

A DETERMINAÇÃO DO COBRE PELO MÉTODO COLORIMÉTRICO DO
DIETILDITIOCARBAMATO DE SÓDIO

ANTONIO OCTAVIO JACINTHO

Engenheiro - Agrônomo

Cadeira nº 10

Química Analítica e Físico-Química

E.S.A. "Luiz de Queiroz"

U.S.P.

Tese apresentada à E.S.A. "Luiz de Queiroz" para obtenção
do título de "Doutor em Agronomia"

PIRACICABA

ESTADO DE S. PAULO - BRASIL

Março de 1967

A MEUS PAIS

A MINHA ESPÔSA E FILHOS

A G R A D E C I M E N T O S

Somos sinceramente gratos

Ao Dr. RENATO A. CATANI, Professor Catedrático da Cadeira nº 10, Química Analítica e Físico-Química, pela orientação precisa, pelas sugestões, conselhos, revisão do texto e pelo estímulo durante a realização deste trabalho.

Aos colegas, funcionários e demais pessoas que de uma maneira ou outra prestaram sua valiosa colaboração.

À Fundação Rockefeller, pela doação de aparelhos, reativos e outros materiais.

ÍNDICE GERAL

I - INTRODUÇÃO	1
II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
III - PARTE EXPERIMENTAL	8
1 Estudo do reativo	8
1.1 Influência da concentração do reativo	9
1.2 Conservação do reativo em função do tempo e da temperatura	12
2 Influência da quantidade de EDTA	14
3 Influência do pH	16
3.1 Influência do pH na extração do composto colorido	18
3.2 Influência do pH no comportamento do com- posto colorido	19
4 Estudo sobre os solventes	20
4.1 Escolha do solvente e do comprimento de onda	23
4.2 Escolha do filtro	26
5 Estabilidade do composto e velocidade da reação.	26
5.1 Estabilidade do composto em função do tem- po e condições ambientes	33
5.2 Velocidade da reação	34
6 Estudo dos interferentes	35
6.1 Influência do cátion férrico	36
6.2 Influência do íon alumínio	41
6.3 Influência do íon manganês	43
6.4 Influência do cátion zinco	45
6.5 Influência do cátion cobaltoso	46
6.6 Influência do cátion níqueloso	49
6.7 Influência dos íons cálcio e magnésio	51
6.8 Influência do titânio	54

6.9	Influência do vanádio	56
6.10	Influência do bismuto	57
6.11	Influência dos ânions nitrato, sulfato e perclorato	59
7	Estudo da amplitude, exatidão e precisão do método do dietilditiocarbamato de sódio	61
7.1	Estudo da amplitude e exatidão do método ..	61
7.2	Estudo da precisão do método	65
8	Aplicação do método do DDC-Na na determinação do cobre em plantas e solos	66
8.1	Determinação do cobre em plantas	67
8.2	Determinação do cobre total em solos	70
IV	- CONCLUSÕES	73
V	- RESUMO	76
VI	- BIBLIOGRAFIA CITADA	77

-X-X-X-
-X-X-
-X-
-

ÍNDICE DOS QUADROS

QUADRO 1 - Influência da quantidade de dietilditiocarbamato de sódio na absorvância de soluções padrões de cobre	11
QUADRO 2 - Relação entre o tempo de conservação do reativo, em condições ambientes e em geladeira e a absorvância de soluções padrões de cobre.	13
QUADRO 3 - Variação da absorvância de soluções padrões de cobre em função da quantidade de EDTA dissódico	16
QUADRO 4 - Variação da absorvância da solução obtida pela extração do dietilditiocarbamato de cobre com CCl_4 , da fase aquosa com diferentes pH	18
QUADRO 5 - Variação da absorvância do dietilditiocarbamato de cobre em função do pH do meio	20
QUADRO 6 - Relação entre absorvância e concentração de cobre obtida na primeira e segunda extração para diversos solventes	25
QUADRO 7 - Variação da absorvância do dietilditiocarbamato de cobre em função do tempo e da temperatura	33
QUADRO 8 - Variação da absorvância do dietilditiocarbamato de cobre, em função do tempo de contato dos reagentes	34
QUADRO 9 - Influência do cátion férrico na determinação do cobre pelo dietilditiocarbamato de sódio .	39
QUADRO 10- Quantidade de EDTA dissódico necessária para eliminar a interferência do cátion férrico, na determinação do cobre pelo método do dietilditiocarbamato	40

QUADRO 11 - Influência do alumínio na determinação do cobre pelo método do dietilditiocarbamato. Eliminação da interferência pelo EDTA dissódico	42
QUADRO 12 - Influência do manganês na determinação do cobre pelo método do dietilditiocarbamato. Eliminação da interferência pelo EDTA dissódico	44
QUADRO 13 - Influência do zinco na determinação do cobre pelo dietilditiocarbamato. Eliminação da interferência pelo EDTA dissódico.....	46
QUADRO 14 - Influência do cobalto no método do dietilditiocarbamato. Remoção da interferência com EDTA dissódico	49
QUADRO 15 - Influência do níquel na determinação do cobre pelo método do dietilditiocarbamato. <u>Re</u> moção da interferência com EDTA dissódico ..	51
QUADRO 16 - Influência do cálcio na determinação do cobre pelo método do dietilditiocarbamato	53
QUADRO 17 - Influência do magnésio na determinação do cobre pelo método do dietilditiocarbamato. Remoção da interferência com EDTA dissódico.	53
QUADRO 18 - Influência do titânio na determinação do cobre pelo método do dietilditiocarbamato. Remoção da interferência pelo EDTA dissódico	55
QUADRO 19 - Influência do vanádio na determinação do cobre pelo método do dietilditiocarbamato ..	56
QUADRO 20 - Influência do bismuto no método do dietilditiocarbamato. Tentativas para remover a interferência, com EDTA dissódico	58
QUADRO 21 - Influência dos ânions nitrato, sulfato e perclorato, no método do dietilditiocarbamato, quando em presença de 100 mg de EDTA dissódico	60

QUADRO 22 - Variação 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	64
QUADRO 23 - Variação da absorbância dos padrões de 10 - 20 e 30 ppm de cobre, em função de determinações realizadas com 5 repetições	66
QUADRO 24 - Resultados da determinação do cobre em vegetais pelo método do dietilditiotiocarbamato (média de 5 repetições)	68
QUADRO 25 - Avaliação da exatidão do método do dietilditiotiocarbamato de determinação do cobre em vegetais	69
QUADRO 26 - Resultados da determinação do cobre em vegetais	70
QUADRO 27 - Resultado da determinação do cobre total em solos. Ensaio de recuperação realizado no mesmo extrato	72

-X-X-X-
-X-X-
-X-
-

ÍNDICE DAS FIGURAS

FIGURA 1 - Curva de absorção do dietilditiocarbamato de cobre, extraído com tetracloreto de carbono .	27
FIGURA 2 - Curva de absorção do dietilditiocarbamato de cobre, extraído com clorofórmio, tendo sido a fase aquosa saturada com 0,5 ml do solvente	28
FIGURA 3 - Curva de absorção do dietilditiocarbamato de cobre, extraído com benzeno	29
FIGURA 4 - Relação entre absorbância e concentração do dietilditiocarbamato de cobre, quando extraído: A - com tetracloreto de carbono. B - com clorofórmio. C - com benzeno,	30
FIGURA 5 - Absorbância do dietilditiocarbamato de cobre, obtida através dos filtros 40 - 42 - 44 e 47.	31
FIGURA 6 - Curva do complexo dietilditiocarbamato de cobre obtida a 435 milimicrons, segundo RINGBOM (1939)	63

-X-X-X-
-X-X-
-X-
-

I - INTRODUÇÃO

O cobre, metal conhecido desde as épocas mais remotas, é um dos elementos mais espalhados na natureza. Na litosfera, o citado elemento ocorre 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.

A geoquímica do cobre, segundo o mesmo autor, mostra a sua grande tendência em associar-se ao enxôfre, dando origem aos mais variados sulfetos, de distribuição generalizada, tais como: CuS (covelita), Cu_2S (chalcocita), CuFeS_2 (chalcopirita), Cu_4AsS_3 (tenantita), CuSbS_2 (wolfsbergita), Cu_5FeS_4 (bornita), etc.

O tipo de ligação que aparece nos cristais cúpricos é covalente e, conforme foi dito, os minerais mais importantes de cobre são os sulfetos simples e complexos (GOLDSCHMIDT, 1954). O referido autor cita a chalcopirita, como mineral mais comum, sendo que as formas cuprosas tais como a chalcocita e a bornita, ocorrem em zonas de sedimentação, nas rochas básicas ricas em (Fe^{II}) , podendo ocorrer também nestas zonas o cobre metálico.

Os silicatos naturais de cobre são escassos e pouco conhecidos. O único mineral silicatado, que contém alguns por cento de cobre, é uma variedade verde azulada de vesuvianita (ciprina). O cobre pode ocorrer também na forma de carbonatos, sendo os mais conhecidos, a malaquita $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ e a azurita $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. Entretanto os carbonatos de cobre mencionados são de pouca importância (GOLDSCHMIDT, 1954).

No solo, JACKSON (1958), cita que Holmes encontrou para as regiões temperadas e tropicais, teores médios para o cobre, variando de 5 a 40 ppm. Entretanto esse teor pode cair para 1 a 2 ppm em solos deficientes, mas por outro lado, poderá subir em alguns solos, até 100 ppm. Quanto à 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. É mais solúvel em solos ácidos e a sua solubilidade decresce com o aumento do pH.

Os solos arenosos e principalmente os orgânicos, são geralmente deficientes em cobre. A matéria orgânica, apresenta capacidade relativamente grande de fixar fortemente certos elementos, notadamente o cobre (HODGSON, 1963).

GOLDSCHMIDT (1954), apresenta dados médios de vários autores, os quais indicam que o teor de cobre na água do mar oscila entre 0,001 e 0,01 ppm.

O cobre desempenha funções importantes no metabolismo e fisiologia dos seres vivos em geral e de um modo particular nas plantas, constituindo-se em um elemento essencial, ou melhor, num micronutriente. Muito embora o mecanismo de sua ação não esteja perfeitamente definido, muitos autores citam-no como elemento importante nos sistemas enzimáticos dos vegetais.

Proteínas contendo cobre, que atuam como catalizadoras em reações de oxidação, estão largamente distribuídas em tecidos de plantas e animais (FRUTON & SIMMONDS, 1959). Os mesmos autores descrevem as hemocianinas, como proteínas contendo cobre, encontradas dissolvidas no sangue dos invertebrados, nas quais a ligação cobre-proteína não é bem clara. Continuando, mostram uma importante relação ferro-cobre, pois uma dieta contendo cobre é essencial para a utilização do ferro na síntese da hemoglobina.

GAUGH (1957), descreve várias enzimas contendo cobre, tais como, a oxidase do ácido ascórbico, p-fenilenodiamina, tirosinase e outros polifenóis, os quais, segundo esse autor, desempenham importante papel nas reações de fotossíntese das plantas verdes.

O possível papel do cobre nos sistemas de oxidase cobre ativadas, tem sido citado por NICHOLAS (1961), como o do transporte eletrônico terminal. Sua verdadeira função, ainda não bem esclarecida, tem sido motivo de discussão até os dias atuais.

JACKSON (1958), reunindo dados sobre a distribuição de diversos elementos em várias espécies de vegetais cultivadas, citou teores de cobre oscilando de 3 a 200 ppm.

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 um estudo sobre um método bastante sensível para a sua determinação.

Dêste modo, procurou-se estudar mais detalhadamente o método do dietilditiocarbamato de sódio. Dentre os métodos classificados como físico-químicos, o presente além de ser relativamente recente, revela boa sensibilidade.

No presente trabalho, o objetivo principal foi o estudo dos diversos aspectos do citado método, tais como: estudo do reativo, influência da quantidade de EDTA, influência do pH na extração e no comportamento do composto colorido, estudo sobre os solventes, estabilidade do composto e velocidade da reação, estudo dos interferentes, estudo da amplitude, exatidão e precisão do método, bem como sua aplicação em plantas e solos.

II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica será apresentada em caráter geral, isto é, nesta parte serão citadas apenas as contribuições mais decisivas, para evolução do método em estudo. Maiores detalhes serão fornecidos, à medida que os diversos capítulos forem explanados.

A propriedade dos ditio-carbamatos de complexar certos íons metálicos, já havia sido descrita por DELEPINE (1908). Esta propriedade, segundo aquêle autor, poderia receber aplicações analíticas na identificação de vários íons e principalmente do cobre, em virtude da formação de um composto colorido.

CALLAN & HENDERSON (1929), conduziram investigações sob o aspecto quantitativo e empregaram pela primeira vez o dietilditio-carbamato de sódio (DDC-Na) na determinação do cobre. Trabalhando com colorimetria de comparação, mostraram que o citado reativo era mais sensível e satisfatório na determinação do cobre, que os existentes até então.

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

HADDOCK & EVERS (1932), determinaram o cobre pelo método do DDC, em presença de quantidades razoáveis de certos interferentes, extraíndo o composto colorido com solvente orgânico.

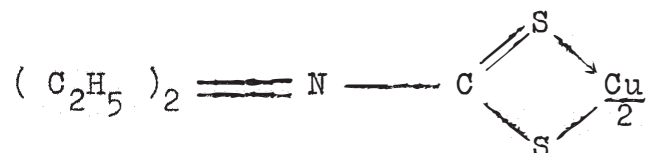
McFARLANE (1932), determinou cobre em materiais biológicos empregando o colorímetro Duboscq. Extraíu o composto colorido com solvente orgânico, mas encontrou dificuldade na separação das fases. Entretanto, o assunto foi resolvido por THATCHER (1933), que mudando o solvente, empregado pelo autor anterior, obteve uma separação satisfatória das fases.

MOSELEY et al (1934), tiveram problemas com o método do DDC, em virtude do aparecimento de turbidez na solução, após a adição do reativo. Entretanto a situação foi controlada com o uso de colóides protetores.

Um trabalho, comparando alguns processos de se contornar a interferência do ferro, no método do DDC, foi realizado por HOAR (1937).

Em investigações semi-quantitativas CLARKE & HERMAN (1937), mostraram que até 0,2 micrograma de cobre poderia ser detectado pelo DDC-Na.

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 dietilditioçarbamato de cobre (DDC-Cu) é representada pela fórmula seguinte:



MULLER & BURTSELL (1940), efetuaram um estudo comparativo de micrométodos para determinação do cobre. Esses autores, trabalhando com colorímetro fotoelétrico, evidenciaram que o método do DDC obedece bem a lei de Beer e até 0,2 ppm de cobre poderia ser determinado com exatidão.

PICOTTI & BALDASSI (1942), indicaram que o DDC-Na, pode detectar até 0,01 micrograma de cobre. Os autores citados preconizaram o uso de diversos solventes e o uso do ortofosfato monoácido de sódio, quando determinaram cobre em vários materiais.

PATRIDGE (1945), estudou o efeito de diversos íons e de vários solventes na determinação de cobre em ligas de alumínio. Além disso, concluiu que o método apresentou precisão e exatidão elevadas.

A influência da concentração do reativo no método do DDC e sua importância na determinação do cobre, em presença de grandes quantidades de ferro, foram estudados por KARSTEN et al (1948).

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

OVENSTON & PARKER (1950), trabalhando com espectrofotômetro Beckman, estudaram o espectro de absorção do composto em tetracloreto de carbono, o efeito da luz na estabilidade do complexo e também o efeito de alguns interferentes.

LACOSTE et al (1951), estudaram o emprêgo do DDC-Na na determinação de diversos íons metálicos, incluindo-se o cobre.

CHENG & BRAY (1953), analisaram diversos aspectos do método do DDC, para determinação do cobre em plantas e solos. Foram os primeiros autores que empregaram o sal dissódico do ácido etileno diaminotetracético (EDTA), para complexar os íons interferentes.

O cobre foi dosado colorimêtricamente por JEAN (1954), em meio de ácido tartárico, hidróxido de sódio e EDTA, para remover a influência principalmente do níquel.

VENTURA & WHITE (1954), dosaram cobre e ferro em sêro sanguíneo. A determinação do cobre foi feita em pH 4,4 e a extração do complexo DDC-Cu, foi efetuada por uma mistura de solventes.

POHL (1955), estudou a influência de diversos elementos na determinação do cobre pelo método do DDC.

SANDELL (1959), apresentou um estudo completo sôbre diversos aspectos do método do DDC, para a determinação colorimétrica do cobre.

JOHNSON et al (1963), efetuaram um estudo comparativo entre os ditiocarbamatos e derivados da 1,10 - fenantrolina, na determinação colorimétrica do cobre. O ditiocarbamato foi adotado como método oficial da S.A.C. (Society for Analytical Chemistry).

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

BONAMICO et al (1965), estudaram a estrutura cristalina e molecular do $[(C_2H_5)_2NCS_2]_2Cu$, à temperatura ambiente, obtendo dados sôbre diversas características cristalográficas da citada substância.

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 sêro sanguíneo; e o de PAGE (1965), em amostras de plantas.

III - PARTE EXPERIMENTAL

Na parte experimental, serão abordados vários aspectos do método do dietilditiocarbamato de sódio (DDC-Na), tais como: estudo do reativo; velocidade de reação; influência do agente complexante; espectro de absorção do dietilditiocarbamato de cobre (DDC-Cu) obtido nos diversos solventes; influência do pH; interferência de diversos íons; amplitude, precisão e exatidão; e aplicação do método em análises de vegetais e solos.

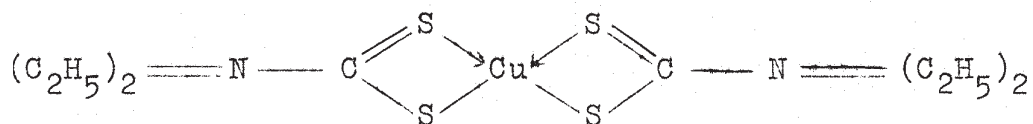
Os materiais, bem como as técnicas envolvidas e a discussão dos dados obtidos, serão na medida do possível, apresentados durante a descrição dos itens acima citados.

1 - Estudo do reativo.

O dietilditiocarbamato de sódio $(C_2H_5)_2 NCSSNa$, é uma substância branca, cristalina, prontamente solúvel em água e menos solúvel em álcool. É facilmente preparada, pela ação do dissulfeto de carbono sobre a dietilamina em meio alcalino (CALLAN & HENDERSON, 1929).

O DDC-Na reage com o cobre (II), dando origem a um quelado de cor marrom-amarelada, cuja intensidade da cor é proporcional a quantidade de cobre existente na solução.

A fórmula do DDC-Cu já é perfeitamente conhecida e segundo Dubskey (1940), citado por vários autores, dentre eles WEICHER (1948), pode ser expressa da seguinte maneira:



Trabalhos mais recentes, como o de BONAMICO et al (1965), sobre a estrutura cristalina e molecular do (DDC-Cu), e o de REDDY & SRINIVASAN (1965), sobre a absorção ótica e ressonância eletrônica do spin (E.S.R.) do mesmo composto, vieram confirmar a fórmula apresentada por Dubskey.

1.1 - Influência da concentração do reativo.

O DDC-Cu foi utilizado pela primeira vez para comparações colorimétricas na determinação do cobre conforme já foi dito, por CALLAN & HENDERSON (1929). Êsses autores empregaram 10 ml de uma solução aquosa de DDC-Na a 0,1% na determinação de até 100 microgramas de cobre.

Trabalhos posteriores conservaram praticamente invariável a referida proporção cobre/reativo.

KARSTEN et al (1948), afirmaram que muito embora 1 micrograma de cobre estivesse ligado estequiometricamente a 7 microgramas de dietilditiocarbamato de sódio com três moléculas de água de cristalização, os trabalhos executados por diversos autores, geralmente apresentaram um excesso de reativo de 100 a 150 vezes.

LACOSTE et al (1951), estudaram o espectro de absorção do reativo em solução aquosa a 2 - 4 e 6%. A extração foi feita com clorofórmio e o pH do meio controlado a 6,3. Puderam observar que o máximo de absorção ocorreu a 425 milimicrons, e que mesmo na concentração de 6%, êsse máximo era relativamente baixo. Êsses autores empregaram em suas determinações, 2 ml do reativo a 2%, isto é, 30 vezes a quantidade necessária para reagir com o máximo de cobre.

CHENG & BRAY (1953), observaram que em determinações de padrões de cobre, variando de 0 a 50 microgramas, 1ml da solução de DDC-Na a 1% era suficiente para se obter o máximo desenvolvimento da côr. Constataram também que a adição de um excesso de até 6 ml da mesma solução do reativo, não causou qualquer variação na transmissão.

Quando o EDTA é usado como agente complexante dos íons interferentes, SANDELL (1959), afirmou que muito cuidado precisa ser tomado com relação a concentração do reativo. Segundo êsse autor essa concentração deve ser tal, que possa superar a complexação competitiva do EDTA.

SEDIVEC & FLEK (1964), citaram que nas reações do DDC-Na com metais pesados como o cobre, é importante evitar-se o excesso de reagente, caso contrário, o poder de extração é baixado.

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

Solução de dietilditiocarbamato de sódio a 1,00 - 0,50 e 0,25% - Pesaram-se 1,00 - 0,50 e 0,25 g do sal Merck, p.a., contendo 3 moléculas de água, dissolveram-se em água desmineralizada, transferiram-se para balões volumétricos de 100 ml e completaram-se os volumes.

Solução de etilenodiaminotetracetato dissódico a 1% - Foram dissolvidos 10,0 g do sal, contendo duas moléculas de água (Tritriplex III Merck) em água desmineralizada e o volume foi completado a 1 litro.

Solução de hidróxido de amônio (1 + 1).

Soluções padrões de cobre:

Solução estoque de cobre - Foram dissolvidos 393,0 mg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Baker p.a. em água desmineralizada, em balão volumétrico de 1 litro. Adicionaram-se 5 ml de H_2SO_4 concentrado Baker p.a., esperou-se esfriar e completou-se o volume. Nesta solução contendo 100 ppm de cobre, o citado elemento foi determinado por tiosulfatometria.

As soluções padrões foram preparadas da seguinte maneira: 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 35 ml da solução estoque, foram transferidos para balões de 100 ml e completados os volumes 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). Foram dissolvidos 100 mg de fenolftaleína Merck em 60-70 ml de álcool etílico absoluto; transferiram-se para balão volumétrico de 100 ml e completou-se o volume.

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

Procedimento: Transferiu-se 1 ml de cada solução padrão contendo respectivamente 10 - 20 e 30 microgramas de

cobre, para funis de separação de 125 ml; foram adicionados 50 ml da solução de EDTA dissódico a 1%, 3 gotas do indicador e homogeneizou-se. Em seguida, adicionaram-se solução de NH_4OH (1 + 1) até viragem do indicador para cor rosa estável, 3,0 ml da solução de DDC-Na a 1% e exatamente 10,0 ml de tetracloreto de carbono. Conduziu-se, simultaneamente uma prova em branco. Os funis foram agitados vigorosamente por 2 minutos e esperou-se a separação das fases. A fase contendo o solvente foi drenada para as cubetas do espectrofotômetro através de algodão. Procedeu-se de igual maneira 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%. As leituras foram feitas no espectrofotômetro Beckman, modelo B, em comprimento de onda de 435 milimicrons. Os resultados obtidos encontram-se no quadro 1.

Quadro 1 - Influência da quantidade de dietilditiocarbamato de sódio na absorbância 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

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. 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%.

1.2 - Conservação do reativo em função do tempo e da temperatura.

CALLAN & HENDERSON (1929), afirmaram que em solução aquosa a 0,1%, conserva-se relativamente bem em frascos de cor âmbar, sem alteração aparente durante algumas semanas.

McFARLANE (1932), observou que embora o reativo, quando em solução aquosa a 2%, se conservasse bem em frasco escuro, após poucas semanas, aparecia um precipitado. Porém, filtrando a solução, esta poderia ser usada sem inconveniente.

PALFREY et al (1940), recomendaram que o reativo fôsse guardado em frasco escuro e ao abrigo de claridade excessiva.

SPITZNER (1943) e PATRIDGE (1945), trabalhando com solução de DDC-Na a 0,1%, advertiram que a mesma fôsse guardada em frasco escuro e por não mais que uma semana.

HOLMES (1945), empregou solução a 0,2% na determinação de cobre total em solos e afirmou que a mesma deveria ser recém-preparada.

KARSTEN (1948), citou que quando se trabalha com o reativo em solução muito diluída, ela se deteriora rapidamente devido a decomposição do DDC-Na. Recomendou que a solução fôsse testada periodicamente.

JENKINS (1954), empregou o reativo em solução a 1%, preparada semanalmente e guardada em refrigerador a 0°C, ao abrigo da luz.

A solução aquosa de DDC-Na a 0,1% segundo SANDELL (1959), deveria ser guardada em frasco escuro, permanecendo estável por uma semana.

CHARLOT (1964), afirmou que a solução aquosa a 0,1% permanece estável por 2 a 3 dias, quando guardada em frasco escuro.

Uma vez estabelecida a concentração do reativo, tornou-se necessário observar, por quanto tempo o mesmo se conservaria em solução aquosa.

Os reagentes utilizados para este estudo foram os já descritos em 1.1, com exceção da solução de DDC-Na, que foi empregada apenas na concentração de 1%.

A solução aquosa de DDC-Na a 1% foi dividida em duas porções e as mesmas foram colocadas em frascos escuros (ambar), sendo um frasco conservado a temperatura ambiente (20 - 30°C) e o outro em refrigerador (4°C).

Decorrido um espaço de tempo variável, em dias, determinou-se a absorvância de soluções padrões de cobre, empregando-se o reativo conservado nas condições ambiente (20 - 30°C) e na geladeira (4°C).

O procedimento seguido foi o descrito em 1.1 e os dados obtidos são apresentados no quadro 2.

Quadro 2 - Relação entre o tempo de conservação do reativo, em condições ambientes e em geladeira e a absorvância de soluções padrões de cobre.

Reativo Solução a 1% de DDC-Na	Micro- gramas de cobre	Dias de conservação do reativo										
		1	7	10	13	15	17	20	24	30	35	40
Conser- vado ao ambien- te	0	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	20	0,20	0,21	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
	30	0,39	0,39	0,39	0,40	0,40	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39
Conser- vado em geladei- ra	0	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,21	0,20	0,20	0,20	0,20
	30	0,39	0,39	0,40	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39
		0,58	0,58	0,59	0,58	0,58	0,58	0,59	0,58	0,58	0,58	0,58

Os dados do quadro 2 permitem 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 no fundo do frasco da porção conservada ao ambiente, 7 dias após sua preparação. Já a parte conservada em geladeira apresentou o mesmo fenômeno, 12 dias após o seu preparo. Entretanto, o aparecimento do precipitado em na da influenciou nos resultados, no que diz respeito à absorvência das soluções padrões de cobre.

2 - Influência da quantidade de EDTA

Conforme já foi citado, CHENG & BRAY (1953), foram os primeiros a empregarem o EDTA para eliminar a interferência promovida por diversos cátions no método do DDC de determinação do cobre. Os referidos autores trabalharam com 10 ml de uma solução contendo 20 g de citrato de amônio e 5 g do sal dissódico do EDTA em 100 ml.

JEAN (1954), empregou 10 ml de uma solução de EDTA M/50 na determinação de até 100 microgramas de cobre, em meio de hidróxido de sódio e ácido tartárico.

JENKINS (1954), constatou que 500 mg de EDTA dissódico não provocaram qualquer alteração na reação e na própria extração do complexo, quando quantidades variando de 2 a 6 microgramas de cobre foram determinadas, em presença de citrato de amônio.

SANDELL (1959), citou que quando o EDTA dissódico estava presente, a porcentagem de extração era decrescida. O mesmo autor descreve técnica empregando 500 mg daquele sal, na determinação de cobre em meio de citrato de amônio, quando quantidades razoáveis de interferentes estavam presentes.

Determinando cobre em plantas JOHNSON & ULRICH (1959), empregaram ao redor de 60 ml de uma solução obtida pelo tratamento de 250 g de EDTA com 200 ml de NH_4OH concentrado e o volume completado a 1 litro.

No método oficial da S.A.C., JOHNSON et al (1963), empregaram 10 ml de uma solução de EDTA-citrato para a determinação do cobre. Esta solução foi preparada dissolvendo-se 20 g de citrato de amônio e 5 g de EDTA dissódico em 100 ml de água.

CANTURRI et al (1964), trabalharam com 1 ml de solução a 10% de EDTA dissódico.

CHARLOT (1964), descreve técnica para determinação de até 100 microgramas de cobre, empregando 10 ml de solução aquosa de EDTA dissódico a 10% e em presença de citrato de amônio.

Vê-se que a quantidade de EDTA empregada como agente quelante pelos diversos autores, tem sido muito variável.

Uma vez que o EDTA pode oferecer certa competição ao DDC-Na na formação dos respectivos derivados de cobre e, ainda mais, afetar a extração do composto pelo solvente orgânico, procurou-se verificar qual seria a influência da quantidade da referida substância no método em estudo.

Os reagentes empregados foram descritos em 1.1, com exceção da solução de EDTA dissódico.

Solução de etilenodiaminotetracetato dissódico - (EDTA dissódico) a 10% - Dissolveram-se 20 g do sal contendo duas moléculas de água (Titriplex III Merck) em água desmineralizada e o volume foi completado a 200 ml. Por diluição desta, foram preparadas outras duas a 5 e 1%, em EDTA respectivamente.

Procedimento: Volumes variáveis das soluções de EDTA dissódico, correspondentes às quantidades descritas no quadro 3, foram colocados nos funis de separação de 125 ml, em contato com padrões de 10 e 20 microgramas de cobre. A técnica seguida foi igual à mencionada em 1.1, sendo que no presente caso as leituras foram realizadas contra o tetracloreto de carbono e os resultados obtidos encontram-se no quadro 3.

Quadro 3 - Variação da absorvância de soluções padrões de cobre em função da quantidade de EDTA dissódico.

Micro-gramas de cobre	Miligramas de EDTA dissódico							
	5000	2500	1000	500	250	125	50	0
	A	A	A	A	A	A	A	A
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	0,20	0,20	0,20	0,21	0,20	0,21	0,20	0,10
20	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,26

Conforme pode ser observado pelos dados apresentados, as quantidades de EDTA dissódico estudadas, não causaram variação na absorvância das soluções de DDC-Cu obtidas com padrões de 10 e 20 microgramas 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 fases. Em ausência de EDTA, este fenômeno foi mais acentuado, impossibilitando a recuperação das quantidades de cobre adicionadas.

3 - Influência do pH

Estudando as reações do DDC com diversos íons, CALLAN & HENDERSON (1929), constataram que a cõr obtida entre o citado reativo e o cobre era a mesma em soluções neutras, ácidas ou alcalinas.

HADDOCK & EVERS (1932) e ROBINSON (1949), efetuaram as determinações em pH não inferior a 9,0.

HAYWOOD & WOOD (1943), desenvolveram a cõr do DDC-Cu em meio amoniacal.

De acõrdo com a técnica desenvolvida por PATRIDGE (1945), o pH onde o composto se formou, oscilava entre 9,0 e 9,3, sendo considerado ótimo para sua formação e extração.

KARSTEN et al (1948), trabalharam em pH 9,5 uma vez que em pH inferior a 5,0, o reativo estava sujeito a decomposição e acima de 9,0, era onde melhor se dava a complexação do ferro pelo citrato.

LACOSTE et al (1951), estudando o efeito do pH sobre a extração do DDC-Cu com clorofórmio, puderam observar que a mesma apresentou um ligeiro decréscimo na extração, a medida que o pH excedeu a 4,0. O referido estudo foi realizado numa faixa de pH entre 0,1 e 9,5.

Num intervalo de pH de 4,0 a 10,0 CHENG & BRAY (1953), não constataram qualquer efeito no poder de complexação do EDTA. Entre 2,0 e 4,0, parte do ferro reagiu com o DDC, formando um precipitado escuro. Esses autores recomendaram a faixa de pH entre 7,0 e 10,0, onde o reativo consegue sequestrar o cobre do complexo EDTA-Cu.

VENTURA & WHITE (1954), observaram que o complexo formado pelo cobre com DDC-Na, não apresenta grandes variações na intensidade da cor num intervalo de pH de 4,4 a 10,0.

Segundo SANDELL (1959), a extração é relativamente rápida em pH 8,5. Acima de 9,0 e em presença de muito EDTA a mesma torna-se lenta.

Em trabalhos posteriores a 1959, onde se empregou o EDTA como agente complexante, as determinações do cobre foram realizadas em pH ao redor de 8,5.

A extração e o comportamento do composto colorido, em função da variação do pH, na faixa de 2,0 a 11,0, foram estudados e os dados obtidos vão ser relatados.

Para se evitar a introdução de outros íons, com o uso de tampões, os pH desejados foram obtidos através de soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio.

O estudo foi realizado em ausência do agente complexante, para que se pudesse ter uma idéia da influência, apenas do pH sobre o composto colorido.

3.1 - Influência do pH na extração do composto colorido.

O presente experimento, executado com o objetivo de estudar apenas a extração do DDC-Cu, pelo solvente tetracloreto de carbono, foi conduzido em duas etapas. Em primeiro lugar, procurou-se determinar as quantidades de HCl e NaOH e as condições necessárias para se obter os diversos pH dos meios, empregando o potenciômetro Beckman, modelo 76 para as medidas. Em seguida repetiu-se a mesma técnica, isto é, foram empregados os mesmos volumes das soluções de HCl e NaOH, indicados pelo experimento anterior, em funil de separação, a fim de conduzir a extração do composto colorido.

Foram preparadas as seguintes soluções:

Soluções padronizadas de HCl 0,1 N, de NaOH 0,1 N e 0,01 N.

Procedimento: Transferiram-se para o funil de separação de 125 ml, 50 ml de água desmineralizada, 1 ml da solução padrão contendo 20 microgramas de cobre e 1 ml do reativo. Esperou-se 10 minutos e foram adicionados sucessivamente os volumes das soluções de HCl e NaOH indicados pelo experimento prévio, a fim de se obter o pH desejado. Adicionaram-se 10 ml do solvente, tetracloreto de carbono e conduziu-se de igual modo como já foi descrito em l.l.

Os dados obtidos constam do quadro 4.

Quadro 4 - Variação da absorbância da solução obtida pela extração do dietilditiocarbamato de cobre com CCl_4 , da fase aquosa com diferentes pH.

Microgramas de cobre	pH da fase aquosa	Absorbância
		A
0	6,4	0,00
20	2,0	0,42
20	3,0	0,42
20	4,0	0,42
20	5,4	0,40
20	6,4	0,27
20	7,0	0,28
20	8,0	0,24
20	9,0	0,21
20	10,0	0,24
20	11,0	0,36

Pelo exame dos dados obtidos pode-se notar a sensível influência do pH da fase aquosa, na extração do composto colorido pelo tetracloreto de carbono, nas condições estudadas. Observou-se que a medida que o valor da absorbância da solução de DDC-Cu em CCl_4 diminuía, a intensidade da cor da fase aquosa aumentava, indicando extração deficiente.

3.2 - Influência do pH no comportamento do composto colorido

O experimento descrito em 3.1 evidenciou que a absorbância da solução obtida pela extração do DDC-Cu com CCl_4 variou em função do pH da fase aquosa. Tal variação foi atribuída à deficiência da extração com o solvente. Entretanto, poderia ocorrer também qualquer alteração no composto DDC-Cu, o que traria como consequência uma variação na absorbância da solução do DDC-Cu em CCl_4 .

O ensaio que vai ser descrito, foi executado com o propósito de verificar se o DDC-Cu não sofre alteração (decomposição, solubilização, etc) quando o pH do meio é modificado.

Para o presente estudo, foram utilizadas as mesmas soluções descritas em 3.1, com exceção do solvente.

Procedimento: De igual modo como já foi descrito em 3.1, foi realizado um experimento prévio, a fim de serem determinadas as quantidades de HCl e NaOH necessárias para se obter os pH relacionados no quadro 5. Em seguida, em balões volumétricos de 25 ml foram colocados: 15 ml de água desmineralizada, 1 ml do padrão de 20 microgramas, 1 ml do reativo, as quantidades de NaOH e HCl anteriormente determinadas e completaram-se os volumes.

As soluções foram devidamente homogeneizadas e as absorbâncias foram lidas no espectrofotômetro Beckman, modelo B, em comprimento de onda de 435 milimicrons, contra água desmineralizada.

Os resultados acham-se no quadro 5.

Quadro 5 -- Variação da absorbância do dietilditiocarbamato de cobre em função do pH do meio.

Microgramas de cobre	pH do meio	Absorbância
		A
0	5,3	0,00
20	2,4	0,12
20	3,4	0,13
20	4,2	0,13
20	6,3	0,12
20	7,2	0,13
20	7,3	0,13
20	6,9	0,12
20	8,3	0,12
20	9,8	0,12
20	10,7	0,12

Os valores da absorbância obtida mostram que o composto colorido, mantém-se bem na faixa de valores de pH estudada.

4 - Estudo sobre os solventes.

DELEPINE (1908), já previa a possibilidade de alguns tiosulfocarbamatos, inclusive o de cobre, serem extraídos com solventes não miscíveis com água, a fim de receberem aplicações analíticas.

O clorofórmio foi usado por WILLIAMS (1931), para extrair o composto colorido formado através da reação do DDC-Na com pequenas quantidades de cobre e posterior comparação com soluções padrões de cobre.

HADDOCK & EVERS (1932), em determinações quantitativas de cobre, solubilizaram o complexo em tetracloreto de carbono.

Extraindo o composto colorido com álcool amílico McFARLANE (1932), só conseguiu perfeita separação das fases,

30 minutos após a extração. Esta dificuldade foi, contudo, contornada por THATCHER (1933), que empregou álcool isoamílico.

SPITZNER (1943), determinando colorimètricamente o cobre, empregou como solvente o álcool amílico.

PATRIDGE (1945), escolheu o tetracloreto de carbono, devido ao seu grande poder solvente, facilidade de separação da fase aquosa e não inflamabilidade. As leituras foram realizadas em colorímetro Klett-Summerson com filtro verde e segundo Drabkin (1939), citado pelo mesmo autor, o máximo de absorção do DDC-Cu em solventes orgânicos, estava ao redor de 440 milimicrons.

Segundo WELCHER (1948), o DDC-Cu é solúvel em diversos solventes orgânicos, tais como: álcool amílico, acetato de amila, bromobenzeno, tetracloreto de carbono e clorofórmio.

KARSTEN et al (1948), empregaram clorofórmio e trabalharam com colorímetro, efetuando as leituras com filtro azul. Citaram que o máximo de absorção do DDC-Cu estava entre 430 a 440 milimicrons.

ROBINSON (1949), extraiu o composto colorido com álcool isoamílico e efetuou as leituras em espectrofotômetro, a 440 milimicrons.

OVENSTON & PARKER (1950), citaram que extrações eficientes do complexo, foram obtidas com tetracloreto de carbono, clorofórmio, álcool n-amílico, álcool isoamílico e acetato de isoamila. Em todos os casos a extração foi quase completa (97 - 99%), sendo mais facilmente obtida pelos dois primeiros. O tetracloreto foi escolhido, pela sua baixa volatilidade. Concluíram que altas concentrações de sais, favorecem a extração. Estudaram o espectro de absorção do DDC-Cu em tetracloreto de carbono, observando que o mesmo apresentava três picos, sendo o máximo em 272 e os outros dois respectivamente a 294 e 436 milimicrons. Porém, como complexos de outros elementos absorvem fortemente naquelas regiões, as determinações do cobre foram feitas a 436 milimicrons.

LACOSTE et al (1951), determinaram o máximo de absorção do DDC-Cu em clorofórmio, a 440 milimicrons.

Conforme CHENG & BRAY (1953), o máximo de absorção do composto em tetracloreto de carbono deu-se a 440 milimicrons, comprimento de onda mais sensível, mas, deixou de obedecer à lei de Beer, quando a concentração do cobre no tetracloreto excedeu a 30 microgramas por 15 ml.

JENKINS (1954), efetuou extrações com clorofórmio, empregando para as leituras um filtro que absorvia na faixa de 380 a 480 milimicrons e segundo este autor a máxima absorção do composto no referido solvente se dava a 432 milimicrons.

VENTURA & WHITE (1954), empregaram uma mistura de éter e álcool amílico, realizando as leituras em espectrofotômetro a 440 milimicrons.

POHL (1955), trabalhando com clorofórmio, mostrou que embora o pico mais elevado de absorção não seja a 436 milimicrons, foi nesta região que o método apresentou-se mais seletivo.

Picotti e Baldassi (1942), citados por SANDELL (1959), preconizavam o emprego de solventes como: álcool amílico, acetato de amila, xilol, clorofórmio e tetracloreto de carbono. Porém, este último autor considerou mais indicados o tetracloreto de carbono e o clorofórmio. Afirmou ainda que o clorofórmio seria mais vantajoso que o tetracloreto, mas por outro lado, é mais volátil e mais solúvel em água. Quanto ao espectro de absorção, fez observações idênticas as de Ovenston & Parker (1950), para os dois solventes.

JOHNSON et al (1963), adotaram como solvente para o método oficial da S.A.C., o tetracloreto de carbono, sendo as leituras realizadas a 436 milimicrons.

Segundo CHARLOT (1964), o composto colorido solubiliza-se em: tetracloreto de carbono, clorofórmio, álcool amílico, n-butanol, acetato de amila, etc. De acordo com a técnica recomendada por este autor, o solvente é o clorofórmio e as leituras realizadas a 436 milimicrons.

Conforme pode ser observado, são muito variáveis as opiniões a respeito do solvente a ser empregado, sendo contudo mais citados o clorofórmio e o tetracloreto de carbono.

No decorrer deste trabalho, procurou-se estudar o espectro de absorção do DDC-Cu em alguns solventes, a fim de se proceder a escolha do mais conveniente, bem como do comprimento de onda mais adequado.

4.1 - Escolha do solvente e do comprimento de onda.

Para o presente estudo, foram escolhidos os seguintes solventes:

	Densidade	-	Solubilidade em água
Álcool isoamílico	-	0,81	2,67 % em peso
Clorofórmio	-	1,49	0,67 % em peso
Benzeno	-	0,89	0,18 % em peso
Tetracloreto de carbono	-	1,59	0,05 % em peso

Estes solventes apresentavam elevada pureza, sendo desnecessária qualquer purificação. Os demais reagentes empregados nesta oportunidade, tem o seu preparo descrito nos itens anteriormente estudados.

Procedimento: Em funis de separação foram colocadas quantidades de padrões de cobre, correspondentes a 10 e 20 microgramas. Foram adicionados, em seguida, 50 ml da solução de EDTA dissódico a 0,5%, o indicador e NH_4OH até viragem. Em seguida, adicionou-se 1 ml do reativo e o volume do funil foi ajustado a 60 ml com água desmineralizada. Foram adicionados 10 ml do solvente e a extração foi feita como de costume. Foi realizada, ao mesmo tempo, uma prova em branco. Após a separação das fases, o solvente foi drenado para a cubeta do espectrofotômetro Beckman, modelo B, passando através de algodão a fim de reter as gotículas de água remanescentes. No caso do benzeno cuja densidade é inferior a 1,0, foi necessário

eliminar tãda fase aquosa dos funis, antes de drená-lo para a cubeta. Porém, no caso do clorofórmio, que apresenta considerável solubilidade em água, antes da extração pròpriamente dita, foi feita a saturação da fase aquosa com quantidade calculada do solvente (agitou-se a fase aquosa com 0,5 ml do clorofórmio por 1 minuto).

As curvas de absorção obtidas com 0 - 10 e 20 microgramas de cobre, nos diversos solventes, encontram-se nas figuras 1, 2 e 3.

Não foi possível empregar-se o álcool isoamílico no presente estudo, em virtude da acidez do produto. O álcool utilizado foi o Mallinckrodt p.a. e apresentou um pH 5,3. Após a saturação da fase aquosa com o referido solvente, o indicador voltava a forma ácida e a nova adição de NH_4OH , para a neutralização conferia turbidez ao álcool.

Com o objetivo de se obter com mais detalhe algumas curvas de absorção, foi determinada a absorbância em intervalo de 5 em 5 milimicrons, na faixa compreendida entre 420 e 450 milimicrons de comprimento de onda. Foi possível observar que para os três solventes, o máximo da absorção achava-se entre 430 e 435 milimicrons.

Outros ensaios foram realizados para se estabelecer uma relação entre a absorbância e a concentração em cobre, e também para verificar se apenas uma extração com 10 ml do solvente, seria suficiente para retirar da fase aquosa todo o DDC-Cu formado. Conforme já foi descrito, no procedimento quantidades variáveis do DDC-Cu foram obtidas e em seguida procederam-se a duas extrações sucessivas, com os diversos solventes, sendo a 1ª com 10 e a 2ª com 5 ml. Após a 1ª extração, a fase aquosa foi filtrada através de papel de filtro Whatman nº 1, sêco, para eliminar o solvente que por ventura tivesse ficado retido. As leituras foram realizadas a 435 milimicrons.

Os dados obtidos acham-se no quadro 6 e pela análise dos mesmos pode-se observar que apenas para o clorofórmio, uma única extração com 10 ml não foi suficiente para retirar todo o DDC-Cu da fase aquosa.

A figura nº 4, permite visualizar a relação existente entre a absorvância e a concentração de cobre, obtida com os diversos solventes.

Quadro 6 - Relação entre absorvância e concentração de cobre obtida na primeira e segunda extração para diversos solventes.

Micro-gramas de cobre	Solventes					
	Tetracloroeto 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

Através dos dados relacionados no quadro 6, foi possível calcular a absorvância molar (a_m) do DDC-Cu quando dissolvido em cada um dos três solventes estudados. Esses valores, que fornecem uma idéia à respeito da sensibilidade do método, correspondem a valores médios obtidos nos níveis de 10, 20 e 30 microgramas de cobre para os diversos solventes. São os seguintes: em tetracloroeto de carbono 12.452, em clorofórmio 10.583 e em benzeno 13.828.

A partir das características dos diversos solventes e dos dados obtidos, conclui-se que o solvente mais indicado deveria ser o tetracloroeto 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 uma relativa demora nas determinações. O clorofórmio confere menor sensibilidade ao método, é o mais solúvel em água e não consegue com apenas uma extração retirar todo composto colorido.

4.2 - Escolha do filtro.

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

O referido composto foi com esta finalidade obtido, nos níveis de 0 - 5 - 10 - 15 - 20 - 25 - 30 e 35 microgramas de cobre, procedendo-se como anteriormente e extraído se com tetracloreto de carbono. As leituras foram realizadas em colorímetro Klett-Summerson, empregando-se os seguintes filtros: nº 40 (380 - 430 milimicrons), nº 42 (400 - 450 milimicrons), nº 44 (410 - 480 milimicrons) e nº 47 (445 - 505 milimicrons).

Com os dados obtidos foram construídas as curvas da figura 5, podendo-se concluir que o filtro 42 confere maior sensibilidade ao método.

5 - Estabilidade do composto e velocidade da reação.

Uma vez escolhido o solvente, procurou-se estudar a estabilidade do DDC-Cu em tetracloreto de carbono.

CALLAN & HENDERSON (1929), constataram que a cor do composto era perfeitamente estável, no mínimo por uma hora, mesmo em presença de excesso de cobre. Citaram que após esse tempo uma turvação poderia ocorrer, em virtude da oxidação do DDC-Na.

Efetuada extrações do DDC-Cu com o referido solvente HADDOCK & EVERS (1932), puderam também observar que a cor era estável por uma hora, sendo que algum esmorecimento da mesma ocorria após quatro horas.

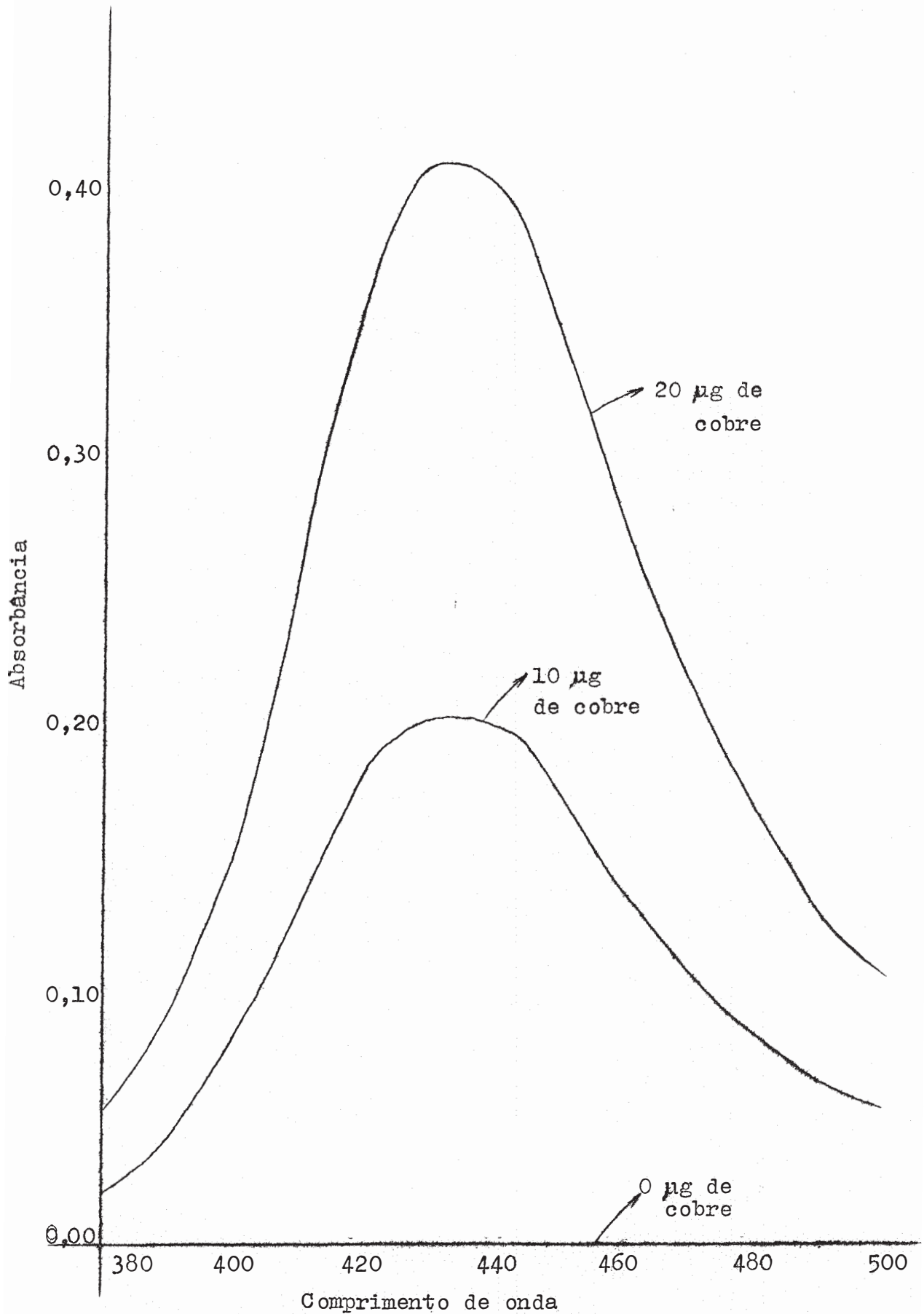


FIGURA 1. - Curva de absorção do dietilditiocarbamato de cobre, extraído com tetracloreto de carbono.

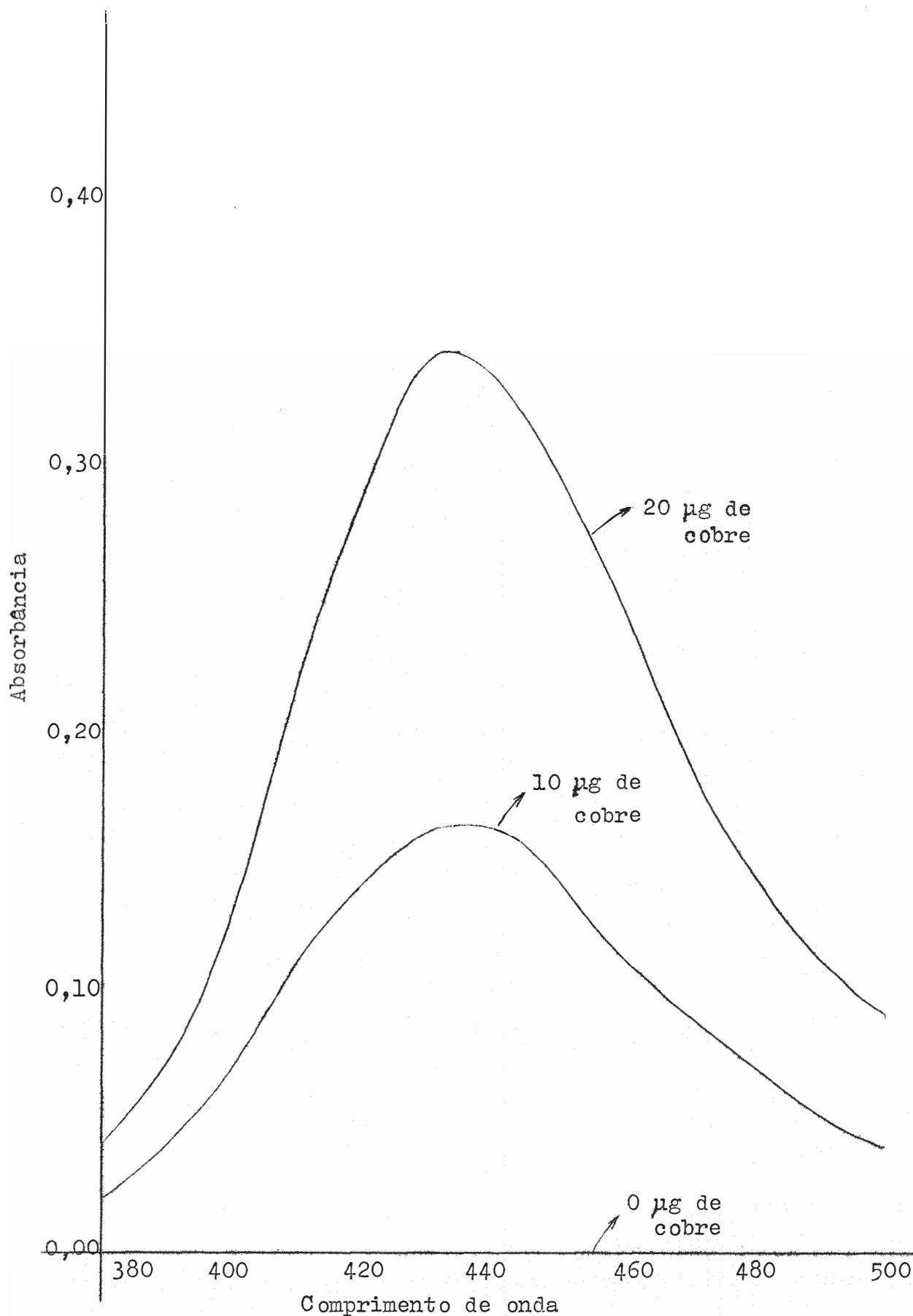


FIGURA 2 - Curva de absorção do dietilditioicarbamato de cobre, extraído com clorofórmio, tendo sido a fase aquosa saturada com 0,5 ml do solvente.

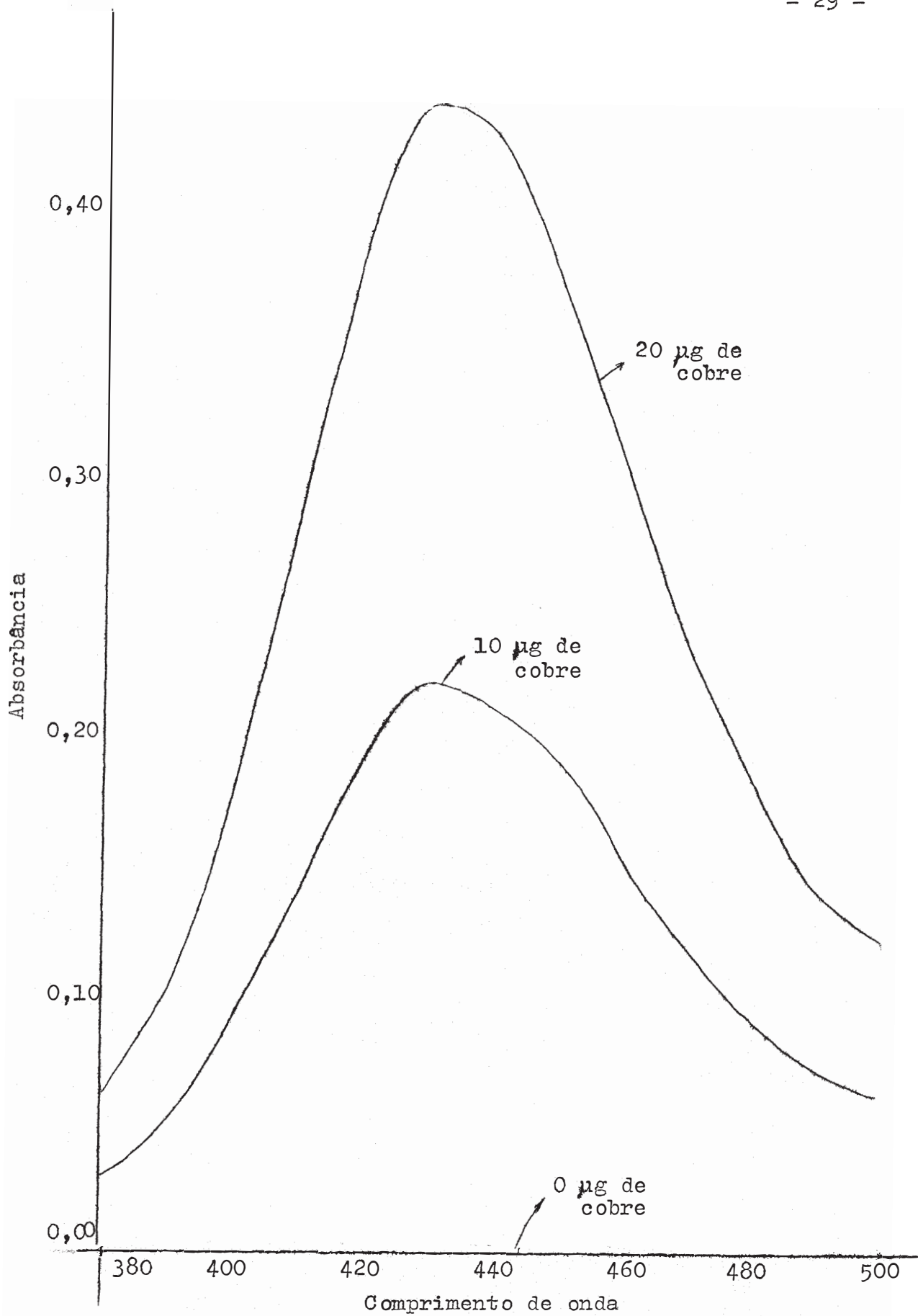


FIGURA 3 - Curva de absorção do dietilditiocarbamato de cobre, extraído com benzeno.

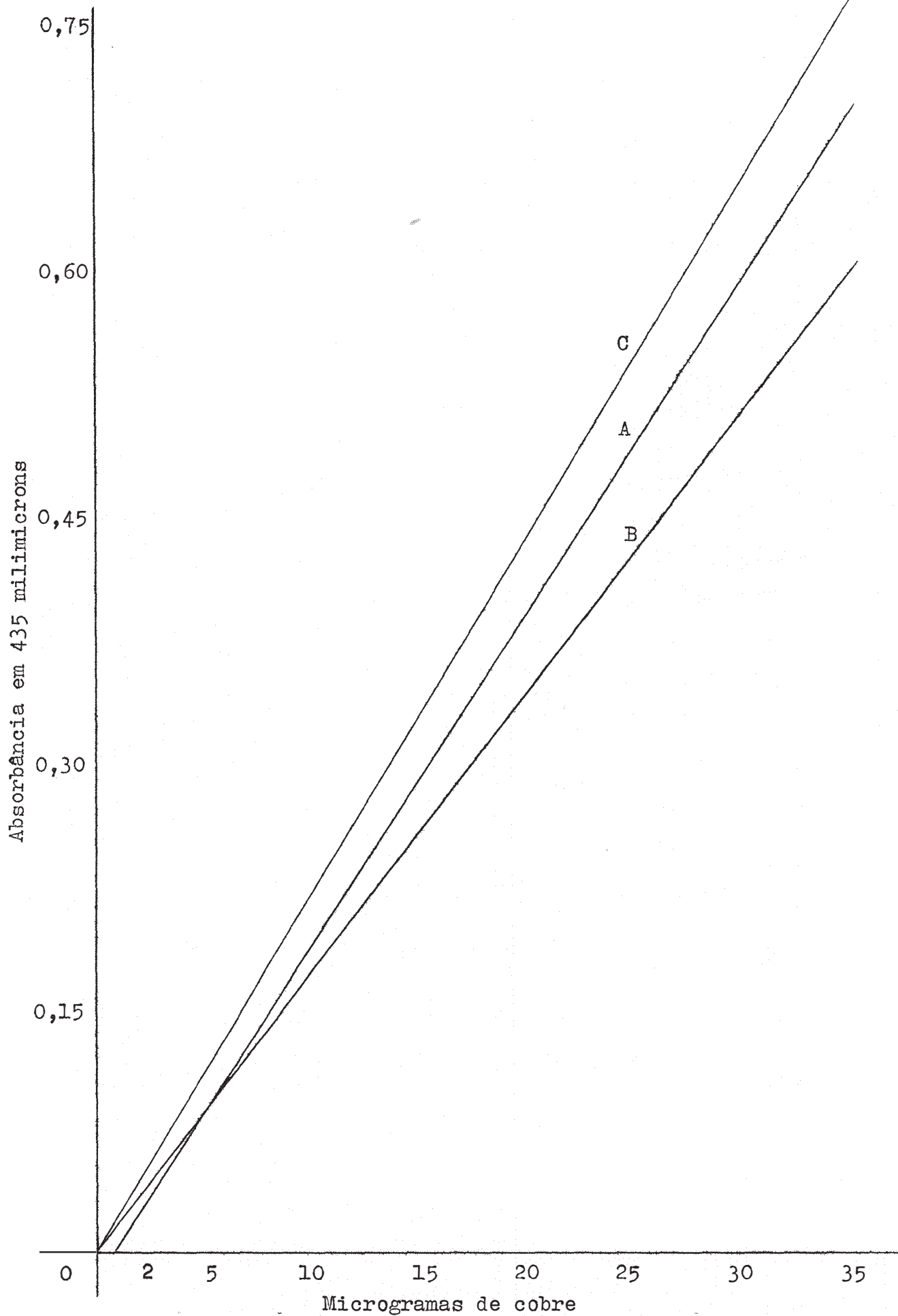


FIGURA 4 - Relação entre absorvância e concentração do dietilditiocarbamato de cobre, quando extraído:
A - com tetracloreto de carbono.

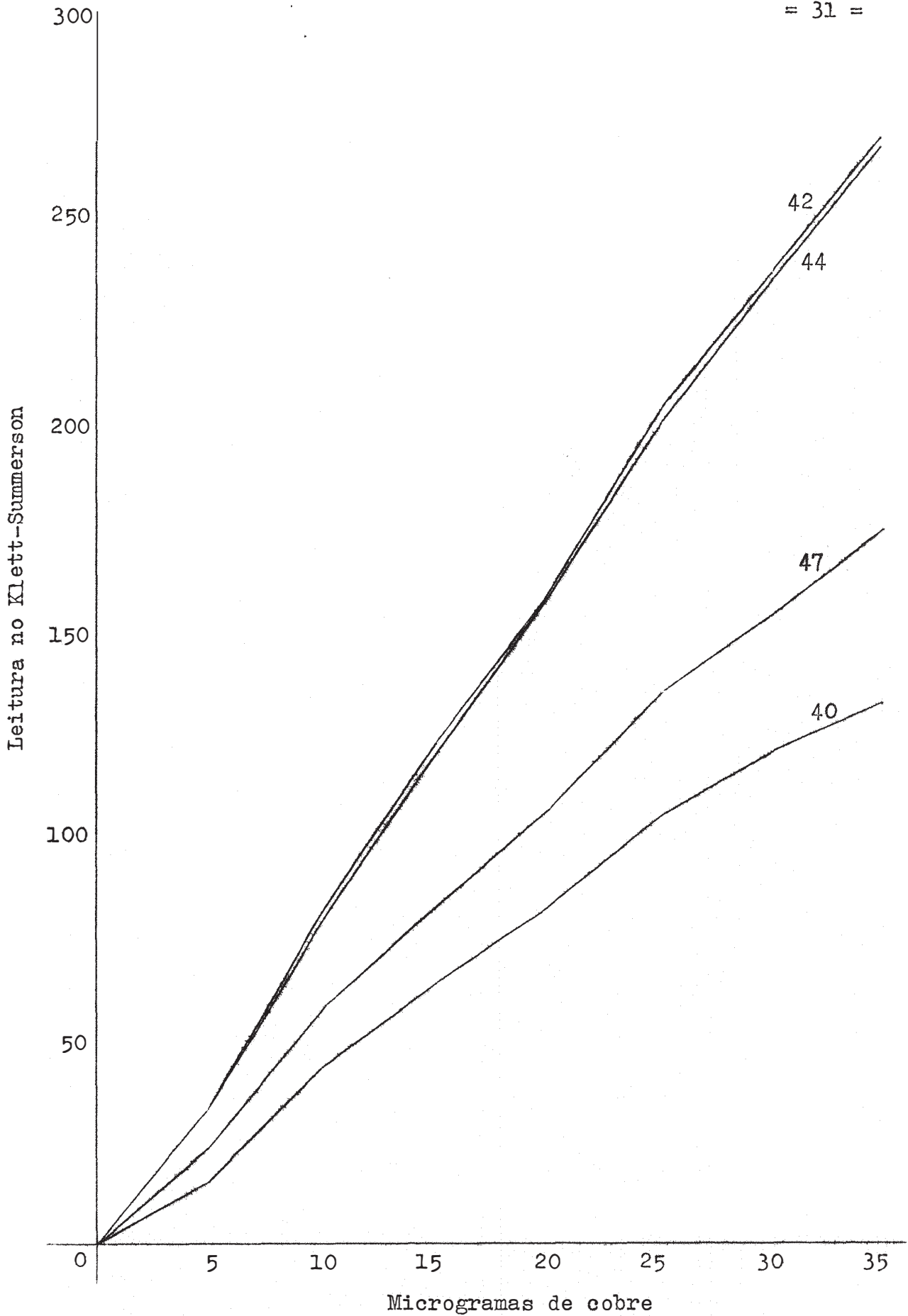


FIGURA 5 - Absorbância do dietilditioicarbamato de cobre obtida através dos filtros 40 - 42 - 44 e 47.

PATRIDGE (1945), afirmou que o complexo era extremamente estável em soluções de tetracloreto de carbono, guardadas à temperatura ambiente. Em frascos fechados, as soluções não apresentam mudanças na transmissão durante vários dias.

REITH et al (1947), extraíndo o complexo com tetracloreto, recomendou que aquela operação fôsse realizada à luz difusa, devido a elevada foto-sensibilidade do composto.

OVENSTON & PARKER (1950), citaram que quando o DDC-Cu era extraído com o referido solvente e guardado ao abrigo da luz, a estabilidade era observada durante um período de uma hora. Após este tempo, o esmorecimento da cor dava-se lentamente. Porém, quando exposto à luz, esse fenômeno ocorria num curto prazo, sendo daí necessário efetuar a extração ao abrigo da luz direta.

Nas observações levadas a efeito por CHENG & BRAY (1953), pôde ser constatado que nenhuma mudança havia ocorrido no composto, quando em meio de tetracloreto, após o mesmo ficar exposto por poucas horas à luz artificial.

SANDELL (1959), pôde constatar, que até 45 minutos, a cor do complexo em tetracloreto, quando conservado ao abrigo da luz, permanecia inalterada. Contudo, com exposição à luz, o esmorecimento da cor era rápido.

JOHNSON et al (1963), recomendaram que a fase orgânica fôsse separada logo após a extração a fim de ser evitada a diminuição na intensidade da cor. Observaram que após 20 minutos de contato das fases as absorbâncias foram reduzidas.

Conforme cita CHARLOT (1964), a cor do complexo forma-se instantaneamente e é estável por uma hora, nos solventes já indicados pelo autor, quando perfeitamente protegido da luz.

Em virtude da diversidade de opiniões entre os diversos autores sobre a estabilidade do composto, procurou-se constatar por quanto tempo o mesmo permaneceria inalterado, nas condições normais de trabalho. Por outro lado, considerando-se que esta estabilidade está na interdependência da

velocidade da reação, investigações neste sentido foram conduzidas a fim de que conclusões mais positivas pudessem ser tiradas.

5.1 - Estabilidade do composto em função do tempo e condições ambientes.

Para estas experiências, os reagentes empregados foram os mesmos já descritos nos itens anteriores.

Procedimento: Em funis de separação de 125 ml foram obtidos os complexos correspondentes às quantidades de 10 e 20 microgramas de cobre, conforme a descrição anterior. As extrações foram de igual modo realizadas com 10 ml de tetracloreto de carbono. Em seguida, o solvente foi drenado para as cubetas do espectrofotômetro Beckman, modelo B, e as leituras foram realizadas neste aparelho, nos intervalos de tempo e condições descritas no quadro 7, a 435 milimicrons contra prova em branco. No referido quadro pode-se observar os resultados que foram obtidos.

Quadro 7 - Variação da absorbância do dietilditiocarbamato de cobre em função do tempo e temperatura.

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

Observando-se os dados do quadro 7, constata-se que para as duas primeiras condições estudadas o que houve foi um aumento nas absorvâncias das soluções após o tempo de 30 minutos. Como as cubetas permaneceram abertas no intervalo de tempo em que foram efetuadas as leituras, isso provavelmente se deva ao fato de que uma pequena parte do solvente tinha sido evaporada. Nota-se que no último caso, o que houve foi um pequeno decréscimo nas absorvâncias na leitura realizada aos 60 minutos. Deste modo, 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.

5.2 - Velocidade da reação.

A velocidade da reação foi estudada à temperatura ambiente, empregando-se também, os mesmos reagentes das vezes anteriores.

Procedimento: Como no procedimento anterior, foram obtidos os complexos coloridos para os níveis de 20 e 30 microgramas de cobre. Em seguida, procedeu-se normalmente às extrações com 10 ml de tetracloreto de carbono, o qual foi adicionado a fase aquosa, nos intervalos de tempo descritos no quadro 8, onde pode-se observar os resultados. As leituras foram realizadas contra prova em branco, em idênticas condições.

Quadro 8 - Variação da absorvância do dietilditiocarbamato de cobre em função do tempo de contato dos reagentes.

Micro-gramas de cobre	Intervalo para adição do solvente tempo em minutos									
	0	1	2	4	6	8	10	15	20	30
	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	0,40	0,40	0,39	0,40	0,40	0,40	0,39	0,40	0,40	0,40
30	0,59	0,59	0,59	0,58	0,59	0,59	0,58	0,59	0,59	0,59

Pode-se, pelo exame dos dados chegar-se a conclusão de que não se levando em conta o tempo gasto para a extração e o processamento das leituras, a reação entre o DDC e o cobre é imediata, não sendo observadas variações sensíveis nas absorbâncias, até 30 minutos após a adição dos reativos.

6 - Estudo dos interferentes.

A ampla 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 elevada 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.

O emprego de amoníaco, pirofosfato, citrato, etc, constituíram as primeiras tentativas no sentido de serem eliminadas as interferências causadas por certos íons. Porém, CHENG & BRAY (1953), empregaram com sucesso o sal dissódico do EDTA, para esta finalidade.

A utilização do princípio de Schwarzenbach, através do emprego do EDTA como agente complexante, mediante controle do pH, veio ampliar sobremaneira o campo de aplicação do método em estudo. Nota-se, contudo, que os autores que empregaram o EDTA, quer na forma do sal dissódico, ou amoniacal, quase sempre o associaram ao citrato de amônio e em elevada concentração.

Nesta oportunidade, foram estudadas as possibilidades de remoção dos principais íons interferentes de ocorrência normal em plantas e solos, pelo emprego de apenas EDTA dissódico, considerando-se seus teores nos referidos materiais. Procurou-se determinar os limites de concentração a partir dos quais os referidos íons influem na determinação do cobre e também a quantidade mínima necessária, do agente complexante.

6.1 - 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 ocorre em plantas e solos.

Segundo JOHNSON & ULRICH (1959), o teor de ferro em vegetais é extremamente variável, oscilando de 10 a algumas centenas de ppm.

WALLIHAN (1966), fornece dados de vários autores, sobre o teor médio de ferro em plantas oscilando de 28 a 250 ppm.

Em alguns solos do Estado de S. Paulo, PAIVA NETTO et al (1951), encontraram até 34,6% de Fe_2O_3 .

O ferro, que reage com o DDC-Na dando origem a um composto colorido, constituiu um dos principais obstáculos para os autores que inicialmente trabalharam com o método em estudo.

CALLAN & HENDERSON (1929), eliminaram sua interferência precipitando o referido elemento com amoníaco na forma de hidróxido e filtrando.

HADDOCK & EVERS (1932), estudando o referido problema, determinaram cobre em presença de quantidades apreciáveis de ferro, sem que este elemento precisasse ser removido do meio. Esses autores empregaram ácido cítrico para complexar o ferro, em presença de amoníaco suficiente para atingir pH 9,0 e observaram que a interferência de até 0,1 g daquele elemento foi eliminada por 2 g do ácido.

A interferência do ferro foi eliminada por McFARLANE (1932), através do emprego de pirofosfato de sódio em meio alcalino, podendo nestas condições ser determinado o cobre, sem a remoção daquele elemento.

HOAR (1937), descreve duas técnicas empregando também citrato de amônio e pirofosfato de sódio na eliminação da interferência do ferro, estando presente ainda o zinco.

Os trabalhos posteriores basearam-se nestas técnicas para eliminar a citada interferência.

KARSTEN et al (1948), afirmaram que o cátion férrico só era completamente complexado pelo citrato em pH acima de 9,0. Citaram ainda que, íons férricos correspondentes a 200 mg e em presença de citrato, raramente reagem com o DDC quando em baixas concentrações.

ROBINSON (1949), determinando cobre em sêro sanguíneo, conseguiu eliminar satisfatoriamente a influência do ferro obtendo o DDC-Cu em presença de pirofosfato de sódio e amoníaco suficiente para elevar o pH a 9,0, ou mais.

Conforme descrição de OVENSTON & PARKER (1950), que empregaram citrato de amônio, até 3 mg de Fe^{3+} poderiam ser perfeitamente tolerados. Porém, quantidades superiores a esta, provocariam séria interferência.

O composto colorido formado pela reação do DDC-Na com o cátion férrico, quando extraído com clorofórmio, segundo citação de LACOSTE et al (1951), tem o seu máximo de absorção a 515 milimicrons.

CHENG & BRAY (1953), descreveram que o EDTA requer reação alcalina para complexar a maioria dos metais bi e trivalentes, e que nestas condições o cobre é o único metal que pode ser sequestrado do complexo cobre-EDTA, pelo DDC. Trabalhando com as quantidades já descritas de EDTA e citrato, os citados autores observaram que 10 mg de ferro não interferiam na determinação de 20 microgramas de cobre.

Segundo SANDELL (1959), em presença de 1 g de EDTA dissódico, 100 mg de Fe^{3+} não interferem na determinação do cobre, quando o citrato de amônio está presente. Porém, em ausência do EDTA até 5 mg de ferro poderiam ser tolerados.

Quantidades exageradas de EDTA na forma de seu sal de amônio, foram empregadas por JOHNSON & ULRICH (1959), a fim de eliminarem os interferentes existentes em extratos de vegetais.

Na maioria dos trabalhos que se seguem, os interferentes, salientando-se quase sempre o ferro, têm sido mascarados pelo EDTA em presença de citrato de amônio.

Trabalhando com as quantidades já descritas de EDTA e citrato de amônio, CHARLOT (1964), afirma que até 100 mg de ferro não interferem na determinação do cobre.

A influência do ferro foi estudada em presença de padrões correspondentes às quantidades de 0 - 10 e 20 microgramas de cobre. Quando as determinações foram realizadas apenas com padrões, isto é, em ausência do agente complexante, foram encontradas dificuldades com relação a extração. Ocorria a formação de uma emulsão que impedia a separação das fases. Esse fenômeno foi eliminado pela adição de 3 ml de uma solução de NaCl a 5% (provavelmente devido ao efeito salting-out), preparada a partir do sal p.a.. Essa técnica foi empregada no estudo dos demais interferentes.

As dificuldades encontradas para o estudo da influência do ferro foram devidas às constantes contaminações de cobre em seus padrões.

Além dos reagentes normalmente empregados foram preparadas as seguintes soluções:

Solução padrão de ferro: Preparou-se a partir de fio de ferro Merck p.a. 99,98% puro, uma solução contendo 10 mg de ferro por ml. Esta solução foi obtida atacando-se 1,000 g do padrão com 50 ml de ácido clorídrico destilado 5,5 N, sendo em seguida transferido para balão volumétrico de 100 ml e o volume foi completado com água desmineralizada. Por diluição desta solução foi preparada uma outra contendo 100 microgramas de ferro por ml.

Embora apresentando um elevado teor de pureza o padrão de ferro acusou uma contaminação de 0,01% de cobre. Em virtude desta contaminação, quando foi estudada a interferência do ferro nas quantidades correspondentes aos níveis existentes no solo, tornou-se necessário proceder-se sua purificação.

Solução de NaCl a 5%: Dissolveram-se 25 g do sal Merck p.a. em água desmineralizada, e a solução foi transferida para balão volumétrico de 500 ml e completou-se o volume.

Soluções de EDTA a 2 e 5%: Preparadas conforme descrição já feita.

O presente estudo foi realizado em duas etapas. Em primeiro lugar procurou-se observar como e a partir de que quantidade o íon férrico provocaria interferência na determinação do cobre em padrões. Os dados obtidos estão resumidos no quadro 9. Em segundo lugar, foram feitos ensaios no sentido de estudar a possibilidade de eliminar a referida influência, através do EDTA dissódico e os resultados são apresentados no quadro 10.

Procedimento: Em funis de separação de 125 ml foram adicionadas conforme o caso, as quantidades de cobre, ferro relacionadas no quadro 9 e as quantidades de cobre, ferro e EDTA relacionadas no quadro 10. Adicionou-se o indicador e NH_4OH até viragem da cor das soluções. As reações se processaram em presença de 1 e 3 ml do reativo e 3 ml da solução de NaCl , sendo o volume completado a 60 ml, antes da adição dos 10 ml do solvente. Procederam-se às extrações e as leituras foram realizadas como anteriormente, contra as respectivas provas em branco.

Quadro 9 - Influência do cátion férrico na determinação do cobre pelo dietilditiocarbamato de sódio.

Microgramas de cobre	Microgramas de ferro	A
0	0	0,00
0	200	0,01
0	500	0,02
10	0	0,20
10	200	0,02
10	500	0,01
20	0	0,40
20	200	0,04
20	500	0,03

Os dados do quadro 9 esclarecem que, a influência do cátion férrico foi notada, a partir de 200 microgramas do citado íon e em ausência de EDTA. Pôde ser observado a

ocorrência de um precipitado entre a fase aquosa e o solvente, o qual em ausência de cobre, apresentou uma ligeira coloração. Quando em presença dos padrões de cobre, as quantidades colocadas não foram recuperadas, evidenciando-se a interferência positiva do ferro.

Quadro 10 - Quantidade de EDTA dissódico necessária para eliminar a interferência do cátion férrico, na determinação do cobre pelo método do dietilditiocarbamato.

Microgramas de cobre	Miligramas de ferro	Miligramas de EDTA dissódico	
		20	1500
		A	A
10	0	0,20	0,20
10	0,500	0,20	--
10	1,000	0,20	--
10	2,000	0,20	--
20	0	0,40	0,40
20	0,500	0,40	--
20	1,000	0,40	--
20	2,000	0,40	--
10	50	--	0,20
10	100	--	0,20
10	150	--	0,20
20	50	--	0,40
20	100	--	0,40
20	150	--	0,40

Pelos dados do quadro 10, pode-se observar que a influência de até 2 miligramas de ferro foi completamente eliminada por 20 miligramas de EDTA dissódico. A influência de até 150 miligramas de ferro, foi eliminada por 1.500 miligramas do referido agente complexante.

6.2 - Influência do íon alumínio.

O alumínio encontra-se entre os elementos citados por CALLAN & HENDERSON (1929), que dão reação com o DDC-Na. Contudo, a importância do estudo da referida interferência se deve mais às quantidades em que o referido elemento ocorre em plantas e solos.

CATANI et al (1966), encontraram em plantas até 379 ppm de alumínio.

Em solos do Estado de São Paulo à profundidade de 80 cm, PAIVA NETTO et al (1951), obtiveram até 26,3% de Al_2O_3 .

PATRIDGE (1945), trabalhando com ligas de alumínio contendo até 8% de cobre e em presença de ácido cítrico, efetuou a remoção prévia daquele elemento, na forma de hidróxido.

Conforme cita SANDELL (1959), quando em presença de citrato de amônio, até 100 mg de alumínio não interferem em ausência ou em presença de EDTA.

Seguindo a mesma orientação adotada em 6.1, a influência do alumínio foi também estudada em presença de 0-10 e 20 microgramas de cobre. Em primeiro lugar, observou-se como o alumínio interfere na determinação do cobre e, em seguida, a possibilidade de remoção desta interferência pelo EDTA dissódico.

Para o presente estudo, além dos reagentes já descritos, foram preparadas as seguintes soluções:

Solução padrão de alumínio (10 mg/ml): Dissolveram-se 24,681 g de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, Baker, p.a., em água desmineralizada. Foram acrescentados 4 ml de H_2SO_4 p.a. concentrado, e em seguida a solução foi transferida para balão volumétrico de 200 ml. Esperou-se esfriar e completou-se o volume. Por diluição desta solução, foi preparada uma outra contendo 100 microgramas de alumínio por ml.

Procedimento: A técnica empregada foi semelhante a descrita em 6.1, em funis de separação de 125 ml, em presença de 1 ml da solução do reativo e 3 ml da solução de NaCl.

Os demais reagentes foram adicionados conforme as quantidades descritas no quadro 11. As leituras foram realizadas como anteriormente, após as extrações e a 435 milimicrons, contra prova em branco.

Quadro 11 - Influência do alumínio na determinação do cobre pelo método do dietilditiocarbamato. Eliminação da interferência pelo EDTA dissódico.

Microgramas de cobre	Miligramas de EDTA dissódico	Miligramas de alumínio					
		0	0,100	0,200	0,500	50	100
		A	A	A	A	A	A
10	0	0,20	0,20	0,20	0,20	0,08	-
10	1380					0,20	0,15
10	1750					0,20	0,20
20	0	0,40	0,40	0,40	0,40	0,17	-
20	1380					0,39	0,24
20	1750					0,40	0,40

Os dados do quadro 11 permitem afirmar que em presença de até 500 microgramas de alumínio, nenhuma interferência foi observada nas determinações de 10 e 20 microgramas de cobre. Porém, a presença de 50 e 100 mg de alumínio afetaram a determinação do cobre. Quando 50 mg de alumínio estavam presentes, as fases se separaram com dificuldade, ocorrendo a formação de um precipitado, que se localizava entre as mesmas. Esse precipitado, provavelmente de hidróxido de alumínio, impediu o êxito da extração. Em presença de 100 mg de alumínio, não foi possível obter-se separação das fases. Contudo, conforme pode-se observar pelos dados do quadro 11, a interferência de 50 mg de alumínio foi eliminada com 1380 mg de EDTA dissódico. Para complexar 100 mg de alumínio foram necessárias 1750 mg do agente complexante.

Nestas condições as extrações se processaram normalmente.

6.3 - Influência do íon manganês.

O manganês, encontra-se também entre os elementos descritos por CALLAN & HENDERSON (1929), que dão reação com o DDC-Na.

Em plantas, conforme citação de JOHNSON & ULRICH (1959), o teor de manganês pode variar de 10 a várias centenas de ppm.

LABANAUSKAS (1966), citou valores médios, para os teores de manganês em plantas, variando de 3,7 a 630 ppm, quando reuniu dados de vários autores.

CATANI & GALLO (1951), encontraram em solos do Estado de São Paulo, uma quantidade de Mn^{2+} que corresponde aproximadamente a um teor total de 0,2% daquele íon.

HADDOCK & EVERS (1932) e posteriormente PATRIDGE (1945), resolveram o problema da interferência do manganês através do emprego de ácido cítrico.

Segundo OVENSTON & PARKER (1950), o manganês forma com o DDC um complexo amarelo-esverdeado, que é parcialmente extraído pelo solvente, conferindo-lhe coloração púrpura. Esta coloração era atribuída a oxidação do manganês pelo ar. Conforme os mesmos autores, o citado elemento, já interfere na determinação do cobre, quando presente em quantidade menor que 1 miligrama.

CHENG & BRAY (1953), afirmaram que o manganês interfere consideravelmente na determinação do cobre por conferir cor à camada do solvente. Porém, esta cor desaparece, se a solução for deixada em repouso de 1 a 2 horas. Através do emprego das quantidades já citadas de EDTA e citrato de amônio, 1 mg do referido elemento não interferiu na determinação de 20 microgramas de cobre. Observações semelhantes àsquelas feitas pelos dois últimos autores, foram realizadas por SANDELL (1959). Este autor citou ainda, que em presença de citrato de amônio e 1,0 g de EDTA dissódico, 100 mg de Mn (II) não interferiam.

O estudo da influência do manganês no método do DDC, seguiu a mesma orientação dos demais íons já estudados.

Com esta finalidade, além dos reagentes já descritos, foram preparadas as seguintes soluções:

Solução padrão de manganês (1 mg/ml): Dissolve-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 de manganês nesta solução, foi determinada gravimetricamente, baseando-se na pesagem de seu pirofosfato. Por diluição desta solução, foi preparada uma outra contendo 100 microgramas de manganês por ml.

Procedeu-se como em 6.1 e os resultados podem ser observados no quadro 12.

Quadro 12 - Influência do manganês na determinação do cobre pelo método do dietilditiocarbamato. Eliminação da interferência pelo EDTA dissódico.

Microgramas de cobre	Miligramas de EDTA dissódico	Miligramas de manganês						
		0	0,100	0,200	0,500	1,0	2,0	5,0
		A	A	A	A	A	A	A
10	0,0	0,20	0,08	0,08	0,08			
10	3,5		0,20	0,20	0,20			
10	40,0					0,20	0,20	0,20
20	0,0	0,40	0,21	0,21	0,20			
20	3,5		0,40	0,40	0,40			
20	40,0					0,40	0,40	0,40

Pelos dados do quadro 12, nota-se que 100 microgramas de manganês interferem na determinação de 10 e 20 microgramas de cobre. A fase aquosa adquiriu uma tonalidade rósea característica e após a extração formou-se uma emulsão entre as fases, proporcional a concentração de manganês. A camada de emulsão, em contato com o solvente apresentou uma côr marron escura, provavelmente devido a oxidação do manganês. O que foi observado por ocasião do presente estudo, contraria as citações dos diversos autores. Provavelmente, o hidróxido de manganês formado neste pH, tenha arrastado consigo parte do

cobre, trazendo como consequência uma diminuição na absorvência das soluções. Em presença de 3,5 mg de EDTA dissódico, nada de anormal foi observado, separando-se normalmente as fases e desaparecendo a interferência. Do mesmo modo, a influência de 1,0 - 2,0 e 5,0 mg de manganês foi eliminada com 40 mg de EDTA dissódico.

6.4 - Influência do cátion zinco.

CALLAN & HENDERSON (1929) e HOAR (1937), observaram que o zinco, em soluções neutras, reage com o DDC produzindo uma turvação branca na solução, que poderia ser evitada tornando a solução fortemente amoniacal.

PATRIDGE (1945), citou que em determinações de cobre, a presença de até 11% de zinco não causou qualquer interferência.

Em presença de excesso de EDTA, CHENG & BRAY(1953), verificaram que 1 mg de zinco não interferiu na determinação de 20 microgramas de cobre.

SANDELL (1959), incluiu o zinco entre os elementos que em quantidades de 100 mg não interferem, em ausência ou em presença de EDTA, quando o citrato de amônio está presente.

Segundo JACKSON (1958), o zinco total em solos pode variar de 1 a 100 ppm.

Em plantas, conforme citação de JOHNSON & ULRICH (1959), o teor de zinco na matéria seca varia de 5 a 100 ppm.

CHAPMAN (1966), apresentou como teor médio de zinco em plantas de 4 a 229 ppm, baseando-se em dados de muitos autores.

O estudo da influência do zinco na determinação do cobre pelo DDC-Na, foi realizada em função das quantidades descritas no quadro 13. Com esta finalidade, além dos reagentes já descritos, foram preparadas as seguintes soluções:

Solução padrão de zinco (1 mg/ml): Dissolveram-se 200 mg de zinco metálico p.a. em ácido clorídrico 5,5 normal. A solução foi transferida para balão volumétrico de 200 ml,

esperou-se esfriar e o volume foi completado com água desmineralizada. A partir desta solução, por diluição, preparou-se uma outra contendo 100 microgramas de zinco por ml.

Os ensaios foram realizados conforme o procedimento descrito em 6.1 e os resultados podem ser observados no quadro 13.

Quadro 13 - Influência do zinco na determinação do cobre pelo dietilditiocarbamato. Eliminação da interferência pelo EDTA dissódico.

Microgramas de cobre	Miligramas de EDTA dissódico	Microgramas de zinco				
		0	50	100	200	500
		A	A	A	A	A
0	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
10	0	0,20	0,20	0,21	0,21	0,23
20	0	0,40	0,40	0,41	0,42	0,43
10	3	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
20	3	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40

Como pode ser observado, pelos dados do quadro 13, quando as diversas quantidades de zinco estiveram em contato apenas com o reativo, praticamente nenhuma cor havia sido conferida ao solvente. Porém, nas determinações de 10 e 20 microgramas de cobre, em presença das mesmas quantidades de zinco e em ausência de EDTA, apareceu na fase aquosa uma turvação branca proporcional às quantidades de zinco, conferindo após a extração uma leve opalescência à camada do solvente. Foi verificado um pequeno acréscimo na absorvância das soluções, também proporcional às quantidades de zinco. Provavelmente, nestas condições parte do DDC-Zn formado, tenha passado para a fase do solvente, absorvendo um pouco de luz. Contudo, em presença de 3 mg de EDTA dissódico esta interferência foi completamente eliminada.

6.5 - Influência do cátion cobaltoso.

O cobalto encontra-se também entre os elementos

que dão reações coloridas com DDC-Na, segundo as investigações realizadas por CALLAN & HENDERSON (1929).

OVENSTON & PARKER (1950), colocaram o cobalto entre os mais comuns interferentes na determinação do cobre, a partir de quantidades menores que 1 mg. Estudaram o espectro de absorção do complexo DDC-Co em tetracloreto de carbono, na faixa de 250 a 500 milimicrons e na concentração de 2 microgramas de cobalto por ml. O referido composto apresentou 3 picos de absorção, sendo o máximo ao redor de 280 e os demais ao redor de 325 e 360 milimicrons, respectivamente.

LACOSTE et al (1951), estudaram o espectro de absorção do DDC-Co em clorofórmio, numa amplitude de 350 a 1000 milimicrons e na concentração de 1 mg do íon para 50 ml do solvente. Observaram que o referido complexo conferia ao solvente cor verde e apresentou um máximo de absorção a 650 milimicrons. Esses autores trabalhando no comprimento de onda mencionado, constataram que o pH onde melhor se dá a extração do DDC-Co é ao redor de 5,5 e também, que o referido complexo dissolvido em clorofórmio, apresenta uma relação linear entre absorbância e concentração.

Segundo Lundblad et al (1949), citados por CHENG & BRAY (1953), a interferência do cobalto juntamente com a do níquel poderia ser evitada pela adição de dimetilglioxima à solução, antes da adição do amoníaco. O precipitado era separado por centrifugação e o cobalto remanescente na camada líquida, conferia à mesma, cor alaranjada, que não era extraída pelo tetracloreto. Os citados autores empregando excesso de EDTA dissódico, não encontraram dificuldades na determinação de 20 microgramas de cobre em presença de 1 mg de cobalto.

Segundo Drabkin (1939), citado por SANDELL (1959), o cobalto foi considerado um dos principais interferentes no método do DDC. Este autor citou que, em presença de citrato de amônio e de 1 g de EDTA dissódico, 100 mg de cobalto não interferiam e em ausência do EDTA, até 10 microgramas daquele elemento poderiam ser tolerados.

FUJIMOTO & SHERMAN (1950), encontraram em diversos vegetais, concentrações de cobalto variando de 0,2 a 7,5 ppm e

para solos, obtiveram concentrações entre 5 e 156 ppm.

VANSELOW (1966), apresentou dados de vários autores onde o teor médio de cobalto em vegetais variava de 0,0 a 7,5 ppm.

GOLDSCHMIDT (1954), citando dados de diversos pesquisadores, apresentou teores de cobalto no solo, variando de 0,1 até 300 ppm. Em regiões normais esta oscilação esteve entre 4 e 40 ppm.

A influência do cobalto na determinação do cobre pelo DDC, foi estudada em função das quantidades de cobre, cobalto e EDTA, relacionadas no quadro 14. Dos reagentes empregados, ainda não foram mencionadas as seguintes soluções:

Solução padrão de cobalto: Preparou-se uma solução contendo aproximadamente 0,5 mg de cobalto por ml a partir do $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a.. A concentração do Co^{2+} nesta solução, foi determinada através da precipitação do referido íon, na forma de $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ e posterior titulação do nitrito, proveniente do composto formado, com solução padronizada de KMnO_4 . A partir desta solução, por diluição foram preparadas outras duas contendo respectivamente 50 e 10 microgramas de cobalto por ml.

As experiências foram conduzidas como para o estudo dos demais íons, conforme o procedimento descrito em 6.1 e os resultados obtidos, constam do quadro 14.

Os dados obtidos, evidenciam a influência positiva do cobalto no método em estudo. Em ausência de cobre e de EDTA, o cobalto formou com o DDC um composto colorido que foi extraído pelo tetracloreto, conferindo coloração esverdeada à solução. Pode ser observado que este composto absorveu luz no comprimento de onda estudado, sendo constatada uma relação linear entre a absorvância e concentração. Em presença de 10 e 20 microgramas de cobre a influência do cobalto foi evidente, uma vez que seu composto formado com o DDC foi extraído pelo solvente, juntamente com o DDC-Cu. Pelos dados do quadro 14, pode-se notar que a interferência de até 50 microgramas de cobalto só foi eliminada com 800 microgramas de EDTA dissódico. A interferência de até 300 microgramas do referido elemento foi eliminada com 4,0 mg do agente complexante.

Quadro 14 - Influência do cobalto no método do dietilditiocarbamato. Remoção da interferência com EDTA dissódico.

Microgramas de cobre	Microgramas de EDTA dissódico	Microgramas de cobalto						
		0	10	20	50	100	200	300
		A	A	A	A	A	A	A
0	0	0,00	0,08	0,15	0,38			
10	0	0,20	0,29	0,36	0,58			
10	320	0,20	0,21	0,21	0,39			
10	400	0,20	0,20	0,20	0,35			
10	800	0,20	0,20	0,20	0,20			
20	0	0,40	0,48	0,57	0,77			
20	320	0,40	0,42	0,43	0,58			
20	400	0,40	0,40	0,40	0,55			
20	800	0,40	0,40	0,40	0,40			
10	2000	0,20				0,20	0,39	0,62
10	4000	0,20				0,20	0,20	0,20
20	2000	0,40				0,40	0,62	1,22
20	4000	0,40				0,40	0,40	0,40

6.6 - Influência do cátion níqueloso.

CALLAN & HENDERSON (1929), já haviam constatado que o níquel também reage com o DDC-Na dando origem a um composto colorido.

HAYWOOD & WOOD (1943) e PATRIDGE (1945), resolveram o problema da interferência do níquel no método do DDC, pela adição de dimetilglioxima, amoníaco e posterior filtração da solução, antes da adição do reativo.

O níquel, conforme citação de OVENSTON & PARKER (1950), em quantidades inferiores a 1 mg, já provoca interferência no método do DDC.

LACOSTE et al (1951), estudando também o espectro de absorção do composto amarelo esverdeado, formado através da

reação entre o DDC e o níquel, em clorofórmio, observaram que o máximo de absorção ocorreu a 395 milimicrons.

JEAN (1952), eliminou a cor do complexo formado entre o níquel e o DDC, aumentando o teor de hidróxido de sódio da solução.

Em presença de excesso de EDTA, CHENG & BRAY (1953), observaram que 1 mg de níquel, não influenciou na determinação de 20 microgramas de cobre.

JENKINS (1954), relacionou o níquel entre os mais sérios interferentes na determinação do cobre em soluções alcalinas. O referido autor empregou como agente complexante EDTA dissódico em presença de citrato de amônio.

SANDELL (1959), afirmou que em vários trabalhos o EDTA era empregado para eliminar a influência do níquel no método do DDC. Segundo esse autor, em presença de 1 g de EDTA dissódico, até 100 mg de níquel não interferem quando o citrato de amônio está presente e em ausência do agente complexante, até 10 microgramas daquele elemento poderiam ser tolerados.

GOLDSCHMIDT (1954), citou dados de Bertrand e Mucrognatz (1930), os quais constataram que o teor de níquel em vegetais estava ao redor de 3,5 ppm na matéria seca. Em solos, aquele autor citou dados de várias regiões onde o teor de níquel variou de traços a algumas centenas de ppm.

Em virtude da escassez de dados referentes ao teor de níquel em plantas e solos, seu estudo foi realizado numa amplitude de concentração que pudesse abranger com segurança os teores máximos existentes naqueles materiais.

Além dos reagentes já descritos falta mencionar o preparo da seguinte solução:

Solução padrão de níquel (1 mg/ml): Dissolveram-se 1,250 g de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ p.a. em 250 ml de água desmineralizada. A concentração de níquel nesta solução foi determinada pelo método gravimétrico da dimetilglioxima.

O procedimento seguido já foi descrito em 6.1 e as quantidades estudadas, bem como os resultados obtidos encontram-se no quadro 15.

Quadro 15 - Influência do níquel na determinação do cobre pelo método do dietilditiocarbamato. Remoção da interferência com EDTA dissódico.

Microgramas de cobre	Miligramas de níquel	Miligramas de EDTA dissódico				
		0	100	150	200	250
		A	A	A	A	A
0	0	0,0				
0	5	--				
0	10	--				
0	20	--				
10	0	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
10	5		0,21	0,21	0,20	0,20
10	10		0,23	0,22	0,21	0,20
10	20		--	0,94	0,22	0,20
20	0	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
20	5		0,41	0,40	0,40	0,40
20	10		0,42	0,42	0,41	0,40
20	20		1,70	1,70	0,41	0,40

Quando apenas o níquel está presente, ao elevar-se o pH da fase aquosa, forma-se um precipitado provavelmente de sal básico, parcialmente solúvel em excesso de amoníaco. Ao adicionar-se o reativo, o precipitado inicial desaparece formando um novo composto esverdeado, proveniente da reação entre o níquel e o DDC-Na. Este composto, após a extração com o tetracloreto, passa para a fase orgânica formando uma emulsão opaca que impede as leituras.

Quando o EDTA é empregado para remover a interferência, a solução adquire coloração azul, proporcional à quantidade de níquel. Porém, a remoção completa do referido interferente, conforme mostram os dados do quadro 15, só foi conseguida com 250 mg de EDTA dissódico.

6.7 - Influência dos íons cálcio e magnésio.

CALLAN & HENDERSON (1929), observaram que o cálcio e o magnésio reagem de maneira semelhante com DDC-Na, isto é,

em concentrações elevadas dão origem a uma turvação ligeiramente esbranquiçada.

A influência dos íons cálcio e magnésio, não constituiu motivo de estudo para a maioria dos autores que trabalharam com o método do DDC.

Segundo SANDELL (1959), até 100 mg desses íons não interferiam em ausência ou em presença de EDTA, quando o citrato de amônio estava presente.

Nesta oportunidade, procurou-se observar a influência causada pelos íons cálcio e magnésio no método em estudo, em virtude das elevadas quantidades em que os mesmos ocorrem em plantas e solos.

Em folhas de cafeeiro CATANI & MORAES (1958), encontraram, 2,20% de CaO e 0,90% de MgO, respectivamente aos 4 1/2 e 3 1/3 anos da idade da planta.

JOHNSON & ULRICH (1959), citaram teores de cálcio nas plantas variando de 0,02 a 5,0% e de magnésio variando de 0,02 a 2,50% ambos na matéria seca.

CHAPMAN (1966), baseando-se em dados de vários autores, cita teores médios de cálcio em plantas variando de 0,02 a 5,70% de igual modo EMBLETON (1966), indica os teores médios de magnésio em plantas, variando de 0,03 a 1,70%.

PAIVA NETO et al (1951), encontraram em solos do tipo Corumbataí, teores para cálcio e magnésio, da ordem de 10,00 e 2,00 e.mg/100 g de solo, respectivamente.

Além dos reagentes, cujo preparo já foi descrito em ocasiões anteriores, foram preparadas as seguintes soluções:

Solução padrão de cálcio (50 mg/ml): Preparada a partir de dissolução do CaCO_3 p.a. em HCl 5 N destilado. Por diluição preparou-se uma outra contendo 5 mg de cálcio por ml.

Solução padrão de magnésio (50 mg/ml): Preparada a partir de dissolução do $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a. em água desmineralizada. Por diluição preparou-se uma outra contendo 5 mg de magnésio por ml. Em ambas as soluções, as concentrações foram determinadas pelo método quelatométrico do EDTA.

Tanto para o cálcio, como para o magnésio, procedeu-se conforme já foi descrito em 6.1. As quantidades estudadas e os resultados encontrados acham-se nos quadros 16 e 17, respectivamente.

Quadro 16 - Influência do cálcio na determinação do cobre pelo método do dietilditiocarbamato.

Microgramas de cobre	Miligramas de cálcio			
	0	10	20	50
	A	A	A	A
0	0,00	0,00	0,00	0,00
10	0,20	0,20	0,20	0,20
20	0,40	0,40	0,40	0,40

Pode ser observado pelos dados do quadro 16, que nenhuma interferência foi causada pelas quantidades estudadas de cálcio, em determinações de 10 e 20 microgramas de cobre, mesmo em ausência de EDTA dissódico.

Quadro 17 - Influência do magnésio na determinação do cobre pelo método do dietilditiocarbamato. Remoção da interferência com EDTA dissódico.

Microgramas de cobre	Miligramas de EDTA dissódico	Miligramas de magnésio			
		0	10	20	30
		A	A	A	A
0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
10	0	0,20	0,09	--	--
20	0	0,40	0,23	--	--
10	300	0,20	0,20	0,21	0,22
20	300	0,40	0,40	0,41	0,42
10	400	0,20	0,20	0,20	0,20
20	400	0,40	0,40	0,40	0,40

Os dados do quadro 17 esclarecem que em ausência de cobre e de EDTA, a absorvância das soluções contendo de 10 a 30 mg de magnésio foi igual a 0 (zero).

Nestas condições apareceu apenas uma turvação na fase aquosa, proporcional a quantidade de magnésio. Em presença de 10 e 20 microgramas de cobre houve dificuldade na separação das fases, formando-se uma camada de emulsão, proporcional à quantidade de magnésio. Mesmo contendo de 10 ml da solução de NaCl a 5% as fases não se separam, quando estão presentes 20 e 30 mg daquele elemento.

Entretanto, a interferência de até 30 mg de magnésio foi completamente eliminada, conforme mostram os dados, por 400 mg de EDTA dissódico.

6.8 - Influência do titânio.

O titânio também reage com o DDC-Na dando origem a um composto colorido, segundo CALLAN & HENDERSON (1929).

PATRIDGE (1945), citou que em presença de ácido cítrico e amoníaco, 2,00% de titânio não interferiam na determinação do cobre.

SANDELL (1959), afirmou que o referido elemento, quando reage com o DDC, não apresenta coloração.

Segundo GOLDSCHMIDT (1954), em alguns solos derivados de rochas ricas em titânio, o teor de TiO_2 poderia atingir a vários por cento.

VERDADE (1961), em terra-rôxa legítima, derivada de basaltos, encontrou porcentagem de TiO_2 variando de 2 a 6%.

O estudo da influência do titânio foi conduzido em função das quantidades existentes do citado elemento, no solo.

Dos reagentes a serem empregados, falta ser mencionado o preparo da seguinte solução:

Solução padrão de titânio (5 mg/ml): Dissolveram-se 9,2426 g de $K_2TiO(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ em 100 ml de H_2SO_4 conc. Baker p.a. e aqueceu-se à ebulição durante 15 minutos. Após a solução tornar-se límpida, a mesma foi transferida para balão volumétrico de 250 ml e o volume foi completado com água desmineralizada.

O procedimento seguido já foi descrito em 6.1 e as quantidades estudadas, bem como os resultados obtidos, acham-se no quadro 18.

Quando a influência do titânio foi estudada em ausência dos padrões de cobre e de EDTA, ao elevar-se o pH da fase aquosa, antes da adição do reativo, apareceu um precipitado, provavelmente de hidróxido de titânio, cuja quantidade era proporcional a concentração de titânio na solução.

Após a adição do reativo não ocorreu alteração no aspecto do precipitado e depois da extração com tetracloreto, foi insignificante a contribuição de cor à fase do solvente.

Quadro 18 - Influência do titânio na determinação do cobre pelo método do dietilditiocarbamato. Remoção da interferência pelo EDTA dissódico.

Microgramas de cobre	Miligramas de EDTA dissódico	Miligramas de titânio			
		0	10	20	30
		A	A	A	A
0	0	0,00	0,01	0,01	0,01
10	0	0,20	0,10	0,11	0,14
10	100	0,20	0,20	0,18	0,15
10	300	0,20	0,20	0,20	0,20
20	0	0,40	0,18	0,24	0,31
20	100	0,40	0,40	0,31	0,20
20	300	0,40	0,40	0,40	0,40

Quando o estudo foi realizado em presença de 10 e 20 microgramas de cobre, mas em ausência de EDTA, seja por adsorção, coprecipitação, ou qualquer outro fenômeno, não houve recuperação das quantidades de cobre adicionadas.

Como pode ser observado pelos dados do quadro 18, a influência do titânio só foi eliminada com 300 mg de EDTA dissódico, isto é, aproximadamente 10 vezes a quantidade teórica calculada.

6.9 - Influência do vanádio.

SANDELL (1959), citou que em presença de ácido cítrico, 100 mg de vanádio não interferem na determinação do cobre, em presença ou em ausência de EDTA.

O vanádio parece também, não haver se constituido em motivo de preocupação para os diversos autores que estudaram o método do DDC. Entretanto, uma vez que o referido elemento pode ocorrer em solos, em quantidades relativamente elevadas, julgou-se interessante conduzir algumas investigações, a fim de se observar sua influência no método em estudo.

Segundo Slater et al (1937), citados por GOLDSCHMIDT (1954), a concentração de vanádio em alguns solos variou de 2 a 270 ppm, chegando excepcionalmente a 430 ppm.

Para o presente estudo, além de reagentes já descritos, foram preparadas as seguintes soluções:

Solução padrão de vanádio (1 mg/ml): Dissolveram-se 229,6 mg de NH_4VO_3 Merck p.a. em água desmineralizada, transferiu-se a solução para balão volumétrico de 100 ml e completou-se o volume. Por diluição foi preparada outra solução contendo 100 microgramas de vanádio por ml.

O procedimento seguido já foi descrito em 6.1 e as quantidades estudadas assim como os resultados obtidos acham-se no quadro 19.

Quadro 19 - Influência do vanádio na determinação do cobre pelo método do dietilditiocarbamato.

Microgramas de cobre	Microgramas de vanádio				
	0	100	200	300	500
	A	A	A	A	A
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
20	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40

Pelos dados do quadro 19, pode-se verificar que até 500 microgramas de vanádio, nenhuma influência foi observada, na determinação de 0 - 10 e 20 microgramas de cobre.

6.10 - Influência do bismuto.

O bismuto também foi relacionado por CALLAN & HENDERSON (1929) entre os elementos que dão reação com o DDC.

Segundo PATRIDGE (1945) o bismuto produz com o DDC-Na um precipitado amarelo vivo, solúvel em tetracloreto de carbono. A solução resultante, porém, não apresentava absorção característica na faixa do filtro verde usado e nenhuma interferência na determinação do cobre foi observada, em presença de até 2,00% de bismuto.

OVENSTON & PARKER (1950) citaram que o bismuto em quantidades mesmo inferiores a 1 mg, interferiu no método do DDC.

LACOSTE et al (1951) estudaram o espectro de absorção do composto formado entre o DDC e o bismuto, quando o mesmo era solubilizado em clorofórmio, na amplitude de 350 a 1000 milimicrons. Observaram que o máximo de absorção ocorreu a 370 milimicrons e que o referido composto também apresenta uma relação linear entre absorbância e concentração.

Dos elementos estudados por CHENG & BRAY (1953) a única interferência positiva apreciável foi causada pelo bismuto, resistindo mesmo a ação mascaradora do EDTA e do citrato. Observaram que 1 mg de bismuto interferia consideravelmente, nas determinações do cobre.

Uma vez que o bismuto resistiu a ação dos agentes complexantes, alguns autores, que tiveram maiores dificuldades com o citado elemento, apresentaram várias técnicas relativamente morosas a fim de contornar o problema.

JENKINS (1954) descreveu um processo empregando hidróxido de sódio e carbonato de sódio, através de extrações sucessivas, para remover a influência do bismuto.

SANDELL (1959), afirmou que 1 mg de bismuto correspondia a 50 microgramas de cobre. Segundo esse autor o complexo de bismuto em clorofórmio poderia ser decomposto, agitando-se o extrato com ácido clorídrico de 5 a 6 N.

JOHNSON et al (1963), também enfrentaram o problema da interferência do bismuto. A fim de removê-la, empregaram o cianeto de potássio, sendo o cobre dosado por diferença.

Para o estudo da influência do bismuto no método do DDC, além de reagentes já descritos, foram preparadas as seguintes soluções:

Solução padrão de bismuto (aproximadamente 1 mg/ml):
Dissolveram-se 689,9 mg de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ contendo 90% de Bi em quantidade equivalente de HNO_3 conc. destilado, a solução foi transferida para balão volumétrico de 250 ml e o volume foi completado com H_2O desmineralizada. Por diluição foram preparadas outras duas soluções contendo aproximadamente 100 e 10 microgramas de bismuto, respectivamente.

Procedeu-se como em 6.1 e as quantidades estudadas, bem como os resultados obtidos acham-se no quadro 20.

Quadro 20 - Influência do bismuto no método do dietilditio-carbamato. Tentativas para remover a interferência, com EDTA dissódico.

Microgramas de cobre	Miligramas de EDTA dissódico	Microgramas de bismuto				
		0	10	20	50	100
		A	A	A	A	A
0	0	0,00	0,03	0,04	0,11	0,20
10	0	0,20	0,23	0,24	0,31	0,41
20	0	0,40	0,44	0,46	0,51	0,62
10	20	0,20	0,23	0,24	0,31	0,41
20	20	0,40	0,44	0,46	0,51	0,63

Estudando apenas o bismuto, isto é, em ausência de cobre e de EDTA, pôde ser observada a influência positiva do referido elemento. Conforme mostram os dados do quadro 20, 100 microgramas de bismuto corresponderam a 10 microgramas de cobre.

Por outro lado, em presença de 10 e 20 microgramas de cobre, houve um acréscimo na absorvência, proporcional às quantidades de bismuto colocadas.

Pela adição de 20 mg de EDTA dissódico, que corresponde aproximadamente a 100 vezes a quantidade teórica necessária para complexar até 100 microgramas de bismuto, nenhuma alteração ocorreu, permanecendo a influência positiva do citado elemento.

Uma nova tentativa no sentido de remover a referida interferência foi levada a efeito, através do emprego de solução concentrada de iodeto de potássio, a fim de converter o bismuto em tetraiodobismutato. Foi adicionado à solução, tiosulfato de sódio, para evitar que o cobre dos padrões viesse a oxidar a parte do iodeto. Após a adição do reativo, o bismuto foi sequestrado daquele complexo, passando a combinar-se com o DDC, persistindo desta forma a influência positiva do referido elemento.

Contudo, uma vez que o bismuto, não ocorre em plantas e solos em quantidades que possam interferir no método do DDC, o problema de sua interferência não constituiu motivo de maiores preocupações.

6.11 - Influência dos ânions nitrato, sulfato e perclorato.

Considerou-se oportuno o estudo da influência dos ânions nitrato, sulfato e perclorato, no método do DDC, porque muitas determinações de cobre são realizadas em extratos, contendo quantidades variáveis dos referidos ânions, principalmente perclorato.

HADDOCK & EVERS (1932), constataram que quantidade de nitrato equivalente a 0,75 mg, em 50 ml de solução não interferia no método do DDC.

Ao que parece a maioria dos autores não teve maiores preocupações com os referidos ânions, nos estudos realizados sobre o método do DDC.

Para o estudo da influência dos referidos ânions, prepararam-se diversas soluções a partir dos seguintes ácidos: ácido nítrico concentrado, destilado, ácido sulfúrico concentrado Baker p.a. e ácido perclórico Baker p.a.. Através de diluições, foram preparadas soluções 6 N, respectivamente, dos ácidos nítrico, sulfúrico e perclórico. Estas soluções foram padronizadas com carbonato de sódio. O preparo dos demais reagentes empregados já foi descrito anteriormente.

Procedimento: Em funis de separação de 125 ml foram adicionados 10 microgramas de cobre, volumes variáveis da solução 6 N de ácido nítrico, a fim de se obter nos 60 ml finais, as concentrações 0,2 - 0,5 e 1,0 N. Em seguida foram adicionados 5 ml de solução a 2% de EDTA dissódico, o indicador, amoníaco até viragem e 1 ml do reativo. O volume foi completado a 60 ml com água desmineralizada. Daqui em diante procedeu-se conforme já foi descrito em 6.1. De igual maneira, o estudo foi realizado para o sulfato e o perclorato. Os resultados obtidos acham-se no quadro 21.

Quadro 21 - Influência dos ânions nitrato, sulfato e perclorato, no método do dietilditiocarbamato, quando em presença de 100 mg de EDTA dissódico.

Microgramas de cobre	Normalidade em NO_3^-	Normalidade em SO_4^{2-}	Normalidade em ClO_4^-	Absorbância A
0	0	0	0	0,00
10	0,2			0,20
10	0,5			0,20
10	1,0			0,20
0	1,0			0,00
10		0,2		0,20
10		0,5		0,20
10		1,0		0,20
0		1,0		0,00
10			0,2	0,20
10			0,5	0,20
10			1,0	0,20
0			1,0	0,00

Conforme pode-se notar pelos dados do quadro 21, nenhuma influência foi observada nas determinações de 10 microgramas de cobre, pelas quantidades estudadas dos ânions nitrato, sulfato e perclorato, quando em presença de apenas 100 mg de EDTA dissódico. Dêste modo, pode-se concluir que quando as determinações de cobre forem realizadas em extratos preparados por via úmida, não há necessidade de maiores preocupações, quanto à eliminação completa dos ácidos.

7 - Estudo da amplitude, exatidão e precisão do método do dietilditiocarbamato de sódio.

MOSELEY et al (1934), afirmaram que o intervalo de concentração, onde o método do DDC apresentava maior exatidão para as determinações de cobre estava entre 5 e 40 ppm, quando trabalharam com colorimetria de comparação.

PATRIDGE (1945), citou que embora o DDC-Cu, quando em soluções orgânicas, pudesse ser determinado com filtro azul, a relação linear numa maior amplitude de concentração de cobre, poderia ser mantida com o filtro verde.

Trabalhando com materiais contendo pequenas quantidades de cobre, VENTURA & WHITE (1954), observaram que a exatidão nas determinações, podia ser mantida, mesmo quando baixos valores de absorvância eram obtidos, porém, através do emprego de aparelhos sensíveis como os espectrofotômetros.

7.1 - Estudo da amplitude e exatidão do método.

Com a finalidade de se obter informações mais concretas sobre o intervalo de concentração onde o método do DDC, pudesse oferecer maior exatidão para as determinações de cobre, foi empregada a técnica de RINGBOM (1939), descrita também por AYRES (1949).

O emprego da referida técnica, que permite determinar a amplitude e exatidão das análises fotométricas, consiste inicialmente em representar-se graficamente os dados obtidos, colocando-se a absorvância ($1 - T\%$) como ordenada e o

logarítmo da concentração como abcissa. Segundo aquêle autor, para sistemas que seguem a lei de Beer, o ponto de inflexão da curva obtida nas condições já descritas ocorre no ponto correspondente a 63,2% de absortância ou 36,8% de transmitância.

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: Um ml de cada solução padrão foi transferido para funil de separação de 125 ml. Foram adicionados 50 ml de solução de EDTA dissódico a 0,5%, 3 gôtas do indicador e amoníaco até viragem. Em seguida, foi adicionado 1 ml da solução do reativo e o volume foi completado a 60 ml com água desmineralizada. Foram adicionados 10 ml do solvente e a extração foi procedida durante 2 minutos. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro Beckman, modelo B, contra prova em branco, no comprimento de onda de 435 milimicrons, em células de 1 cm de espessura.

Os resultados obtidos foram representados gráficamente na figura 6.

Para o cálculo dos erros relativos das concentrações, a fim de ser avaliada a amplitude na qual o método do DDC oferece maior exatidão nas determinações de cobre, aplicou-se a equação de RINGBOM (1939), aos dados obtidos.

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

d log C: representa uma variação no logarítmo da concentração, correspondente a uma variação dT na transmitância.

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

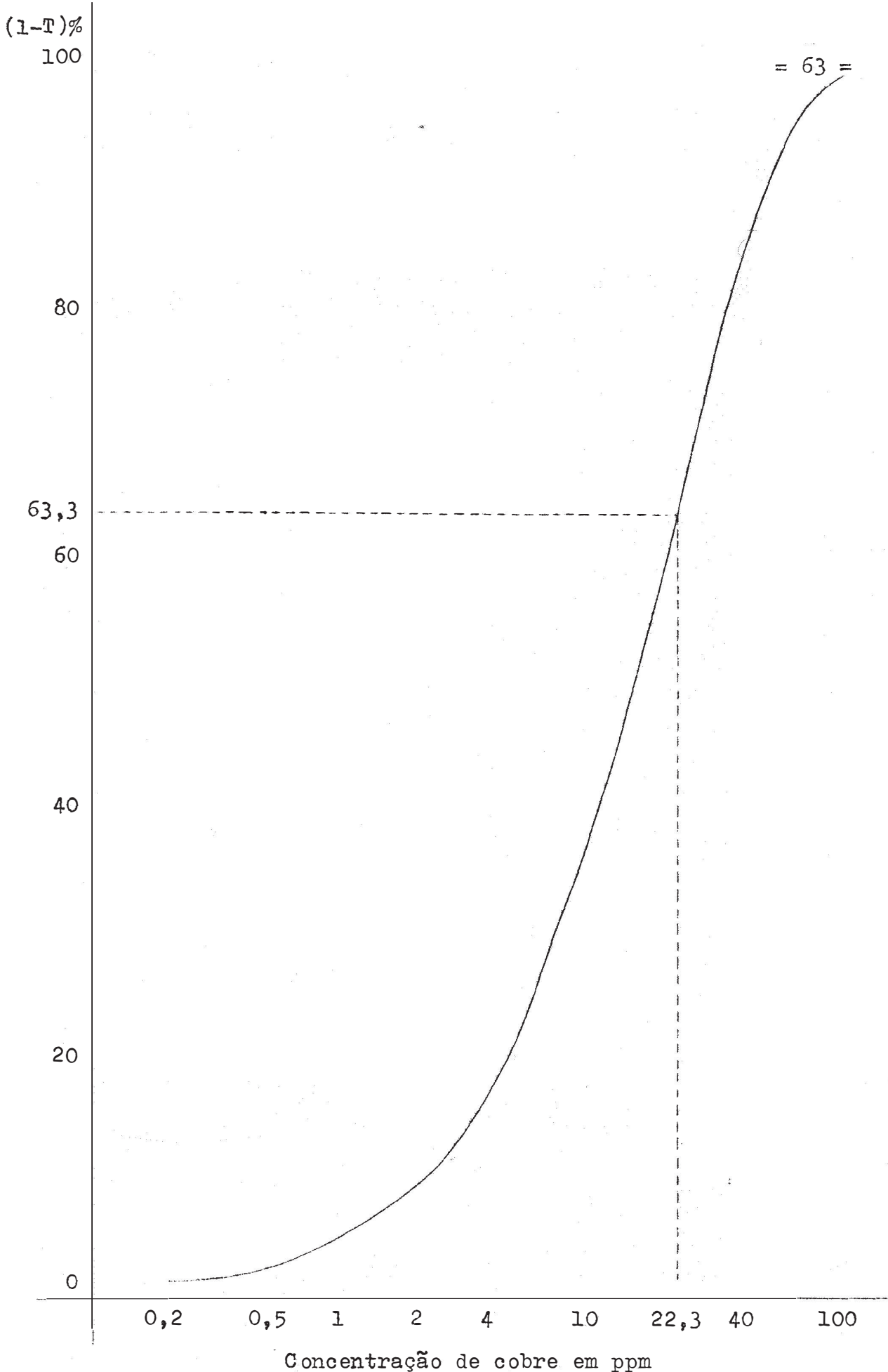


FIGURA 6 - Curva do complexo dietilditiocarbamato de cobre obtida a 435 milimicrons, segundo RINGBOM (1939).

O erro relativo foi calculado, para os diversos intervalos de concentração, considerando-se o erro fotométrico absoluto, como sendo de 1% e no comprimento de onda de 435 milimicrons. Os resultados acham-se no quadro 22.

Quadro 22 - Variação 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	Erro relativo da concentração em função do erro fotométrico absoluto de 1% no comprimento de onda de 435 milimicrons
ppm	
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

Pelos dados obtidos, pode-se notar que o menor erro relativo da concentração, quando se considera o erro fotométrico absoluto de 1%, ocorreu no intervalo de 5 a 50 ppm, isto é, a melhor amplitude de trabalho para o método do DDC, quando as determinações forem procedidas dentro das condições estudadas.

Segundo citações de AYRES (1949), o máximo de exatidão que se pode conseguir nos métodos fotocolorimétricos, quando o ponto de inflexão da curva ocorre em 36,8% de transmitância e considerando o erro fotométrico absoluto de 1%, corresponde a um erro relativo de análise de 2,7%.

A exatidão do método fotocolorimétrico depende, portanto, da interação de uma série de fatores. Para o método em questão, calculou-se a concentração correspondente ao ponto de inflexão da curva traçada segundo RINGBOM (1939), apresentando um valor de 22,3 microgramas de cobre. Este valor conforme pode ser observado na figura 7, que corresponde ao ponto de inflexão da curva apresentou uma absorvância de 63,3%.

Pelos valores obtidos com o presente estudo, pode-se concluir que o método do DDC apresenta uma relação linear entre absorvância e concentração, e que na amplitude de 5 a 50 ppm de cobre, o método oferece boa exatidão para as determinações.

7.2 - Estudo da precisão do método.

O estudo da precisão do método foi realizado com soluções padrões, cujas quantidades variaram dentro da amplitude estabelecida pelo estudo sobre a exatidão do método, já executado.

Procurou-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 soluções padrões contendo respectivamente 10 - 20 e 30 ppm de cobre, sendo que as determinações foram realizadas com 5 repetições para cada padrão.

Empregaram-se os mesmos reagentes utilizados em 7.1.

Procedimento: Em funis de separação de 125 ml foi colocado 1 ml de cada solução padrão de cobre, procedendo-se em seguida conforme já descrito em 7.1. Os resultados acham-se no quadro 23.

Quadro 23 - Variação da absorbância dos padrões de 10 - 20 e 30 ppm de cobre, em função de determinações realizadas com 5 repetições.

Microgramas de cobre	Absorbância A	Média e desvio padrão da média
0	0,0	
10	0,20	
10	0,20	
10	0,20	0,20 ± 0,00
10	0,20	
10	0,20	
20	0,40	
20	0,40	
20	0,40	0,40 ± 0,00
20	0,40	
20	0,40	
30	0,58	
30	0,58	
30	0,58	0,58 ± 0,00
30	0,58	
30	0,58	

Conforme pode-se notar pelos dados do quadro 23, o método pode ser considerado preciso, quando aplicado à soluções puras, não sendo observada qualquer variação, quando padrões de cobre foram determinados, com repetições.

8 - 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, conforme foi citado no capítulo referente a revisão bibliográfica.

Pelos dados obtidos, relatados nos itens já descritos e levando-se em conta as várias limitações do método, conclui-se que o mesmo deveria apresentar precisão e exatidão razoáveis quando utilizado na análise de plantas e solos. Entretanto, julgou-se conveniente estudar as mencionadas características do método do DDC de determinação do cobre, quando aplicado.

8.1 - Determinação do cobre em plantas.

A aplicação do método do DDC, foi precedida de um estudo sobre sua precisão, em determinações de cobre em vegetais.

Para o presente estudo foram escolhidos diversos vegetais, cujas concentrações encontravam-se entre 10 e 30 ppm e as determinações também foram realizadas com 5 repetições. Além dos reagentes já descritos anteriormente, 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 preparadas 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 dissódico a 0,5% (em meio ácido, às vezes o EDTA forma um precipitado que desaparece após elevar-se o pH).

e) Foram adicionados, 3 gotas da solução alcoólica de fenolftaleína a 0,1%, amoníaco destilado até viragem, 1 ml

da solução de DDC-Na a 1% e o volume foi completado a 60 ml com água desmineralizada.

f) Adicionaram-se exatamente 10 ml de tetracloreto de carbono e agitou-se durante 2 minutos.

g) Após a separação das fases, o solvente foi drenado através de algodão, para as cubetas do espectrofotômetro Beckman "modelo B".

h) As leituras foram realizadas a 435 milimicrons, contra prova em branco.

i) O cálculo foi feito relacionando-se as absorbâncias com a curva padrão obtida em 4, figura 4 (A).

Os resultados das análises dos vegetais com 5 repetições, bem como a relação do material analisado, podem ser observados no quadro 24.

Quadro 24 - Resultados da determinação do cobre em vegetais pelo método do dietilditiocarbamato. (média de 5 repetições).

Vegetais	Concentração de cobre média de 5 repetições	Coefficiente 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

Pelos valores das médias e desvios padrões das médias, apresentados na segunda coluna do quadro 24, pelos dados referentes aos coeficientes de variação individuais, apresentados na terceira coluna do mesmo quadro, bem como pelo coeficiente de variação médio calculado para os 5 vegetais, cujo

valor é 3,24%, o método do DDC pode ser considerado de precisão satisfatória, para determinação de cobre em plantas.

Com a finalidade de se avaliar a exatidão do método do DDC de determinação do cobre em vegetais, foi realizado um ensaio de recuperação, em amostras de plantas.

Para o presente ensaio, trabalhou-se também com 500 miligramas das amostras de vegetais, sendo que as quantidades de cobre, foram adicionadas antes da adição dos ácidos para a digestão do material. O procedimento seguido foi igual ao descrito anteriormente. O material empregado, as quantidades estudadas e os resultados obtidos encontram-se no quadro 25.

Quadro 25 - Avaliação da exatidão do método do dietilditio-carbamato 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)	0	8,0
banana (fôlhas)	5	13,0
banana (fôlhas)	10	18,0

Os resultados apresentados no quadro 25 mostram que o método apresenta uma exatidão satisfatória quando aplicado na determinação de cobre em vegetais.

Com o objetivo de fornecer algumas informações sobre a concentração de cobre em diversos vegetais, o citado elemento foi determinado de acordo com a referida técnica. O material analisado, bem com as concentrações de cobre encontradas

acham-se relacionadas no quadro 26.

Quadro 26 - Resultados da determinação do cobre em vegetais.

Vegetais	Concentração de cobre ppm
côlmo de cana	6,2
fruto de café	21,2
ramo de café	12,4
tronco de café	6,2
grãos de feijão	12,4
fôlha de beterraba	12,0
batata doce (ramos fôlhas)	14,8
fôlhas de mamoeiro	8,6
fôlhas de laranja	8,6
fôlhas de rúcula	12,5
fôlhas de alface	7,4
fôlhas de chicória	7,4
fôlhas de repôlho	5,0
fôlhas de bananeira	23,8
fruto integral de arroz	52,0

8.2 - Determinação do cobre total em solos.

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

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 sêco 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 concentrado 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 enèrgicamente, 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 con-tendo 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 2 N 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 da solução alcoólica de fenoltaleína a 0,1% e daqui em diante procedeu-se conforme já descrito em 8.1.

Os ensaios de recuperação foram realizados em 10 ml dos respectivos extratos de solo. Os resultados obtidos, bem como a relação dos solos estudados, acham-se relacionados no quadro 27.

Pelos dados do quadro 27, pode ser observado que o método apresentou valores satisfatórios para a recuperação das quantidades de cobre adicionadas. Pode-se concluir que o método em apreço apresenta exatidão satisfatória, quando aplicado na determinação do cobre total em solos.

Quadro 27 - Resultado da determinação do cobre total em solos. Ensaio de recuperação realizado no mesmo extrato.

Solos	Cobre total em ppm	Microgramas de cobre adicionados ao extrato	Microgramas de cobre determinados no extrato
Latosólico rãoxo (1)	45,5	0	9,1
		10	19,5
Latosólico rãoxo (2)	105,0	0	21
		10	31,6
Latosólico vermelho amarelo, fase arenosa	20,0	0	4
		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

IV - CONCLUSÕES

Serão apresentadas neste ítem, as conclusões consideradas mais importantes, decorrentes dos estudos até aqui realizados.

a) No estudo do reativo foi observado que 1 ml da solução aquosa a 0,5% de DDC-Na era suficiente para determinar até 30 microgramas de cobre. Contudo, como medida de segurança recomendou-se o emprêgo de 1 ml daquela solução a 1%. Quanto à sua conservação, foi constatado que o reativo mesmo após decorridos 40 dias de sua preparação, tanto conservado em meio ambiente, como em geladeira, forneceu condições para que as quantidades de cobre existentes nos padrões fossem perfeitamente reproduzidas.

b) Constatou-se que até 500 miligramas de EDTA dissódico não interferiram na determinação de 10 e 20 microgramas de cobre. À medida que se diminuía a quantidade de EDTA, as fases separavam-se com maior dificuldade, sendo que em sua ausência, as quantidades de cobre adicionadas não foram recuperadas.

c) Quanto à influência do pH, verificou-se que com o aumento do pH da fase aquosa, nas condições estudadas, isto é, em pH variando de 2,0 a 11,0 houve um decréscimo na capacidade de extração do dietilditiocarbamato de cobre pelo tetracloreto. Por outro lado, não foi observada qualquer alteração no composto colorido quando o mesmo foi estudado numa faixa de pH variando de 2,4 a 10,7.

d) Pelo estudo realizado sôbre os solventes, considerou-se o tetracloreto de carbono como sendo o mais indicado, devido a sua maior densidade, menor volatilidade e não inflamabilidade, muito embora, o benzeno apresentasse um valor para a absorvidade molar do DDC-Cu pouco mais elevado. Os máximos de absorção do referido composto em tetracloreto, ocorreram entre 430 e 435 milimicrons e com apenas uma extração conseguiu-se retirar todo o composto colorido.

e) Considerando-se que o DDC-Cu apresenta seus máximos de absorção em tetracloreto de carbono, entre 430 e 435

milimicrons, de acôrdo com os experimentos realizados, o filtro mais indicado é o 42, cuja faixa de transmitância está entre 400 e 450 milimicrons.

f) Nas condições normais de trabalho, isto é, conservando-se as cubetas fechadas e ao abrigo de excesso de luz, a absorbância do DDC-Cu permaneceu invariável num intervalo de tempo de até 45 minutos. Quanto à velocidade da reação, a mesma pode ser considerada imediata.

g) No estudo dos diversos interferentes, quando realizado em ausência de EDTA, tornou-se necessário o emprêgo de 3 ml de uma solução de NaCl a 5%, para permitir a perfeita separação das fases.

O cátion férrico constitui-se num interferente de grande importância no método do DDC-Na. A sua influência foi observada a partir de 200 microgramas daquele íon, porém, a interferência de até 2 miligramas de ferro, foi eliminada com 20 miligramas de EDTA dissódico. Quantidades superiores, isto é, até 150 miligramas de ferro só foram completamente eliminadas com 1.500 miligramas daquele agente complexante.

O íon alumínio em quantidades de até 500 microgramas não apresentou interferência alguma no método. Quantidades superiores acarretaram dificuldades na separação das fases e a influência de 100 miligramas do referido íon só foi eliminada com 1750 mg de EDTA dissódico.

A influência do manganês foi observada a partir de 100 microgramas, aparecendo uma emulsão entre as fases, a qual impedia a recuperação das quantidades de cobre adicionadas. Esta influência foi eliminada com o EDTA dissódico, sendo que até 500 microgramas e 5,0 miligramas de manganês, necessitaram de 3,5 e 40,0 miligramas do agente complexante, respectivamente.

O zinco confere uma opalescência à camada do solvente, após a extração, provocando um pequeno acréscimo na absorbância das soluções. A influência de até 500 microgramas de zinco, foi eliminada com 3 miligramas de EDTA dissódico.

O cobalto forma com o DDC um composto colorido, provocando uma influência positiva no método, notada a partir

de 10 microgramas daquele elemento. Empregando-se 800 microgramas e 4,0 miligramas de EDTA dissódico, eliminou-se a interferência de até 50 e 300 microgramas de cobalto, respectivamente.

O cátion níqueloso também produz reação com o DDC e após a extração provoca uma opalescência à camada do solvente. A influência de até 20 miligramas do citado cátion foi completamente eliminada com 250 miligramas de EDTA dissódico.

O cálcio, em quantidades de até 50 miligramas, nenhuma influência causou no método, porém, o magnésio provocou interferência observada a partir de 10 miligramas. Ocorria a formação de uma camada de emulsão, proporcional à quantidade de magnésio, e 30 miligramas deste elemento exigiram para a sua remoção 400 miligramas de EDTA dissódico.

A influência do titânio foi devida a formação de um precipitado com o aumento do pH, que impedia a recuperação das quantidades de cobre. Até 30 miligramas de titânio exigiram 300 miligramas de EDTA dissódico para a sua remoção.

O vanádio, em quantidades de até 500 microgramas, nenhuma interferência provocou no método do DDC.

O bismuto constituiu-se no único interferente estudado, que provocou uma influência positiva no método, resistindo a ação mascaradora do EDTA. Como o citado elemento ocorre em pequenas quantidades em plantas e solos, o mesmo não foi motivo para maiores preocupações.

Os ânions nitrato, sulfato e perclorato, foram estudados em concentrações variáveis de 0,2 até 1,0 N no volume final da solução, não tendo sido observada nenhuma influência por parte dos mesmos, no método.

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

i) As técnicas apresentadas, para determinação do cobre total em plantas e solos, pelo método do DDC-Na, podem ser consideradas eficientes. Para as determinações em plantas, apresentou precisão satisfatória.

V - RESUMO

O trabalho em aprêço, relata o estudo de diversos aspectos do método espectrofotométrico da determinação do cobre pelo dietilditiocarbamato de sódio. Dentre os estudos realizados, podem ser citados os seguintes:

- a) Estudo do reativo; influência da concentração e conservação em função do tempo e da temperatura.
- b) Influência da quantidade de EDTA.
- c) Influência do pH, na extração e no comportamento do composto colorido.
- d) Estudo sobre os solventes; escolha do solvente, do comprimento de onda e do filtro.
- e) Estabilidade do composto e velocidade da reação.
- f) Estudo da amplitude, exatidão e precisão do método.
- g) Aplicação do método, na determinação do cobre em plantas e solos.

Pôde ser observado que 1 ml da solução do reativo a 1% foi considerada a quantidade ideal para as determinações. Com relação ao agente complexante, nenhuma alteração foi observada no método em função do acréscimo de suas quantidades.

O composto colorido não sofreu influências devidas às variações de pH, mostrando-se estável na faixa estudada.

O solvente considerado mais indicado para a extração do DDC-Cu foi o tetracloreto de carbono, que forneceu uma relação linear entre absorvância e concentração. A absorvidade molar do composto no referido solvente foi de 12.452 e apresentou os máximos de absorção entre 430 e 435 milimicrons.

O composto apresentou-se estável em tetracloreto até 45 minutos após a extração e a reação pode ser considerada imediata.

Quanto ao estudo dos diversos íons, é importante notar-se que com exceção do bismuto todos os demais íons que poderiam interferir no método foram perfeitamente complexados apenas pelo EDTA dissódico.

A amplitude de 5 a 50 ppm de cobre, foi considerada a melhor, para o presente método, apresentando boa exatidão e precisão.

A aplicação do método do DDC-Na, para determinação de cobre em plantas e solos forneceu dados que nos permitem considerar satisfatórias, as técnicas envolvidas.

VI - BIBLIOGRAFIA CITADA

- AYRES, G.H., 1949 - Evaluation of accuracy in photometric analysis. *Anal. Chem.*, 21 (5): 652-657.
- BONAMICO, M., DESSY, G., MUGNOLI, A., VACIAGO, A. & ZAMBONELLI, L., 1965 - Structural studies of metal dithiocarbamates. II The crystal and molecular structure of copper diethyldithiocarbamate. *Acta Cryst.*, 19 (6):886-97. [original não consultado; extraído do *Chemical Abstracts*, 64 (3):28246 (1966)].
- 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.
- CATANI, R.A., BATAGLIA, O.C. & BITTENCOURT, V.C., 1966 - A determinação do zinco, cobre, ferro e alumínio em plantas a partir do mesmo extrato. [Resumo publicado em *Ciência e Cultura*, 18 (2): 237-238].
- CATANI, R.A. & GALLO, J.R., 1951 - A extração do manganês e suas formas de ocorrência em alguns solos do Estado de São Paulo. *Bragantia*, 11: 255-266.
- CATANI, R.A. & PUPO DE MORAES, F.R., 1958 - A composição química do cafeeiro. *Revista de Agricultura*, 33(1): 45-52.
- CHAPMAN, H.D., 1966 - Calcium. *In* Diagnostic Criteria For Plants & Soils. Edited by Homer D. Chapman, University of California, pp. 65-92.
- CHAPMAN, H.D., 1966 - Zinc. *In* Diagnostic Criteria For Plants & Soils. Edited by Homer D. Chapman, University of California, pp.484-499.

- CHARLOT, G., 1964 - Colorimetric Determination of Elements. (trad. da 12^a 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.
- CLARKE, B.L. & HERMANCE, H.W., 1937 - Paper as medium for analytical reactions. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 9(6): 292-294.
- DELEPINE, M.M., 1908 - Propriétés des thiosulfocarbamates métalliques. Comptes Rendus de L'Academie des Sciences, 146: 981-984.
- EMBLETON, T.W., 1966 - Magnesium. In Diagnostic Criteria For Plants & Soils. Edited by Homer D. Chapman, University of California, pp. 225-263.
- FRUTON, J.S. & SIMMONDS, S., 1959 - General Biochemistry. 2nd Edition New York, John Wiley & Sons Inc., 1077 pp..
- FUJIMOTO, G. & SHERMAN, G.D., 1950 - Cobalt content of typical soils and plants of the Hawaiian Islands. Agronomy Journal, 42: 577-581.
- 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.
- HADDOCK, L.A. & EVERS, N., 1932 - The determination of minute amounts of copper in the presence of iron and certain other metals. Analyst, 57(677):495-499.
- HAYWOOD, F.W. & WOOD, A.A.R., 1943 - The rapid photometric determination of copper in ferrous materials. Analyst, 68(808): 206-208.
- HOAR, T.P., 1937 - The colorimetric determination of copper with sodium diethyldithiocarbamate in the presence of moderate amounts of iron. Analyst, 62 (738): 657-661.

- HODGSON, J.F., 1963 - Chemistry of the micronutrients elements in soil. In Advances in Agronomy. Norman, A.G., ed. Academic Press Inc., 15: 119-159.
- HOLMES, R.S., 1945 - Determination of total copper, zinc, cobalt, and lead in soil and soil solutions. Soil Science, 59: 77-84.
- 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.
- JEAN, M., 1954 - Étude sur le dosage colorimétric du cuivre au diéthylldithiocarbamate (en milieu sodique) Anal. Chim. Acta, 11: 79-81.
- JENKINS, E.N., 1954 - The absorptiometric determination of traces of copper in highly purified water. Analyst, 79(937): 209-216.
- JOHNSON, W.C., BREALEY, L., CHATT, E.M. [e outros], 1963 - The determination of small amounts of copper in organic matter. Analyst, 88(1045): 253-258.
- JOHNSON, C.M. & ULRICH, A., 1959 - Analytical methods for use in plant analysis. California Agricultural Experimental Station. Buletin 766: 64-66.
- KARSTEN, P., RADEMAKER, C. & WALRAVEN, J.J., 1948 -Influence of the reagent concentration on the colorimetric copper determination with sodium diethyldithiocarbamate (abbreviated: D.D.C.) and its importance for the determination of copper in the presence of large amounts of iron. Anal. Chim. Acta, 2: 705-711.
- LABANAUSKAS, C.K., 1966 - Manganese. In Diagnostic Criteria For Plants & Soils, Edited by Homer D. Chapman, University of California, 264-285.
- LACOSTE, R.J., EARLING, M.H. & WIBERLEY, S.E., 1951 - Colorimetric estimation of various metal derivatives of sodium diethyldithiocarbamate. Anal. Chem., 23(6): 871-874.

- McFARLANE, W.D., 1932 - Application of the sodium diethyldithiocarbamate reaction to the micro-colorimetric determination of copper in organic substances. *Biochem. J.*, 26: 1022-1033.
- MOSELEY, H.W., ROHWER, A.G. & MOORE, M.C., 1934 - Use of sodium diethyldithiocarbamate in the determination of minute amounts of copper. *Science*, 79(2057): 507-508.
- MULLER, R.H. & BURTSSELL, A.T., 1940 - Comparative study of the micromethods for determining copper with a photoelectric colorimeter. *Mikrochim. Acta*, 28: 209-28. [original não consultado; extraído do Chemical Abstracts, 34(4): 7776 (1940)].
- NICHOLAS, D.J.D., 1961 - Minor Mineral Nutrients. *Annual Review of Plant Physiology*. Annual Reviews, Inc. Palo Alto, California, U.S.A. 12: 63-90.
- OVENSTON, T.C.J. & PARKER, C.A., 1950 - Notes on the spectrophotometric determination of copper as diethyldithiocarbamate. *Anal. Chim. Acta*, 4: 135-141.
- 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.
- PAIVA NETTO, J.E. DE., CATANI, R.A., KUPPER, A. [e outros], 1951 - Observações gerais sobre os grandes tipos de solo do Estado de São Paulo, *Bragantia*, 11: 227-253.
- 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.
- PATRIDGE, R.F., 1945 - Colorimetric determination of copper in aluminium alloys. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17(7): 422-424.

- PICOTTI, M. & BALDASSI, G., 1942 - Microdetermination of copper and the application of the method to Venetian river water and fresh-water fish. *Mikrochim. Acta*, 30: 77. [Original não consultado; extraído do Chemical Abstracts, 37(2): 4649 (1943)].
- POHL, H., 1955 - Die universelle Anwendung der photometrischen Kupferbestimmung durch Extraktion des Diethyldithiokarbamat-Komplexes in der Metallanalyse. *Anal. Chim. Acta*, 12: 54-63.
- REDDY, T.R. & SRINIVASAN, R., 1965 - E.S.R. and optical absorption studies in copper diethyldithiocarbamate. *J.Chem. Phys.*, 43(4): 1404-9. [original não consultado; extraído do Chemical Abstracts, 63(6): 6515c (1965)].
- REGAN, C.J., BODEN, S.M., BREALEY, L. [e outros], 1963 - Determination of trace elements with special reference to fertilisers and feeding stuffs. Analytical Methods Committee of the Society for Analytical Chemistry. W. Heffer & Sons Ltd. Cambridge, England, 39 pp..
- REITH, J.F., RAMEAU, J.T.L.B., MULDER, E.G., SEEKLES, L. [e outros], 1947 - Determination of traces of copper in vegetable material by means of diethyldithiocarbamate. *Analyst*, 72(861): 555.
- RINGBOM, A., 1939 - Uber die Genauigkeit der colorimetrischen Analysenmethoden I. *Z. Anal. Chem.*, 115: 332-343 (microfilme).
- ROBINSON, J.C., 1949 - A simple method for determining serum copper. *J. Biol. Chem.*, 179: 1103-1109.
- SANDELL, E.B., 1959 - Colorimetric Determination of Traces of Metals, 3rd Ed. New York, Interscience Publishers Inc., 1032 pp. (Chemical Analysis, Vol. III).
- SEDVEC, V. & FLEK, J., 1964 - Extraction of heavy-metal diethyldithiocarbamates with organic solvents. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 29(5): 1310-1313. [original não consultado; extraído do Analytical Abstracts, 12: 4439 (1964)].

- SPITZNER, R., 1943 - Sôbre a determinação fotométrica do cobre em solos, para fins edafológicos. Instituto de Biologia e Pesquisas Tecnológicas. Curitiba, 55pp..
- THATCHER, R.W., 1933 - Use of amyl alcohol in the sodium diethylthiocarbamate method for estimation of copper. J. Am. Chem. Soc., 55(11): 4524.
- THOMPSON, L.M., 1962 - El Suelo y Su Fertilidad. Editorial Reverté, S.A. Barcelona. Buenos-Aires. México. 409 pp..
- VANSELOW, A.P., 1966 - Cobalt. In Diagnostic Criteria For Plants & Soils. Edited by Homer D. Chapman, University of California, pp. 142-156.
- VENTURA, S. & WHITE, J.C., 1954 - The determination of iron and copper in single serum samples. Analyst, 79 (934): 39-42.
- VERDADE, F. da COSTA, 1961 - Composição de alguns solos do Estado de São Paulo. III - Sesquióxidos, sílica e certas relações moleculares. Bragantia, 20(41): 865-905.
- WALLIHAN, E.F., 1966 - Iron. In Diagnostic Criteria For Plants & Soils. Edited by Homer D. Chapman, University of California, pp. 203-212.
- WELCHER, F.J., 1948 - Organic Analytical Reagents, 2nd Ed. New York, D. Van Nostrand Company Inc., 624 pp. (Volume IV).
- WILLIAMS, W., 1931 - The determination of copper and iron in dairy products. J. Dairy Research, 3: 91-100.

-X-X-X-

-X-X-

-X-