

DETERMINAÇÃO DE COBRE EM SOLOS, FUNGICIDAS E MATERIAL VEGETAL*

Walter Brune
José Carlos Gomes
Antônio Carlos Ribeiro
José Mário Braga**

1. INTRODUÇÃO

O interesse pelo conhecimento do teor em cobre em solos e organismos baseia-se na sua importância como micronutriente. De outro lado, a toxidez desse elemento torna indispensável o controle de seu teor em alimentos processados, tais como conservas e vegetais tratados com fungicidas, que contêm cobre como princípio ativo.

A conveniência de se conhecer e de se controlar sistematicamente o teor de cobre em amostras de natureza variada, fez com que se adaptasse neste trabalho uma técnica de rotina, de rápida informação, econômica, sensível e específica.

2. REVISÃO DE LITERATURA

Os métodos propostos para avaliação de cobre, que são muitos numerosos, podem ser classificados em (a) espectrométricos (5), especialmente apropriados para análise de cobre em sua forma metálica, e (b) químicos, que requerem solubilização da amostra e seu tratamento subsequente com reagente apropriado.

Os métodos chamados 'químicos' compreendem os gravimétricos, volumétricos, eletrolíticos, polarográficos, fotométricos no sentido amplo, e mais alguns de classificação esparsa. DONIZEL (5) fez um levantamento exaustivo dos métodos em uso. Como é de se esperar, em vista dos métodos sem conta, foi também preconizado copioso número de reagentes. Na sua grande maioria, estes reagentes têm caráter complexador e quelator. Entre os mais aceitos encontram-se ditizona (9), carbamato em forma de vários derivados (5, 11), salicilaldoxima (4, 8), fenantrolinas (3, 10, 11), piridina-tiocianato (8, 11) e tetramina (11). Existem excelentes comparações para os numerosos reagentes orgânicos e sobre sua especificidade na avaliação de

* Aceito para publicação em 9-11-1973.

** Respectivamente, Prof. Titular, Estudante de Química, Auxiliar de Ensino e Prof. Adjunto da U.F.V.

Os autores agradecem ao PIPAEMG, pelo financiamento na aquisição de um fotômetro e um microanalisador, que possibilitaram o desenvolvimento do presente trabalho.

cobre (p. ex. 7,8).

Em grande parte, os reagentes citados rendem precipitados com cobre, que em concentração baixa se apresentam como suspensões coloidais. No entanto, estes precipitados são solúveis em alguns solventes pouco miscíveis com água, o que permite avaliar sua concentração no solvente não aquoso. Tetracloreto de carbono é certamente um solvente recomendável para este fim, pois sua imiscibilidade com água, seu poder solvante, sua baixa pressão de vapor em temperatura de laboratório e seu preço baixo o predestinam como solvente de escolha. Preferindo-se este solvente para a fase orgânica, torna-se sugestiva a queilação do íon cúprico com dietilditiocarbamato (1). A sensibilidade do complexo cúprico em tetracloreto fica patente pela extinção molar no valor de $1,3 \cdot 10^4$ a 436 nm (2). No entanto, o complexador em apreço reage por queilação, praticamente com qualquer cátion, e vários trabalhos se dedicam à eliminação de interferências para avaliar cobre, segundo LUNDBLAD *et alii*, citado por CHENG e BRAY (3).

SANDELL (9) discute a aplicação de dietilditiocarbamato e preconiza marchas de avaliação de cobre em decorrência da composição da amostra.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

3.1.1. Amostras de Solo

As amostras de solo foram oferecidas pelo Laboratório de Solos, Departamento de Fitotecnia, U.F.V. e provinham do Triângulo Mineiro. Neste trabalho faremos referência apenas a uma localização vaga, indicando o perfil com o objetivo de ilustração. Outros dados sobre esses solos serão dados e discutidos com maiores informações noutro contexto.

3.1.2. Amostras de Fungicidas

As amostras de fungicidas comerciais registradas no quadro 3 continham cobre como princípio ativo. Elas foram oferecidas pelo Departamento de Microbiologia, U.F.V., e vinham especificadas quanto ao seu teor mínimo de cobre.

3.1.3. Amostras de Plantas

Para a aplicação da técnica do presente trabalho nos foram oferecidas amostras de feijão, pelo Departamento de Fitotecnia, U.F.V. Todas as amostras eram de um só cultivar, mas de várias partes da planta e em diferentes estados de desenvolvimento e épocas.

A escolha de dietilditiocarbamato como reagente e tetracloreto de carbono como solvente orgânico, foi feita em face de várias circunstâncias ou elementos como: aparelhagem e reagentes disponíveis, sensibilidade da resposta analítica, velocidade de condução da análise, facilidade de adaptação para análises em série, pequeno erro experimental, tipos e tamanhos das amostras.

3.2. Reagentes

3.2.1. Solução-reagente

Solução aquosa de dietilditiocarbamato de sódio a 1% (3). Esta solução foi conservada em frasco plástico, protegida contra contaminações do ambiente. Sua estabilidade, graças à proteção, torna-se indefinida.

3.2.2. Solução Complexadora

Seguindo as instruções da literatura (3) dissolveu-se citrato de amônia (20 g) e EDTA, sal dissódico (5 g), em solução d'água destilada de 100 ml. Esta solução, também conservada em frasco plástico e protegida, foi estabilizada com clorofórmio.

3.2.3. Extrator Tetracloreto de Carbono p.a.

Em recuperações, o solvente foi destilado e tratado com sulfato de sódio anidro.

3.2.4. Soluções-modelo de Cations

Foi preparada uma solução de sulfato de cobre, que serviu como padrão para comparação, conforme ensaios desenvolvidos mais à frente. Sua concentração era de 10 ppm em cobre. A composição e concentração de soluções de outros cations também será dada e discutida mais à frente.

3.3. Métodos

3.3.1. Medição com Solução-padrão de Cobre

Dessa solução, foram usados volumes desde 0,5 ml até 5,0 ml e adicionados, a cada um, 10 ml da solução complexadora. Em seguida, o pH foi ajustado para valor entre 7 a 10, em potenciómetro, com HCl ou NH₄OH. A seguir, foi adicionada a solução-reagente (1 ml) e procedida a extração com porções de tetracloreto de carbono em quantidades convenientes, conforme a execução de macro (5 a 10 ml) ou microanálise (0,2 ml). As extrações foram repetidas até exaustão, requerendo, em geral, 3 ou 4 repetições. A quantidade total de tetracloreto foi medida, ora por pesagem (macroanálise), ora por registro dos volumes (microanálise), e lida a extinção em comprimento de onda definido.

3.3.2. Extratos de Solos

A extração seguiu as normas em uso no Laboratório de Solos do Departamento de Fitotecnia, U.F.V. Ela consistia do contato da amostra de solo, TFSA, com HCl 0,1 N (1 + 10), agitação mecânica (30 minutos) em temperatura reinante e filtração (papel Whatman nº 44). Parte-alíquota do filtrado foi usada diretamente para a determinação.

3.3.3. Extratos de Fungicidas

Conforme a concentração prevista em cobre foi escolhida a quantidade condizente de amostra e suspensa em quantidade co-

nhecida de HCl 0,1N, de modo a formar solução com teor próximo de 30 ppm de cobre.

3.3.4. Extratos de Material Vegetal

O material seco e moído (6 g) foi calcinado a 550°C, durante o tempo necessário para destruir a matéria orgânica, geralmente exigindo 4 a 6 horas. As cinzas foram retomadas em HCl 5 N, completando-se o seu volume para 50 ml. A alíquota do extrato usada para microanálise foi de 0,40 ml.

3.3.5. Medição da Extinção

Os espectros e as densidades óticas em macroanálise foram registrados em espectrofotômetro Zeiss, Modelo PMQ II, em cubas de espessura conforme indicado cada vez na apresentação dos resultados.

A extinção dos ensaios microanalíticos foi avaliada em microanalisador Eppendorf. A cuba, neste caso, foi de espessura de 1 cm, e o filtro, de 436 nm, do fotômetro Zeiss PL 4.

3.3.6. Medições Macroanalíticas

Essas medições foram aplicadas em soluções-padrão de cobre, extratos de fungicidas e de solos. Definido volume da solução-padrão ou fração-alíquota dos extratos foi colocado em funil separador, adicionando-se solução complexadora (10 ml). O valor pH do conteúdo do funil separador foi acertado para 7 a 10, adicionada a solução-reagente (1 ml), e o balão agitado fortemente (dois minutos). O complexo de cobre foi extraído exaustivamente com CC14. O extrato orgânico foi medido fotometricamente.

3.3.7. Medições Microanalíticas

Essas medições foram aplicadas em soluções-padrão de cobre, soluções de outros catíons e extratos vegetais. Para as análises, foram colocados definidos volumes das soluções e dos extratos em microfrasco de matéria plástica, próprio do microanalisador. O volume dos extratos era invariavelmente de 0,100 ml. Em seguida, foram adicionados 0,5 ml da solução complexadora, conferido o valor pH (7 a 10) em ensaio paralelo, e acrescentada a solução reagente (0,1 ml). Depois da homogeneização do conteúdo, foram feitas três extrações com CC14. O extrato, em seguida, foi decantado e medido no fotômetro.

4. RESULTADOS E CONCLUSÕES

4.1. Espectro do Dietilditiocarbamato de Cobre

Com o extrato de CC14 foi confeccionado o espectro conforme registrado na figura 1.

CHENG e BRAY (3) preferem valer-se, para as medições do teor em cobre, do comprimento de 500 nm, apesar de uma extinção bem maior em 440 nm, alegando que a extinção em 440 nm não obedece mais à lei de Lambert-Beer em concentrações superiores a $30 \cdot 10^{-6}$ g Cu/15 ml de CC14. Em material que interessava mais

de perto aos propósitos do trabalho, esta concentração não foi atingida. A relação das extinções E_{440}/E_{500} é de 3,4. Outra referência (1) recomenda medições em 400 nm, comprimento este de extinção sensivelmente menor que o de 440 nm, conforme informação pelo espectro de absorção do complexo (figura 1).

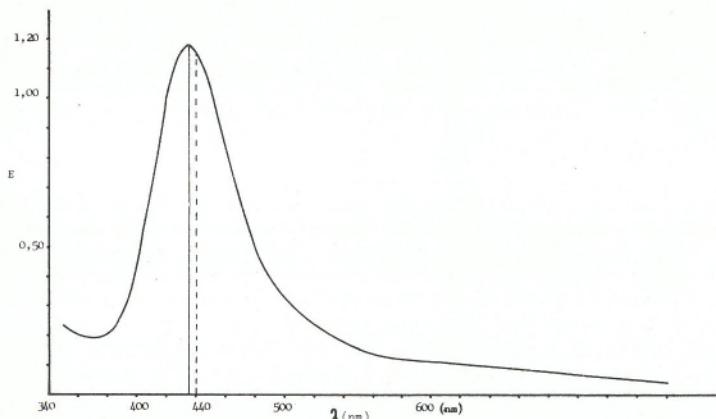


FIGURA 1 - Espectro de absorção do complexo cobre-dietilditiocarbamato na fase CCl_4 .

4.2. Interferências

A fim de decidir qual o comprimento de onda mais interessante para as medições, foi, como preliminar, conduzido um estudo quantitativo das interferências de vários cátions. O quadro 1 informa sobre as extinções observadas.

QUADRO 1 - Densidade ótica do produto da reação de cátions com dietilditiocarbamato

Cátion	Concentração (ppm)	$10^{-6} \text{g (2 ml)}^{-1}$	$E_{440}^{5 \text{ cm}}$	$E_{500}^{5 \text{ cm}}$
Co^{++}	5.900	11.800	0,10	0,05
Mg^{++}	2.400	4.800	0,10	0,07
Mn^{++}	5.500	11.000	0,15	0,10
Cd^{++}	11.200	22.400	0,05	0,02
Ca^{++}	4.000	8.000	0,05	0,02
Fe^{++}	5.600	11.200	0,07	0,05
Fe^{+++}	5.600	11.200	0,12	0,07
Ni^{++}	5.850	11.700	0,10	0,05
Zn^{++}	6.500	13.000	0,07	0,05
Cr^{+++}	520	1.040	0,25	0,10
Al^{+++}	2.700	5.400	0,10	0,02
Cu^{++}	10	20	1,15	0,34
* Bi^{+++}	2.090	4.180	3,90	0,05

* $5 \cdot E^{1 \text{ cm}}$

Os dados deste quadro indicam que, em todos os testes conduzidos, a extinção em 440 nm é superior à de 500 nm, sendo, dentro de uma ordem de grandeza, em torno de duas vezes maior. Ainda, bismuto é o elemento que mais interfere; porém, em comparação com cobre, a sua extinção é 63 vezes inferior no comprimento 440 nm e 1420 vezes menor no comprimento 500 nm. Diante dessas informações e do fato que o elemento bismuto não representava 'concorrente' analítico no material de interesse deste trabalho, fizeram-se as medições em 440 nm (macroanálises).

4.3. Curvas de Calibração

4.3.1. Calibração em Macroanálises

Percebeu-se, de início, que o erro experimental em macroanálises, usando-se volumes definidos de CCl_4 , como é recomendado usualmente pela literatura (p. ex. 1,3), é bem elevado, sobretudo quando se trabalha com volumes somados. Consegiu-se uma melhora substancial pela pesagem do extrato. Desse modo, a densidade ótica do extrato observada referente à quantidade de cobre contida na amostra é a da figura 2, sendo o coeficiente de variação 5,7%.

A quantidade mínima avaliada foi de $5 \cdot 10^{-6}$ g de cobre, ou seja 80 nmoles, contidos em 30 g de CCl_4 .

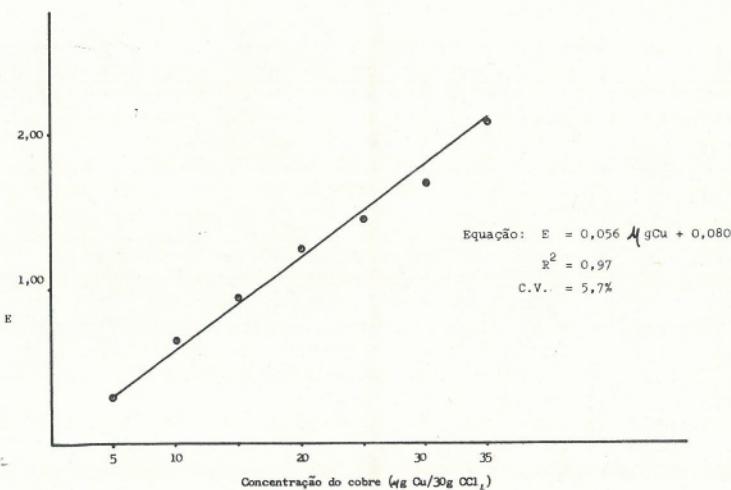


FIGURA 2 - Curva padrão do complexo cobre-dietilditiocarbamato na fase CCl_4 , $\lambda = 440$ nm. Espectrofotômetro Carl Zeiss, PMQ II, cuba de 5 cm.

4.3.2. Calibração em Microanálises

Esse ensaio teve seu fundamento técnico no uso do microanalisador e do fotômetro Zeiss, para o qual se dispõe de filtro de 436 nm, bem próximo, portanto, do valor 440 nm, e que se

julgava ser o mais recomendado para a medição da extinção do complexo de cobre em apreço. O fotômetro é provido de uma escala para leitura ajustável, de tal modo que permite, dentro de largos limites de densidade, diminuir substancialmente o erro experimental da leitura. A curva padrão foi construída pela análise de soluções de sulfato de cobre com as características: concentração da solução aquosa: 10 ppm; volumes da solução aquosa: 0,050 até 0,500 ml; volume total de CCl_4 , proveniente de 3 a 4 extrações: 0,600 ou 0,800 ml; quantidade de cobre analisada: $0,5 \cdot 10^{-6}$ até $5,0 \cdot 10^{-6}$ g.

O coeficiente de variação obtido foi de 3,5%. Percebe-se que o erro ficou diminuído para dois terços do obtido por macroanálises.

4.4. Sensibilidade da Reação

Para a determinação do cobre, parte-se de soluções aquosas. O complexo formado, finalmente contido em CCl_4 , permite, em princípio, determinações em soluções extremamente diluídas em cobre. Basta que a concentração do complexo no CCl_4 não seja indevidamente baixa. Realmente, soluções extremamente diluídas na fase aquosa requerem, para uma extração eficiente, maior quantidade de CCl_4 , em forma de maior número de extrações.

4.4.1. Concentração de Cobre na Fase Aquosa

Para as macroanálises foram usadas soluções nas concentrações de 1, 2, 3 ... 10 ppm de cobre, sendo tomado para análise o volume constante de 5 ml de cada solução. O resultado permitiu estipular um limite de diluição que equivale a uma concentração em cobre de $9,5 \cdot 10^{-5}$ M (6 ppm de cobre).

Nas microanálises, de modo similar, pôde-se determinar o limite de diluição de 1 ppm de cobre.

4.4.2. Concentração do Complexo na Fase Orgânica

Restringindo-se ao mesmo erro experimental observado antes (5,7 %), foi diminuída gradativamente a concentração do complexo de cobre no CCl_4 e aumentada a espessura da cuba. Os dados indicaram os seguintes limites:

quantidade de cobre no CCl_4 : $2,4 \cdot 10^{-5}$ moles ($1,5 \cdot 10^{-3}$ g);
quantidade mínima de CCl_4 para a extração: 25 g;
espessura da cuba: 2 cm.

4.5. Análises de Solos

Os resultados obtidos constam no quadro 2.

Percebem-se marcantes diferenças entre procedências e entre horizontes. Os dados pormenorizados serão discutidos em outra publicação.

QUADRO 2 - Teor de cobre em solos do Triângulo Mineiro

Ituiutaba	A 1	0,8
	B 1	traços
	B 21	1,0
	B 22	0,3
Capinópolis	B 1	1,0
	B 21	2,7
Araxá	A 1	traços
	A 3	2,8
	B 1	3,0
	B 21	1,0
	B 22	1,0
Campo Florido	A 1	4,0
	B 1	6,0
	B 21	5,5
	B 22	4,2
Perdizes	A 1	2,0
	A 3	traços
	B 21	0,7
	B 22	1,5

4.6. Análises de Fungicidas

A comparação dos valores medidos em forma de microanálise com os fornecidos juntos à etiqueta permitiu construir o quadro 3.

QUADRO 3 - Teor de cobre em alguns fungicidas

Fungicida	Teor de cobre (%)	
	Esperado	Encontrado
Kocide 101	54	51,3 ± 0,75
Cupravit Verde	50	50,5 ± 3,10
Cobre Sandoz	50	49,8 ± 1,16
Vitigran Azul	35	31,4 ± 1,00
Cupravit Azul	35	36,8 ± 0,58
Nordox	50	49,5 ± 1,90

Conclui-se dos resultados desse quadro que os valores achados coincidiram com os esperados, dentro da margem de erro de 1%.

4.7. Análises de Plantas

Estas se referem a um só cultivar de feijão, do qual foram feitas análises de várias partes da planta e em etapas diferentes do ciclo vegetativo.

Foram feitas 173 análises, tendo-se encontrado 2,8 ppm como valor mínimo, 23,5 ppm como valor máximo e uma diferença média de 0,86 ppm entre 79 pares de repetições.

5. DISCUSSÃO

5.1. Conveniência da Determinação com Dietilditiocarbamato

Há um método que se destaca por sua precisão: o da absorção atômica. Além disso, esse método não conta com a interferência de outros íons, é impressionantemente rápido e não requer a observação de valores pH, nem de muitas manipulações que exigem destreza especial do operador e das quais depende a fidelidade da resposta analítica. Sendo que neste trabalho, na medição do teor de cobre, se visava condições de análise de rotina, de rapidez e de especificidade, a avaliação pela absorção atômica parecia ser promissora. Em ensaios preliminares, conduziram-se análises pela absorção atômica e obteve-se um erro experimental de 3,8% na concentração de 5 ppm, a menor concentração aplicada, pois medições em concentrações menores não eram viáveis para o limite de detecção do aparelho (PERKIN-ELMER 290 - B).

A técnica de avaliar cobre, conforme adaptada para o presente caso, é mais trabalhosa, porém requer, quando conduzida em microescala, quantidades de reagentes e amostras bem pequenas. Sua sensibilidade pode ser caracterizada pelos dados obtidos da calibração para microanálise (tópico 4.3.2): menor volume aquoso analisado: 0,050 ml; teor em cobre da solução aquosa: 10 ppm. Como o maior volume aquoso ensaiado foi de 0,50 ml, pode-se equiparar 0,050 ml da concentração de 10 ppm, com 0,5 ml da concentração de 1 ppm. Logo, a concentração limite é de 1 ppm, com o coeficiente de variação 3,5%.

Para confirmação em material vegetal, foi avaliado o teor de uma amostra (microanálise), oferecendo o resultado: $8,46 \pm 0,28$ ppm (6 determinações). O erro expresso em CV foi 3,2%.

Encontram-se recomendações para um reagente específico para cobre, a batocuproína (7), mas ao qual não tínhamos acesso.

5.2. Efeito de Interferências

O reagente dietilditiocarbamato não é, por si, específico. Com exceção de Ca e Mg, pode-se contar com implicações de interferentes, cuja concentração não seja extremamente baixa. Os íons que interferem mais acentuadamente são Fe (II) Fe (III), Mn e Ni. Há várias propostas para sua eliminação (p. ex.: 3). A aplicação de CCl_4 como extrator, ao invés de medir o precipitado, ou a suspensão coloidal na fase aquosa, permite a eliminação de vários íons interferentes, por exemplo o Co. Observa-se complexação de Mn e passagem do complexo para a fase orgânica; porém, o complexo é instável e dentro de pouco tempo não interfere mais na medição do complexo de cobre. A aplica-

ção de EDTA e citrato elimina todas as interferências, salvo a de bismuto. Mesmo no comprimento de 440 nm, de acordo com as observações feitas, sua absorção não representa fonte de erro perceptível, no material que interessa na presente discussão.

5.3. Efeito de Cobre (I)

Em material vegetal e em solos, o processamento da amostra conforme a marcha aqui aplicada e preconizada por CHENG e BRAY (3), elimina a possibilidade da presença de cobre (I). Em fungicidas contava-se com sua presença em dois produtos comerciais: 'Cobre Sandoz' e 'Nordox'. Segundo a técnica definida em 'Material e Métodos', observaram-se os valores esperados da etiqueta (quadro 3). Há duas interpretações para esse fato:

- O cobre (I), durante o processamento, passa para o estadio de cobre (II), na íntegra.
- Há complexação de cobre (I), porém no comprimento de onda de 436 nm a absorção molar é o dobro da do cobre (II).

Esta representa uma possibilidade bem remota.

Para um esclarecimento nesse sentido, determinou-se o espectro do complexo formado a partir do cobre (II) e de cobre (I). Este último foi preparado por redução de cobre (II) com glucose, filtração e purificação. Os espectros constam da figura 3.

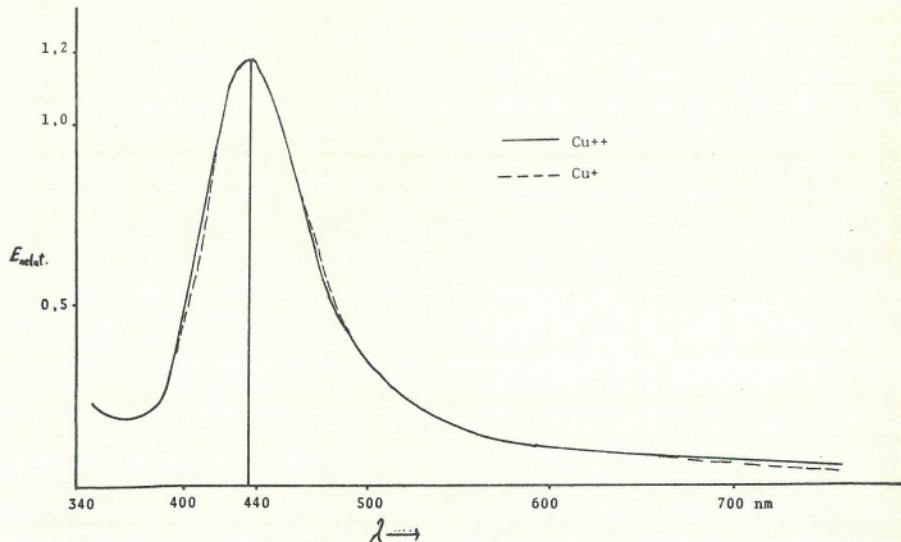


FIGURA 3 - Espectro de absorção do complexo Cobre-Dietildithiocarbamato, a partir dos extratos de Cobre (II) e Cobre (I), em CC14.

Houve, pois, oxidação de cobre (I) para cobre (II) durante o processamento, apontando para a veracidade da primeira alternativa. Esta tese tem seu apoio em que durante o processamento, a solução-amostra está em franco contato com o ar, sendo o pH levemente alcalino. É fator conhecido que o poder de oxidação pelo oxigênio muitas vezes é maior em solução alcalina. Ainda, o tratamento prévio da amostra com ácido nítico não rendeu valores dobrados, em comparação com amostras sem este tratamento. Houve, é verdade, o aparecimento de um valor em torno de 1,3 vezes maior, para o qual não se tem uma explicação cabível.

A composição do complexo do cobre (II) com dietilditiocarbamato ocorre na proporção 1:2, conforme uma análise de variação contínua, cujos resultados estão na figura 4.

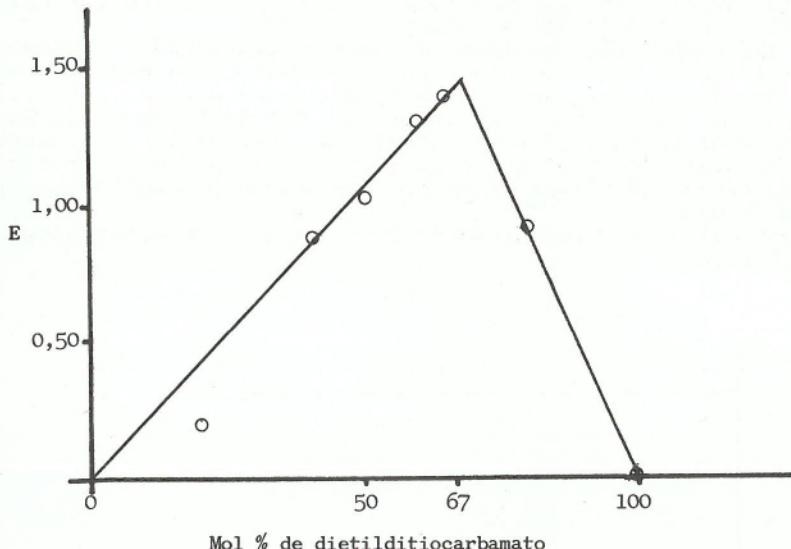


FIGURA 4 - Análise de variação contínua do complexo cobre-dietilditiocarbamato na fase CCl_4 .

Em virtude da oxidação do cobre (I) no processamento da complexação, mesmo que em presença de ácido ascórbico (prova pela reação com NH_4OH), não nos foi possível elaborar uma análise de variação contínua com cobre (I).

5.4. Comparação entre Macro e Microanálise

Além do aspecto material e do tempo, já abordados no capítulo de resultados, a microanálise leva vantagem no seguinte:

- a) Dispensa o uso de funil separador que, sem a aplicação de centrifugação, nem sempre permite a separação nítida de duas fases, por quanto a agitação mecanizada no microanalizador, acoplada a uma centrifugação (microcentrifugador), permitiu a separação almejada dentro de poucos minutos.

- b) O volume de 0,4 ml da fase aquosa e as concentrações aqui encontradas permitiram extração exaustiva com 3 porções de CC₁₄, cada uma de 0,2 ml, ao invés de 4 ou mais extrações com 5 ml cada vez, quando conduzida em macroescala.
- c) O microanalisador permitiu colocar a faixa da leitura no intervalo de menor erro experimental (entre 0,2 a 0,7), sem que com isto houvesse aumento do erro da leitura.

5.5. Estabilidade do Complexo de Cobre Formado

Conforme informação de outros, citados por CHENG e BRAY (3) o complexo de cobre em CC₁₄ seria 'relativamente estável' no escuro, não havendo desbotamento perceptível da cor, durante algumas horas. Em luz difusa, perceber-se-ia diminuição apreciável da densidade ótica dentro de 3 horas.

CHENG e BRAY (3), em face das observações citadas, recomendam a leitura da cor dentro de duas horas. Nos experimentos aqui apresentados, as leituras foram feitas dentro de, no máximo, meia hora depois de preparado o extrato em CC₁₄. Para melhor confirmação, foi conduzido um experimento comprobatório, no qual o extrato livremente exposto à luz do laboratório foi observado em vários intervalos de tempo. O resultado consta na figura 5.

Para evitar a evaporação do CC₁₄, a amostra permaneceu em frasco fechado.

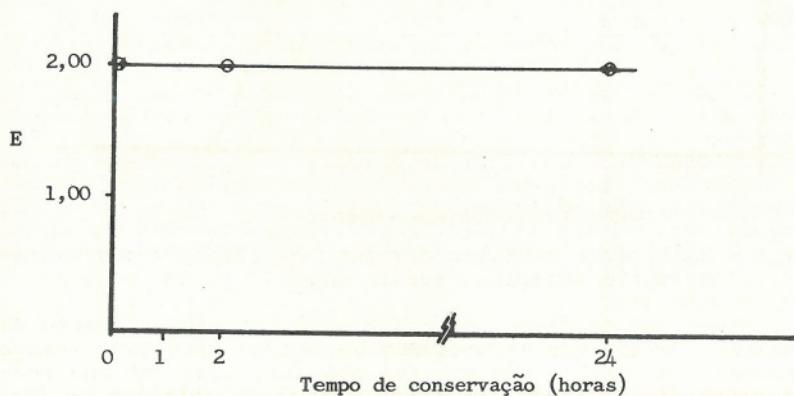


FIGURA 5 - Estabilidade do complexo cobre-dietilditiocarbamato na fase CC₁₄.

Percebe-se que, dentro de 24 horas, não foi observado desbotamento em nossas condições de trabalho.

5.6. Observação sobre a Densidade Ótica em Concentrações Maiores

De acordo com o que foi dito anteriormente, as medições no comprimento de onda próximo de 440 nm não obedecem à lei de Lambert-Beer, em concentrações superiores a $30 \cdot 10^{-6}$ g Cu/15 ml CC14. Para informações pessoais, testaram-se concentrações acima das representadas na figura 2. Porquanto o valor máximo da figura 2 é $35 \cdot 10^{-6}$ g Cu/30 g CC14, o resultado de um ensaio com $125 \cdot 10^{-6}$ g Cu/30 g CC14 não sugere desvio da lei em apreço (erro experimental: 0,2%). Nota-se que essa concentração é três vezes maior do que a estabelecida como valor máximo permitido.

6. RESUMO

No presente trabalho visou-se desenvolver uma técnica de determinação de cobre que permitisse a condução de análises rotineiras, rápidas e sensíveis.

Para testar a técnica, determinou-se o teor de cobre de diferentes materiais. Foram analisadas amostras de solo, fungicidas à base de cobre e feijão.

A técnica da determinação consiste de uma adaptação micro-analítica do método desenvolvido por CHENG e BRAY (3). O reagente, dietilditiocarbamato, complexado com cobre, foi extraído com tetracloreto de carbono. As medições foram feitas no comprimento de onda de 440 nm e 436 nm, conforme o fotômetro usado.

De treze elementos testados, somente os catíons do bismuto interferem. Sua extinção acusa uma sensibilidade por 63 vezes menor que a do cobre.

Os limites de concentração experimentados foram de $5 \cdot 10^{-6}$ até $125 \cdot 10^{-6}$ g Cu/30 g CC14 (em macroanálises) e de $0,5 \cdot 10^{-6}$ até $5,0 \cdot 10^{-6}$ g Cu/0,6 ml de CC14 (em microanálises).

Foram analisadas 19 amostras de solo, que acusaram teores de traços até 6,0 ppm de cobre.

Os resultados das análises de 6 fungicidas confirmaram os teores previstos, conforme indicações dos fabricantes. O coeficiente de variação médio foi de 3,1%.

Os resultados em feijão dentro de 173 observações variaram entre 2,8 a 23,5 ppm, conforme a parte da planta e a fase do ciclo vegetativo. A diferença média entre 79 pares de repetição foi de 0,86 ppm.

7. SUMMARY

This paper deals with a microanalytical adaptation to the technique developed by CHENG and BRAY (3) for copper analysis. The adaptation was developed and tested on soils, fungicides and bean seeds as well as on vegetative parts of the bean plant.

The reagent, diethyldithiocarbamate, after reaction with copper, was extracted with carbon tetrachloride. Measurements were performed at 440 and 436 nm according to the photometer used. Interference was probed with 13 types of cations. Only bismuth showed some reasonable degree of interference at these wavelengths: its optical density was 63 times lower on weight basis than that of copper.

The following specific results were found:

- a. Soils, tested on 19 different samples, showed values between traces and 6,0 ppm.
- b. Fungicides, represented by 6 samples, confirmed the values stated by the manufacturers. The mean variation coefficient was of 3.1%.
- c. The copper amounts of 173 samples of varied between 2.8 and 23.5 ppm, depending on the part of the plant and the vegetative stage. The mean difference found among 79 couples of repetition was of 86 ppm.

8. LITERATURA CITADA

1. AOAC, *Official Methods of Analysis*. 11.ed. Washington D.C., Association of Official Agricultural Chemists, 1970. 1015p.
2. CHARLOT, G. *Colorimetric Determination of Elements*. Amsterdam, Elsevier Publ. Comp., 1964. 449 p.
3. CHENG, C.M. & BRAY, R.H. Two Specific Methods of Determining Copper in Soil and Plant Material. *Anal. Chem.*, Washington D.C. 25: 655-659. 1953.
4. DEAN, J. & LADY, J.H. Flame Spectrophotometric Determination of Copper in Ferrous Alloys. *Anal. Chem.*, Washington D.C., 28: 1887-1891. 1956.
5. DOZINEL, C.M. *Modern Methods of Analysis of Copper and its Alloys*. 2. ed. Amsterdam, Elsevier Publ. Comp., 1963. 287p.
6. FISKELL, J.G.A., COPPER IN BLACK, C.A. *Methods of Soil Analysis*. Madison, American Soc. of Agronomy. 1078-1089. 1965.
7. FRIES, J. *Spurenanalyse*. Darmstadt, E. Merck AG, 178 p. 1960.
8. PRODINGER, W. *Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse. Die chemische Analyse*. 3. ed. Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag. 1954, vol. 37, 232 p.
9. SANDELL E.B. *Colorimetric Determination of Traces of Metals*. 3. ed. New York, Interscience Publ. Inc., 1959. 1032 p.
10. ZAK, B. & RESSLER, N. Simultaneous Microdetermination of Copper and Iron Using Mixed Phenanthrolines. *Anal. Chem.* Washington D.C., 28: 1158-1161, 1956.
11. ZIMMERMANN M. *Photometrische Metall-und Wasser-Analysen*, 3. ed. Stuttgart, Wissenschaftliche Verlagsges. m.b.H. 1968. 286 p.