shows maximum absorption in the wave length range 430-435 milimicrons. The greatest sensibility was obtained with filters numbers 42 and 44 (Klett-Summerson).

e) Interferences of the ions studied were eliminated by the use of EDTA-Na<sub>2</sub> only.

f) In this procedure, the DDC-Cu is stable until 45 minutes.

g) The method obeys Beer's law in the range of 5-50 ppm, and shows good accuracy.

h) The recommended procedures for the determinations of total copper both in plants and soils by the DDC-Na, are considered efficient.

#### LITERATURA CITADA

AYRES, G.H., 1949 Evaluation of accuracy in photometric analysis. Anal.Chem., 21(5): 652-657.

CALLAN, T. & HENDERSON, J.A.R., 1929 A new reagent for the colorimetric determination of minute amounts of copper. Analyst, 54(664): 650-653.

CANTURRI, F.J.G. & ALFARO, M.P.S.R., 1964 Determinación de cobre en suero sanguíneo. Anales de la Real Academia de Farmacia, (1-2): 51-76.

- CHARLOT, G., 1964 Colorimetric Determination of Elements. (trad. da 12a. ed. francesa). Elsevier Publishing Company - Amsterdam - London - New York, 449 pp.
- CHENG, K.L. & BRAY, R.H., 1953 Two specific methods of determining copper in soil and in plant material. Anal. Chem., 25(4): 655-659.
- DELÉPINE, M.M., 1908 Propriétés des thiosulfocarbamates métalliques. Comptes Rendus de L'Académie des Sciences, 146: 981-984.
- GAUCH, H.G., 1957 Mineral nutrition of plants. Annual Review of Plant Physiology. Annual Reviews, Inc. Palo Alto, California, U.S.A. 8: 31-64.
- GOLDSCHMIDT, W.M., 1954 Geochemistry. Oxford, Clarendon Press, 730 pp.
- HAYWOOD, F.W. & WOOD, A.A.R., 1943 The rapid photometric determination of copper in ferrous materials. Analyst, 68(808): 206-208.
- HODGSON, J.F., 1963 Chemistry of the micronutrient elements in soil. In Advances in Agronomy. Norman, A.G., ed. Academic Press Inc., 15: 119-159.
- JACINTHO, A.O., 1967 A determinação do cobre pelo método colorimétrico do dietilditiocarbamato de sódio. Tese de doutoramento. E.S.A. "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo. (82 pp., mimeog.)
- JACKSON, M.L., 1958 Soil Chemical Analysis. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall Inc., 498 pp.
- JEAN, M., 1952 Sur l'analyse spectrophotométrique et son application en analyse sidérurgique. Anal. Chim. Acta, 6: 157-186.
- JENKINS, E.N., 1954 The absorptiometric determination of traces of copper in highly purified water. Analyst, 79(937): 209-216.
- JOHNSON, C.M. & ULRICH, A., 1959 Analytical methods for use in plant analysis. California Agricultural Experimental Station. Bulletin 766: 64-66.

- PAGE, E.R., 1965 Micro-determination of zinc and copper in a single digest of small samples of plant material. *Analyst*, 90(1072): 435-436.
- PALFREY, G.F., HOBERT, R.H., BENNING, A.F. & DOBRATZ, I.W., 1940 Determination of small amounts of copper and manganese. In dyes and other organic materials. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 12(2): 94-96.
- REGAN, C.J., BODEN, S.M., BREALEY, L. e outros, 1963 Determination of trace elements with special reference to fertilizers and feeding stuffs. *Analytical Methods Committee of the Society for Analytical Chemistry*. W. Heffer & Sons Ltd. Cambridge, England, 39 pp.
- RINGBOM, A., 1939 Über die Genauigkeit der colorimetrischen Analysenmethoden *I. Z. Anal. Chem.*, 115: 332-343 (microfilme).
- SANDELL, E.B., 1959 *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 3<sup>rd</sup> Ed. New York, Interscience Publishers Inc., 1032 pp. (Chemical Analysis, Vol. III).
- THOMPSON, L.M., 1962 *El suelo y su Fertilidad*. Editorial Reverte, S.A. Barcelona. Buenos-Aires. México. 409 pp.
- WELCHER, F.J., 1948 *Organic Analytical Reagents*, 2<sup>nd</sup> Ed. New York, D. Van Nostrand Company Inc., 624 pp. (Vol. IV).
- WILLIAMS, W., 1931 The determination of copper and iron in dairy products. *J. Dairy Research*, 3: 91-100.