

DETERMINAÇÃO DO TEOR TOTAL E DO TEOR SOLÚVEL, EM
DIVERSAS SOLUÇÕES, DO COBRE DO SOLO¹A.O. Jacintho²
R.A. Caçani²
A. Pizzinato³

RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo o estudo de métodos e técnicas de determinação do teor total e do teor solúvel, em diversas soluções extratoras, do cobre do solo. Foram utilizados cinco diferentes solos do Estado de São Paulo e as determinações foram feitas pelo método colorimétrico do dietilditiocarbamato de sódio (DDC-Na).

Para a determinação do teor total de cobre, os extratos dos solos foram preparados através de ataque de 250 mg de solo com os ácidos HClO_4 e HF . O teor de cobre total encontrado oscilou de 23 a 126 ppm, para os cinco solos estudados.

Quanto ao teor de cobre solúvel, foram empregados como extratores, soluções de HCl 0,05 N e 0,10 N, de EDTA dissódico a 1% e de CH_3COOH 0,10 N.

As extrações com as soluções de HCl foram conduzidas por agitação de 2,5 e 5,0 g de solo por 50 ml de solução, com duração de 10, 15 e 30 minutos. Os teores de cobre solubilizado oscilaram de 0,5 a 14,6 ppm, com HCl 0,10 N e de 0,3 a 10,2 ppm, com HCl 0,05 N.

Os extratos em soluções de EDTA dissódico e CH_3COOH foram obtidos a partir de 5,0 g de solo por 50 ml de solução, agitando também 10, 15 e 30 minutos. Os teores de cobre solubilizado variaram de 0,8 a 15,0 ppm, com solução de EDTA, e de 0,0 a 0,5 ppm, com solução de CH_3COOH .

¹ Entregue para publicação em 28/10/1969.

² Cadeira de Química Analítica e Físico Química. E.S.A. "Luiz de Queiroz". USP.

³ Bolsista da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

INTRODUÇÃO

A determinação do cobre total e a do solúvel, em diversas soluções, tem sido executada por muitos autores, utilizando diferentes métodos. Assim, o teor total de cobre no solo pode variar de 2 a 100 e atingir até 200 ppm (REUTER & LABANAUSKAS, 1966). Entretanto, HODGSON (1963) menciona a ocorrência média de 20 ppm de cobre, a partir de dados de outros autores.

JACKSON (1958), reunindo dados de diversos pesquisadores, esclarece que o citado elemento pode se apresentar com teores médios de 5 a 40 ppm, mas os limites extremos podem ser de 1 a 2 ppm em solos deficientes e 100 ppm em solos ricos.

JACINTHO (1967) resume dados de alguns autores sobre a concentração de cobre em solos de outros países e apresenta os resultados obtidos em 5 solos do Estado de São Paulo, cujo teor total de cobre variou de 13 a 105 ppm.

CHENG & BRAY (1953), estudando o teor disponível de cobre em alguns solos, através de extrações com solução de EDTA a 1% e solução de HCl 0,1 N, encontraram teores de cobre oscilando entre 0,6 e 12 ppm e 2,0 a 11,4 ppm, respectivamente.

As soluções empregadas para extrair o cobre disponível do solo são numerosas (REUTER & LABANAUSKAS, 1966; JACKSON, 1958). Têm sido usadas soluções de HCl 0,1 N a 1 N, soluções de EDTA a 1%, solução de ditizona, soluções concentradas de ácido sulfúrico, nítrico e perclórico.

O presente trabalho foi realizado com o objetivo de contribuir para o estabelecimento de métodos e técnicas convenientes de determinação do teor total e do teor solúvel, em diversas soluções extratoras, do cobre do solo.

MATERIAL E MÉTODOS

O material constituiu-se de 5 solos que são os seguintes:

Latosólico roxo (1).....	A
Latosólico roxo (2).....	B
Latosólico vermelho amarelo, fase arenosa.....	C
Podzólico de Lins e Marília, var. Lins	D
Podzólico vermelho amarelo orto	E

O método utilizado foi o do dietilditiocarbamato de sódio (DDC-Na) (JACINTHO, 1967), o qual sofreu algumas alterações visando aumentar a sua sensibilidade, em virtude de se trabalhar com pequenas quantidades de cobre (teor solúvel em solos pobres em cobre).

Reativos

Solução de DDC-Na a 1%. Pesaram-se 500 mg do sal p. s. Merck contendo 3 moléculas de água de cristalização, dissolveram-se em água desmineralizada, transferiu-se para balão volumétrico de 50 ml e completou-se o volume.

Solução de EDTA dissódico a 10%. Dissolveram-se 100 g de sal contendo 2 moléculas de água de cristalização (Titriplex III Merck) em água desmineralizada e completou-se o volume a 1 litro.

Solução de hidróxido de amônio destilado (1 + 1).

Solução estoque de cobre. Dissolveram-se 393,0 mg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Baker p.a. em água desmineralizada, em balão de 1 litro. Adicionaram-se 5 ml de H_2SO_4 concentrado p.a., esperou-se esfriar e completou-se o volume. Esta solução contém 100 microgramas de cobre por mililitro.

Soluções de trabalho. Transferiram-se 2,5 - 5,0 - 7,5 - 10,0 - 12,5 e 15,0 ml da solução estoque para balões de 100 ml, completou-se o volume com água desmineralizada e agitou-se. Estas soluções contêm, respectivamente, 2,5 - 5,0 - 7,5 - 10,0 - 12,5 e 15,0 microgramas de cobre por mililitro.

Solução alcoólica de fenolftaleína a 0,1%. Dissolveram-se 100 mg de fenolftaleína p.a. em 60-70 ml de álcool etílico absoluto, transferiu-se para balão volumétrico de 100 ml e completou-se o volume.

Solvente. Tetracloreto de carbono, Baker, p.a.

Ácido fluorídrico Merck, p.a. 30-40%.

Soluções de ácido clorídrico 1,0, 0,10 e 0,05 N. Preparadas a partir de diluição do concentrado destilado e posterior titulação.

HClO_4 concentrado Baker p.a.

Soluções de EDTA dissódico a 5% e 1%. Preparadas a partir de diluição de solução a 10,0%, da mesma substância.

Solução de ácido acético 0,10 N. Preparada a partir do ácido acético glacial, p.a. Baker, através de diluição e posterior titulação.

Estabelecimento da curva padrão.

a) Transferiram-se 0,0 - 1,0 - 2,0 - 5,0 - 7,0 - 10,0 e 15,0 microgramas de cobre para funis de separação de 60 ml.

b) Adicionaram-se 15 ml de solução de EDTA $2Na$ a 1%, 2 gotas de solução de fenolftaleína, neutralizou-se com solução de NH_4OH (1 + 1) e acrescentou-se 1,0 ml de solução de DDC- Na a 1%.

c) Adicionou-se água desmineralizada até obter um volume total de solução de 30 ml, aproximadamente.

d) Adicionaram-se exatamente 5,0 ml de CCl_4 e agitou-se vigorosamente cada funil durante 2 minutos.

e) Esperou-se a separação das fases e, em seguida, drenou-se o solvente para as cubetas do espectrofotômetro Beckman, modelo B, através de algodão.

f) Efetuaram-se as leituras a 435 milimicrons, contra prova em branco.

g) Estabeleceu-se uma relação entre valores de absorvância e os das concentrações de cobre das soluções padrões.

Os dados obtidos acham-se resumidos no Quadro 1.

Após o estabelecimento da curva padrão, empregando-se 5,0 ml de solvente, conforme técnica antes descrita, procurou-se verificar se apenas uma extração com aquele volume de solvente era suficiente para extrair todo dietilditiocarbamato de cobre (DDC-Cu) do meio.

Assim sendo, logo após a primeira extração, o solvente restante foi drenado dos funis e, em seguida, a fase aquosa foi filtrada através de papel de filtro Whatman nº 1, para eliminar qualquer quantidade de solvente ainda retido, lavando-se o filtro com água desmineralizada para eliminar o composto porventura retido.

A fase aquosa filtrada foi transferida novamente para os funis de separação (60 ml), adicionou-se mais 1,0 ml do reativo e de igual maneira procedeu-se a mais uma extração com 5,0 ml do solvente durante 2 minutos. Os resultados acham-se no Quadro 2 levando em comparação os dados da primeira extração.

Preparo das amostras

As amostras, devidamente coletadas para análise de micronutrientes, foram secas ao ar, peneiradas através de peneira de plástico de malha fina e, em seguida, moídas em gral de aço.

Preparo do extrato para determinação do teor total

A técnica descrita por JACKSON (1958) para a eliminação da sílica, não pôde ser empregada, porque haveria necessidade de se trabalhar com maior quantidade de solo.

Uma vez que a fusão com Na_2CO_3 oferece diversas dificuldades para a determinação do teor total de cobre em solos (JACINTHO, 1967), os extratos foram preparados através do ataque com HClO_4 , HF , etc. (CATANI, JACINTHO & PIZZINATO, 1967).

Transferiram-se 250 mg da amostra preparada em cadinho de platina, adicionaram-se 2,0 ml de HClO_4 e aqueceu-se em banho de ar até secar. Adicionaram-se 5,0 ml de HF , aqueceu-se novamente em banho de ar deixando-se secar. Adicionou-se mais 1,0 ml de HClO_4 e aqueceu-se até quase secar. Retomou-se o resíduo com 10,0 ml de HCl 1,0 N, aqueceu-se e filtrou-se para balão volumétrico de 25 ml, através de papel de filtro Whatman nº 1.

Esperou-se esfriar e completou-se o volume com água desmineralizada (os resíduos obtidos para os 5 solos não excederam a 0,004 g).

Preparo dos extratos para a determinação do teor solúvel em várias soluções

Transferiram-se 5,000 g de solo para frasco de Erlenmeyer de 250 ml. Adicionaram-se 50 ml de solução extratora (as soluções extratoras utilizadas foram as seguintes: ácido acético 0,10 N, EDTA_2Na 1%, HCl destilado 0,05 e 0,10 N) e colocou-se para agitar a 30-40 rpm. Após os tempos de agitação, que variaram de 10, 15 a 30 minutos, filtrou-se através de papel de filtro Whatman nº 1, refiltrando-se a primeira porção. Extratos semelhantes foram obtidos com 2,500 g de solo para 50 ml de solução extratora.

Determinação do cobre total

Transferiram-se 10,0 ml do extrato do teor total (100 mg do solo) para os solos A, C, D e E e 5,0 ml (50 mg de solo) para o solo B, em funis de separação de 60 ml.

Adicionaram-se 15 ml de solução de EDTA a 10%, 2 gotas de solução de fenoftaleína, neutralizou-se com a solução de NH_4OH (1 + 1) e acrescentou-se 1 ml de solução de DDC-Na a 1%.

Daqui para frente procedeu-se conforme os itens c, d, e e f do preparo da curva padrão. Os cálculos foram efetuados, relacionando-se as absorvâncias com a concentração de cobre de soluções padrões, de acôrdo com a curva padrão já obtida.

Os ensaios foram feitos com recuperação e os resultados encontram-se no Quadro 3.

Determinação do cobre solúvel em diversas soluções

Transferiram-se 10 ml dos extratos para os solos A e B e 25 ml para os C, D e E em funís de separação de 60 ml.

Adicionaram-se 15 ml de solução de EDTA a 1% para os solos A e B e 5 ml de solução de EDTA a 5% para os solos C, E e E; 2 gotas de solução de fenolftaleína, neutralizou-se com solução de NH_4OH (1 + 1) e acrescentou-se 1 ml de solução de DDC - Na a 1%.

Segue conforme c, d e f do preparo da curva padrão.

Os cálculos foram efetuados relacionando-se as absorvâncias com a concentração de cobre de soluções padrões, de acôrdo com a curva padrão já obtida.

Para as extrações com ácido acético, os resultados obtidos foram comparados com uma curva padrão preparada em presença de 25 ml de HAc 0,101 N.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quadro 1 - Relação entre a absorvância e a concentração de cobre de soluções padrões. Leituras no espectrofotômetro Beckman, modelo B, a 435 milimicrons, contra prova em branco.

Microgramas de cobre	Absorvância
0,0	0,00
1,0	0,04
2,0	0,08
5,0	0,19
7,0	0,28
10,0	0,39
15,0	0,60

Os dados obtidos esclarecem que o método é relativamente sensível e a relação entre a absorbância e a concentração de cobre é linear, dentro dos limites estudados.

Quadro 2 - Relação entre absorbância e concentração de cobre de soluções padrões. Leituras no espectrofotômetro Beckman, modelo B, a 435 milimicrons contra prova em branco, comparando-se as 2 extrações

Microgramas de Cu	1ª extração Absorbância	2ª extração Absorbância
0,0	0,00	0,00
1,0	0,04	0,00
2,0	0,08	0,00
5,0	0,19	0,00
7,0	0,28	0,01
10,0	0,39	0,01
15,0	0,60	0,00

Pelo exame dos resultados apresentados no Quadro 2 pode-se concluir que apenas uma extração com 5,0 ml do solvente foi suficiente para retirar todo DDC-Cu do meio.

Quadro 3 - Resultados da determinação do cobre total em solos, com ensaio de recuperação realizado no mesmo extrato

So- los	ml do extrato	Microgramas de cobre adicionados	Absorbância A	Microgramas de cobre determinados	ppm
A	10,0	0	0,20	5,1	51
A	10,0	5	0,41	10,4	
B	5,0	0	0,25	6,3	126
B	5,0	5	0,46	11,7	
C	10,0	0	0,11	2,9	29
C	10,0	5	0,32	8,1	
D	10,0	0	0,09	2,3	23
D	10,0	5	0,29	7,4	
E	10,0	0	0,15	3,8	38
E	10,0	5	0,39	9,6	

Os dados do Quadro 3 revelam os teores de cobre total para os cinco tipos de solos escolhidos para o presente trabalho.

O solo B (latossólico roxo 2) apresentou elevado teor de cobre. O ensaio de recuperação evidenciou uma exatidão satisfatória do presente método, na determinação do cobre total em solos.

QUADRO 4 - Teor de cobre solúvel do solo, em ppm. Extração executada na proporção de 5 g de solo para 50 ml de solução de HCl 0,05 N

Solos	T e m p o d e A g i t a ç ã o		
	10 min.	15 min.	30 min.
	ppm	ppm	ppm
A	2,8	2,6	3,3
B	6,0	6,0	7,3
C	0,8	0,7	1,1
D	0,3	0,4	0,6
E	1,1	1,0	1,7

Observando-se os resultados do Quadro 4 e Figura 1, nota-se que praticamente não houve variação nas quantidades de cobre extraídas nos tempos de 10 e 15 minutos.

Verificou-se que para os solos C e D, o teor aos 30 minutos foi pouco superior aos encontrados nos demais tempos de extração. Já para os solos A e E foi um pouco mais acentuada essa diferença, tornando-se mais evidente para o solo B.

QUADRO 5 - Teor de cobre solúvel do solo, em ppm. Extração executada na proporção de 2,5 g de solo para 50 ml de solução de HCl 0,05 N

Solos	Tempo de Agitação		
	10 min.	20 min.	30 min.
	ppm	ppm	ppm
A	3,6	4,0	4,6
B	8,2	8,6	10,2
C	1,0	1,0	1,2
D	0,8	0,8	0,8
E	1,4	1,6	1,6

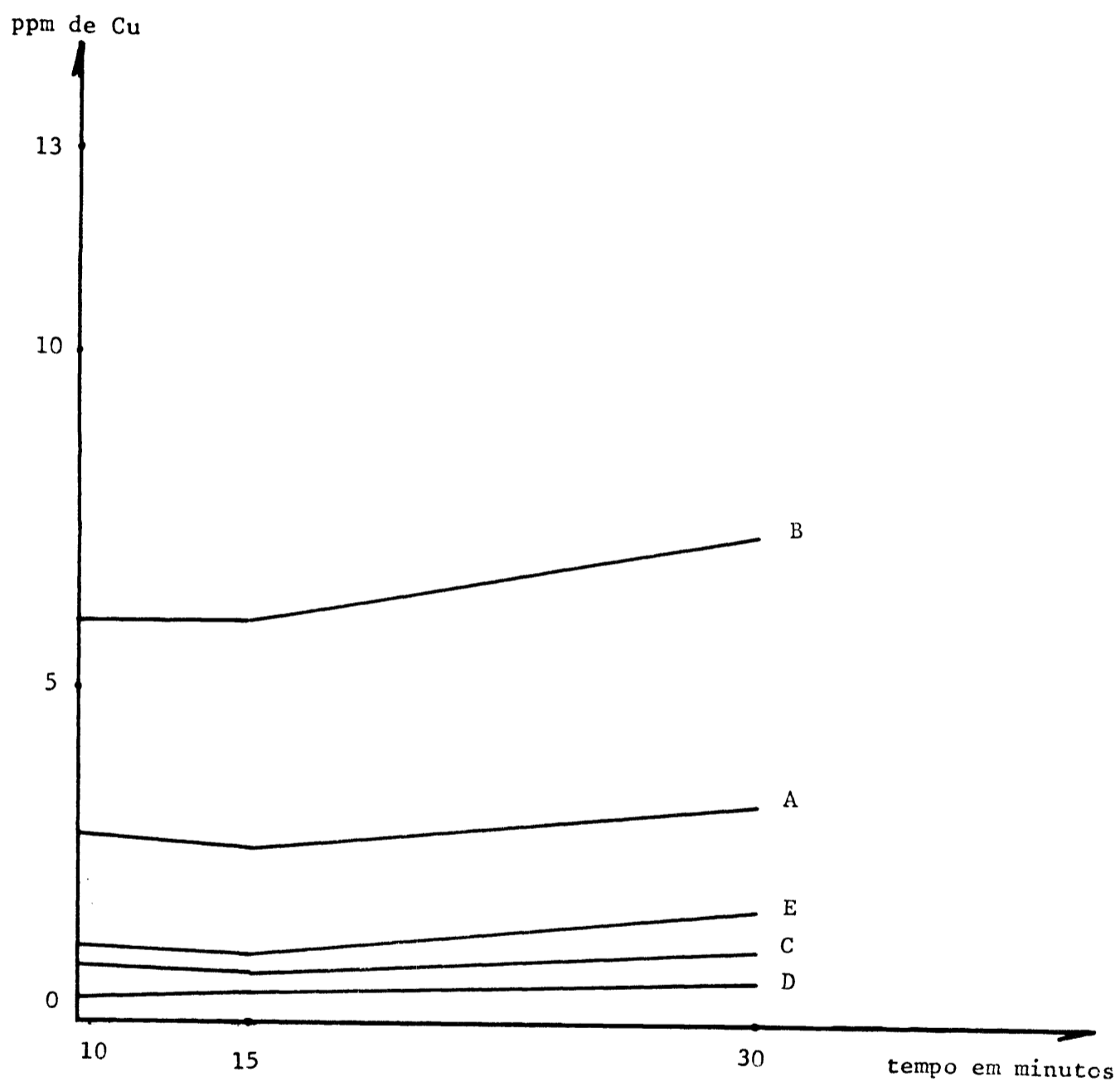
Através do Quadro 5 e Figura 2, pode-se verificar que para os solos A e B os teores encontrados foram aumentando com o tempo de extração, sendo a diferença, entre 10 e 15 minutos, pequena, tornando-se mais evidente entre 15 e 30 minutos de extração.

Verifica-se também que os solos C, D e E praticamente apresentaram os mesmos teores de cobre para os diferentes tempos.

QUADRO 6 - Teor de cobre solúvel do solo, em ppm. Extração executada na proporção de 5 g de solo para 50 ml de solução de HCl 0,10 N.

Solos	Tempo de Agitação		
	10 min.	15 min.	30 min.
	ppm	ppm	ppm
A	3,7	3,7	5,3
B	9,0	9,3	12,1
C	0,9	1,0	1,6
D	0,5	0,6	0,7
E	1,4	1,5	2,0

FIGURA 1 - Variação do teor de cobre solúvel de 5 solos, A, B, C, D e E, em função do tempo de extração, 10, 15 e 30 minutos. Extração executada na proporção de 5,0 g de solo para 50 ml de solução de HCl 0,050 N.



Analisando-se o Quadro 6 e Figura 3, verifica-se que para todos os solos, os teores encontrados com 10 e 15 minutos de extração, são praticamente os mesmos. Para os solos A e B, com o aumento do tempo de extração de 15 para 30 minutos, o teor aumenta de forma marcante. Para os solos C e E, a tendência foi semelhante, porém, de forma pouco mais acentuada.

Para o solo D, praticamente não foi observada variação para os diferentes tempos de extração.

QUADRO 7 - Teor de cobre solúvel do solo, em ppm. Extração executada na proporção de 2,5 g de solo para 50 ml de solução de HCl 0,10 N.

Solos	T e m p o d e A g i t a ç ã o		
	10 min	15 min	30 min
	ppm	ppm	ppm
A	6,0	5,6	6,0
B	12,0	12,0	14,6
C	1,4	1,4	1,6
D	1,0	1,0	1,2
E	2,1	2,0	2,4

Os resultados do Quadro 7 e Figura 4 evidenciam que para os solos C, D e E, os teores obtidos são praticamente os mesmos para os diferentes tempos de extração. Para o solo B, ocorreu um aumento considerável no teor de cobre apenas de 15 para 30 minutos de extração.

QUADRO 8 - Teor de cobre solúvel do solo, em ppm. Extração executada na proporção de 5 g de solo para 50 ml de solução de EDTA dissódico a 1%.

Solos	T e m p o d e A g i t a ç ã o		
	10 min.	15 min.	30 min.
	ppm	ppm	ppm
A	5,6	5,8	6,0
B	13,8	13,8	15,0
C	0,8	0,8	1,4
D	0,8	0,8	1,0
E	1,7	1,8	1,9

FIGURA 2 - Variação do teor de cobre solúvel de 5 solos, A, B, C, D e E, em função do tempo de extração, 10, 15 e 30 minutos. Extração executada na proporção de 2,5 g de solo para 50 ml de solução de HCl 0,050 N.

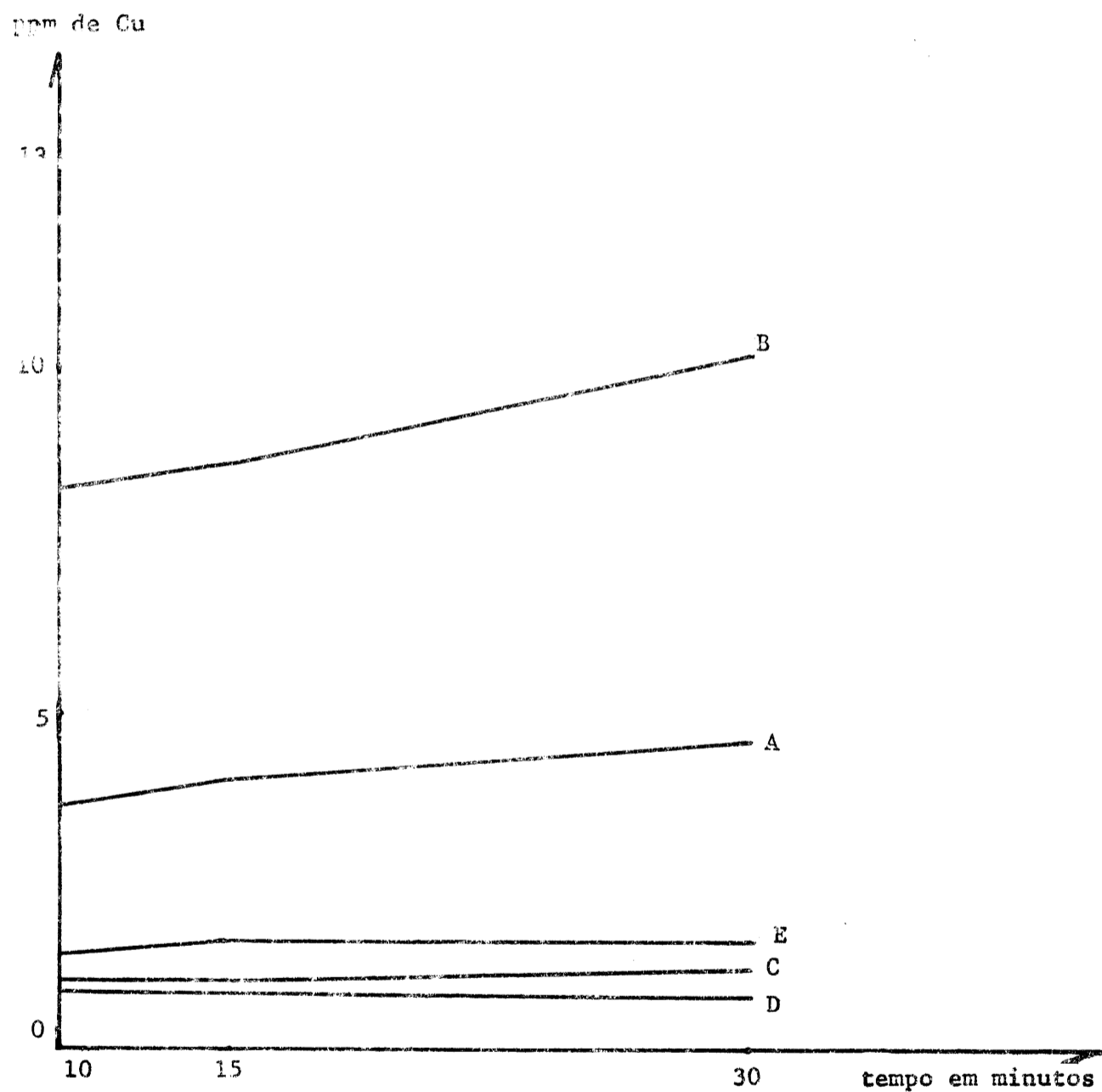


FIGURA 3 - Variação do teor de cobre solúvel de 5 solos, A, B, C, D e E, em função do tempo de extração, 10, 15 e 30 minutos. Extração executada na proporção de 5,0 g de solo para 50 ml de solução de HCl 0,100 N.

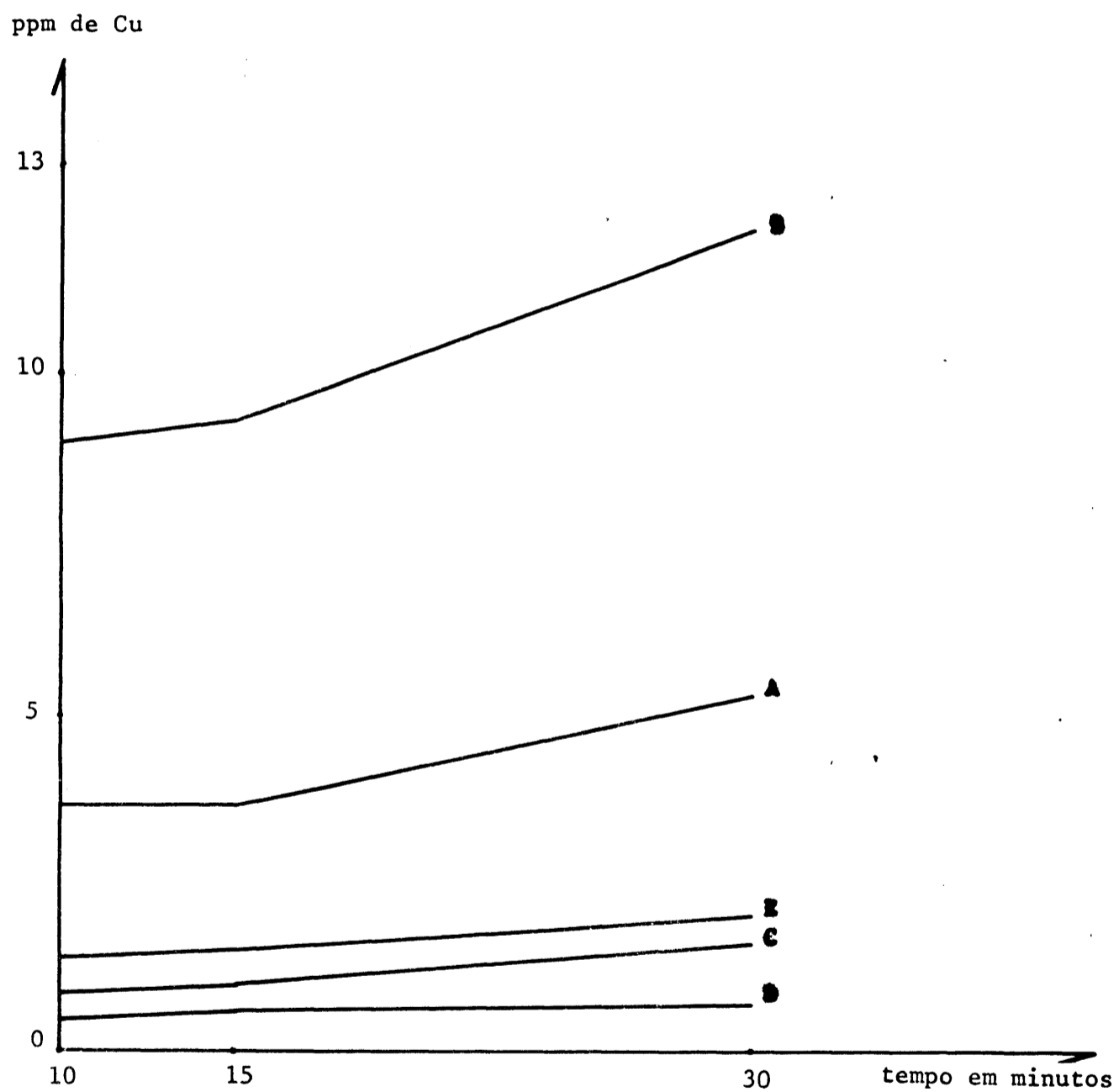
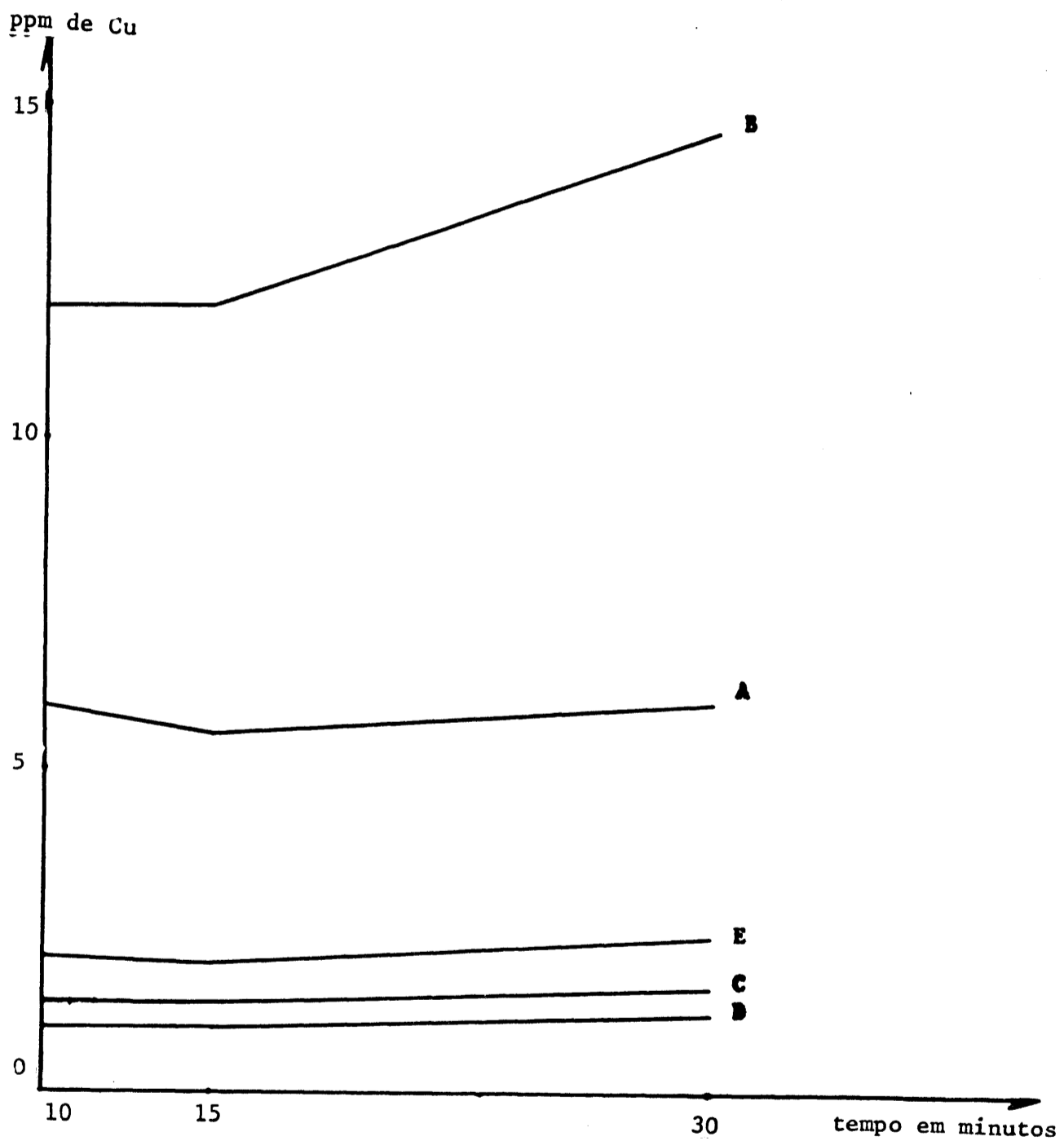


FIGURA 4 - Variação do teor de cobre solúvel de 5 solos, A, B, C, D e E, em função do tempo de extração, 10, 15 e 30 minutos. Extração executada na proporção de 2,5 g de solo para 50 ml de solução de HCl 0,100 N.



Analisando os dados expostos no Quadro 8 e Figura 5, verifica-se que para os solos D e E, os teores de cobre encontrados praticamente não variaram para os diferentes tempos de extração. O solo C acusou um ligeiro acréscimo entre os tempos de 15 e 30 minutos de extração, enquanto que para o solo A este aumento foi mais acentuado de 10 para 15 minutos.

Para o solo B uma variação considerável foi observada apenas de 15 para 30 minutos de extração.

QUADRO 9 - Teor de cobre solúvel do solo, em ppm. Extração executada na proporção de 5 g de solo para 50 ml de solução de CH_3COOH 0,10 N

Solos	Tempo de Agitação		
	10 min.	15 min.	30 min.
	ppm	ppm	ppm
A	0,0	0,0	0,0
B	0,5	0,0	0,0
C	0,1	0,1	0,2
D	0,0	0,1	0,1
E	0,1	0,1	0,1

Pelos resultados apresentados no Quadro 9 e Figura 6, verifica-se que os diferentes solos, quando submetidos a este último tratamento, comportaram-se de forma idêntica, sendo que para os diferentes tempos de extração os teores de cobre encontrados, de modo geral, foram desprezíveis.

Efetuada-se agora uma análise conjunta dos diferentes tratamentos, pode-se dizer que os teores mais elevados foram apresentados através de extração com solução de EDTA dissolvido a 1% e os menores teores foram aqueles obtidos com solução de CH_3COOH 0,10 N.

Pode-se observar que o HCl 0,10 N conseguiu extrair mais cobre que o HCl 0,05 N.

FIGURA 5 - Variação do teor de cobre solúvel de 5 solos, A, B, C, D e E, em função do tempo de extração, 10, 15 e 30 minutos. Extração executada na proporção de 5,0 g de solo para 50 ml de solução de EDTA dissódico a 1%.

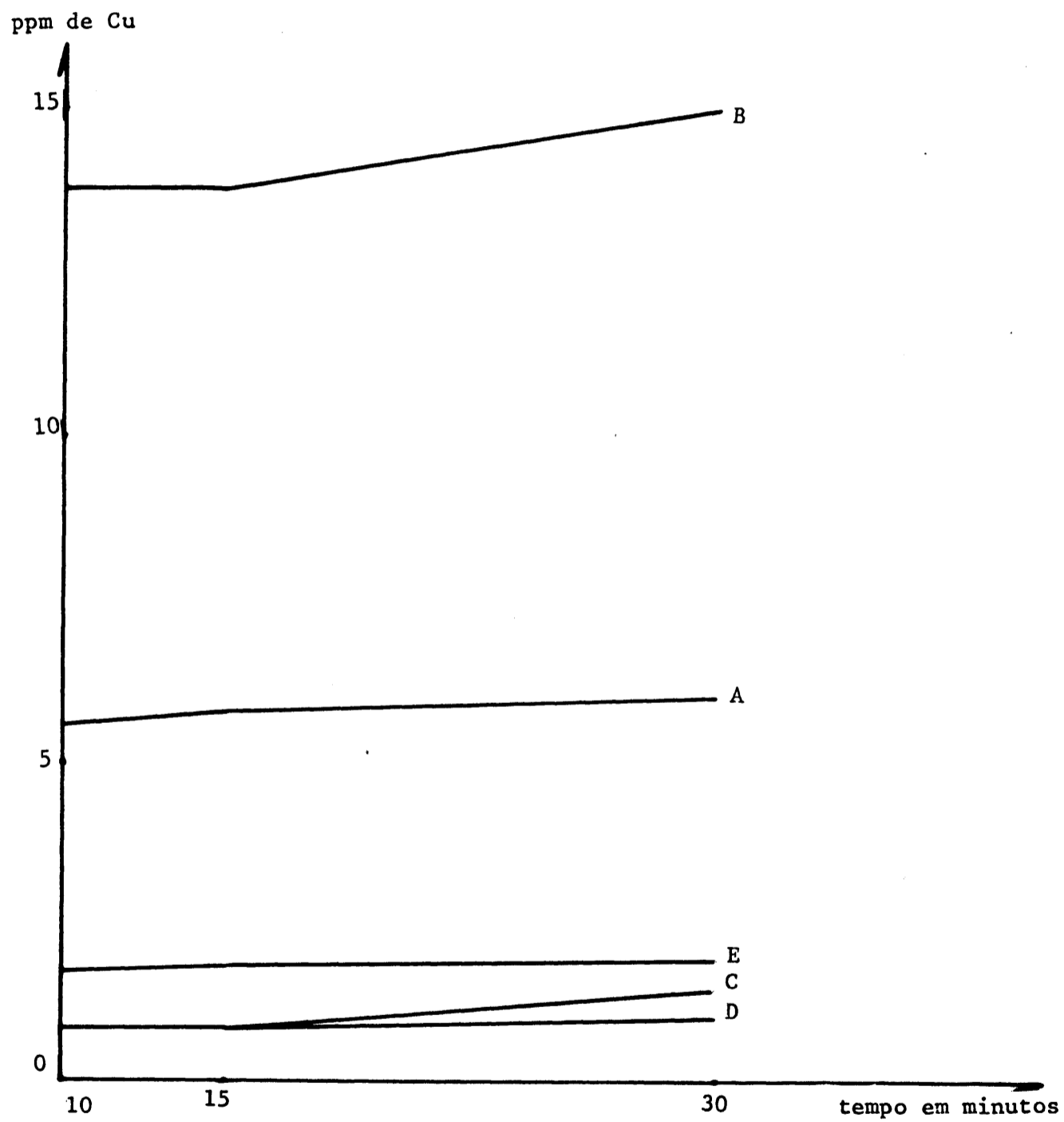
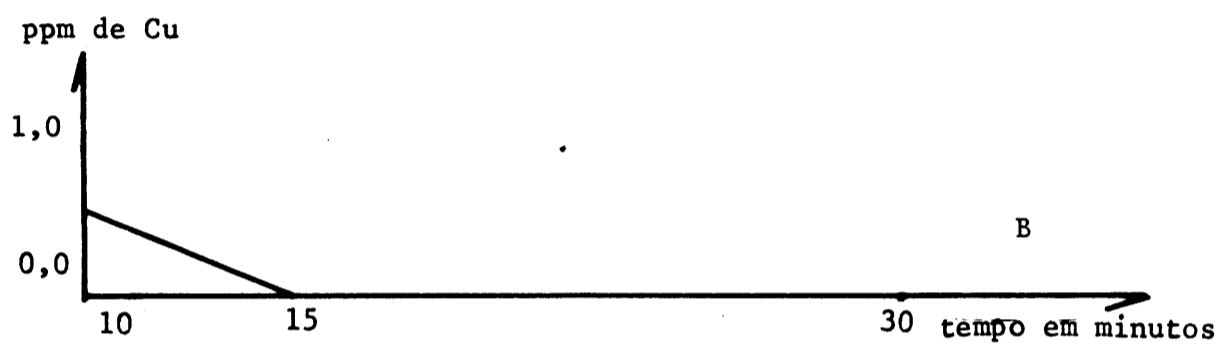
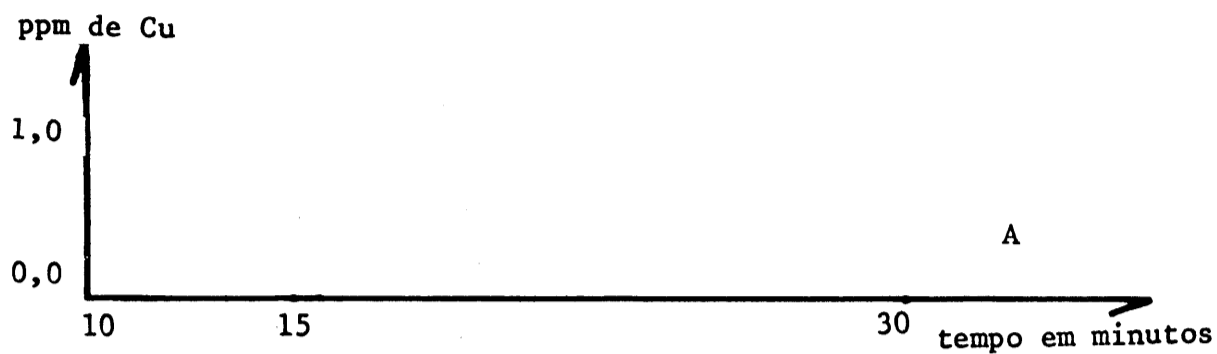


FIGURA 6 - Variação do teor de cobre solúvel de 5 solos, A, B, C, D e E, em função do tempo de extração, 10, 15 e 30 minutos. Extração executada na proporção de 5,0 g de solo para 50 ml de solução de CH_3COOH 0,101 N.



Porém, quando as extrações se processavam na proporção de 5 g de solo para 50 ml de solução, os teores encontrados geralmente eram inferiores àqueles obtidos com extrações de 2,5 g de solo para 50 ml de solução.

Os solos A e B (latossólicos), que em todos tratamentos forneceram os maiores teores, evidenciam de modo geral, nítida tendência de acréscimo do teor de cobre com o tempo de extração.

Quanto ao comportamento com relação aos diversos tipos de extração, os solos A e B, do mesmo modo que os solos C, D e E, apresentaram tendências similares.

CONCLUSÕES

Os dados obtidos permitem concluir que:

a) os métodos e técnicas de determinação colorimétrica do teor de cobre total e do solúvel, em diversas soluções, são relativamente simples, rápidos e oferecem precisão satisfatória;

b) as quantidades de cobre extraído variam com a técnica utilizada na extração, indicando que as formas de ocorrência do cobre nos solos estudados são complexas;

c) os solos A e B (latossólicos), em todos os tratamentos, forneceram teores de cobre mais elevados e apresentaram as mesmas tendências.

SUMMARY

Copper in soils, both total and soluble in several extracting solutions, was determined by the sodium diethyldithiocarbamate colorimetric method.

For the determination of total copper, 250 mg samples of 5 different soils from the state of São Paulo, were attacked with HClO_4 , HF and HNO_3 mixture. The amounts of total copper found varied from 23 to 126 ppm.

The soluble copper was extracted by shaking the soils with 0,05 and 0,10 N HCl, 1% disodium EDTA, and 0,10 N CH_3COOH solutions.

For the extraction with HCl solutions, 2.5 and 5.0 g of soil were shaken with 50 ml of HCl solutions for 10, 15 and 30 minutes. The amounts of copper found were from 0.5 to 14.6 ppm for the 0.10N HCl and from 0.3 to 10.2 ppm for the 0.05 N HCl solutions.

The extractions with the disodium EDTA and CH₃COOH solutions, were made by shaking 5.0 g of soil with 50 ml of extracting solution for 10, 15 and 30 minutes. The amounts of soluble copper were from 0.8 to 15.0 ppm for the disodium EDTA solution, and from 0.0 to 0.5 ppm for the CH₃COOH solution.

LITERATURA CITADA

- CHENG, K.L. & R.H. BRAY, 1953. Two specific methods of determining copper in soil and in plant material. *Anal. Chem.*, 25(4): 655-659.
- CATANI, R.A., A.O. JACINTHO & A. PIZZINATTO, 1967. A determinação do teor total de diversos nutrientes e de outros elementos do solo. Em fase final de execução.
- HODGSON, J.F., 1963. Chemistry of the micro nutrients elements in soil. In: *Advances in Agronomy*. Norman, A.G., ed. Academic Press Inc., 15: 119-159.
- JACINTHO, A.O., 1967. A determinação do cobre pelo método colorimétrico do dietilditiocarbamato de sódio. Tese de doutoramento apresentada à E.S.A. "Luiz de Queiroz". 82 pp (mimeografadas).
- JACKSON, M.L., 1958. *Soil Chemical Analysis*. Prentice Hall Inc. Englewood Cliffs. N.J. 498 pp.
- REUTER, W. & C.K. LABANAUSKAS, 1966. Copper. Em: "Diagnostic Criteria for Plants and Soils". Editado por H.D. Chapman. University of California. Division of Agriculture Sciences. pp. 157-172.

