

FRACIONAMENTO DE COBRE EM SETE SOLOS DO ESTADO DO CEARÁ

C358304  
CATIVO

UAZ

RICARDO ESPÍNDOLA ROMERO

SAU

BCT/UFC CATIVO

631.4  
R6722f  
1994  
ex. 1

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À COORDENAÇÃO DO CURSO DE  
PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA - ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM SOLOS  
E NUTRIÇÃO DE PLANTAS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE.  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

FORTALEZA - CEARÁ

1994

UFC/BU/BCT 01/08/1997



R624225 Fracionamento de cobre em sete  
C358304 solos do  
T631.4 R672f

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- R672f Romero, Ricardo Espíndola.  
Fracionamento de cobre em sete solos do Estado do Ceará. / Ricardo Espíndola Romero. – 1994.  
88 f.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Fortaleza, 1994.  
Orientação: Prof. Dr. Fernando Felipe Ferreyra Hernandez.
1. Ciência do solo. I. Título.

CDD 631.4

---



Esta Dissertação foi submetida a julgamento como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Agronomia - Área de Concentração em Solos e Nutrição de Plantas, outorgado pela Universidade Federal do Ceará e encontra-se à disposição dos interessados na Biblioteca Central da referida Universidade.

A citação de qualquer trecho desta Dissertação é permitida, desde que seja feita de conformidade com as normas da ética científica.

\_\_\_\_\_  
Ricardo Espíndola Romero

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 15 / 10 / 94

\_\_\_\_\_  
Prof. Fernando Felipe Ferreyra Hernandez, Doutor  
Orientador da Dissertação

\_\_\_\_\_  
Prof. Boanerges Freire de Aquino, Ph.D.

\_\_\_\_\_  
Prof. Lindbergue Araújo Crisóstomo, Ph.D.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me proporcionado força nos momentos de tristeza e alegria;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudo;

Ao Professor Fernando Felipe Ferreyra Hernandez, pela orientação e sugestões;

Aos Professores Lindbergue Araújo Crisóstomo e Boanerges Freire de Aquino, pelas revisão e críticas construtivas;

Aos meus irmãos, pelo apoio e compreensão;

Aos professores e funcionários do Departamento de Ciências do Solo, funcionários da Biblioteca Central e da FUNCEME, pelos ensinamentos e colaboração;

Aos colegas do Curso de Mestrado, pela convivência e amizade;

A todos que de algum modo contribuíram para elaboração desta dissertação.

## SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS .....	vii
RESUMO .....	viii
ABSTRACT .....	ix
1 - INTRODUÇÃO .....	1
2 - REVISÃO DE LITERATURA .....	3
2.1 - O Cobre no Solo .....	3
2.1.1 - O Cobre Total .....	5
2.1.2 - Formas de Cobre no Solo .....	6
2.1.3 - Métodos de Fracionamento .....	14
2.1.4 - O Cobre Disponível .....	17
2.2 - O Cobre como Nutriente para as Plantas .....	21
3 - MATERIAL E MÉTODOS .....	25
3.1 - Seleção e Coleta dos Solos .....	25
3.2 - Classificação e Localização dos Solos .....	25
3.3 - Caracterização Física e Química dos Solos .....	29
3.4 - Fracionamento do Cobre .....	33
3.5 - Cobre Disponível .....	35
3.6 - Análise Estatística .....	36
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	37
4.1 - Cobre Trocável .....	37
4.2 - Cobre na Matéria Orgânica .....	44
4.3 - Cobre em Óxidos de Manganês .....	45

4.4 - Cobre em Óxidos de Ferro Amorfos e Cristalinos .....	45
4.5 - Cobre Total .....	46
4.6 - Cobre Residual .....	48
4.7 - Cobre Disponível .....	48
5 - CONCLUSÕES .....	57
6 - LITERATURA CITADA .....	59
7 - APÊNDICES .....	71
Tabela 1a: Equações de regressão com o teor de cobre trocável sendo a variável dependente .....	72
Tabela 2a: Equações de regressão com o teor de cobre orgânico sendo a variável dependente .....	73
Tabela 3a: Equações de regressão com o teor de cobre ligado aos óxidos de manganês sendo a variável dependente .....	74
Tabela 4a: Equações de regressão com o teor de cobre ligado aos óxidos de ferro amorfos sendo a variável dependente .....	75
Tabela 5a: Equações de regressão com o teor de cobre ligado aos óxidos de ferro cristalinos sendo a variável dependente .....	76
Tabela 6a: Equações de regressão com o teor de cobre residual sendo a variável dependente .....	77
Tabela 7a: Equações de regressão com o teor de cobre total sendo a variável dependente .....	78
Tabela 8a: Equações de regressão com o teor de cobre solúvel no extrator de Mehlich sendo a variável dependente .....	79
Tabela 9a: Equações de regressão com o teor de cobre solúvel no extrator EDTA sendo a variável dependente .....	80
Tabela 10a: Equações de regressão com o teor de cobre solúvel no extrator DTPA sendo a variável dependente .....	81

## LISTA DE TABELAS

Tabela	Página
1 - Principais minerais de cobre .....	13
2 - Classificação, localização e uso atual dos perfis dos solos estudados .....	26
3 - Caracterização química dos perfis dos solos .....	30
4 - Frações granulares e classificação textural dos solos .....	32
5 - Concentrações das frações de cobre nos solos .....	38
6 - Distribuição percentual das frações de cobre nos solos .....	41
7 - Teores de cobre disponível nos horizontes dos solos .....	49
8 - Coeficientes de correlação (r) entre as formas de cobre no solo e características do solo .....	54
9 - Coeficientes de correlação (r) entre as frações de cobre no solo e o disponível de 3 extratores e entre os extratores .....	55
10 - Coeficientes de correlação (r) entre as formas de cobre disponíveis e características do solo .....	55



## RESUMO

Em sete solos do Estado do Ceará, classificados como Areia Quartzosa distrófica (AQd), Aluvial eutrófico (Ae), Bruno não Cálculo (NC), Cambissolo eutrófico (Ce), Podzólico Vermelho Amarelo (PV), Podzólico Vermelho Amarelo eutrófico (PE) e Latossolo Vermelho Amarelo (LV), foram determinadas as diversas formas de cobre seguindo um procedimento seqüencial, bem como o cobre disponível com 3 extratores comumente empregados na sua avaliação. Os teores de cobre foram determinados nas frações: trocável (Cu-Troc), na matéria orgânica (Cu-Org), ligado a óxidos de manganês (Cu-OMn), a óxidos de ferro amorfos (Cu-OFeA) e cristalinos (Cu-OFeC); estimou-se o teor de cobre residual (Cu-Res) subtraindo-se as formas determinadas do conteúdo total (Cu-Total). Na determinação do cobre disponível foram empregados os extratores de Mehlich-1 (Cu-Mehlich), EDTA (Cu-EDTA) e DTPA (Cu-DTPA). Os teores na fração Cu-Troc variaram de traços a 0,3 mg/kg; no Cu-Org de 0,2 a 2,4 mg/kg; no Cu-OMn de 0,1 a 1,1 mg/kg; no Cu-OFeA de 0,6 a 7,4 mg/kg; no Cu-OFeC de 0,4 a 6,8 mg/kg; no Cu-Res de 0,9 a 61,5 mg/kg e no Cu-Total de 3,8 a 75,0 mg/kg. O conteúdo de cobre disponível variou de 0,06 a 1,66 mg/kg no extrator de Mehlich-1; de 0,10 a 1,72 mg/kg no EDTA; e de 0,14 a 2,65 mg/kg no DTPA. Quanto a distribuição no perfil, o Cu-Troc e o Cu-Org apresentaram maiores teores nos horizontes superficiais, enquanto que o Cu-OMn mostrou uma tendência de aumentar o conteúdo com a profundidade. As frações Cu-OFeA, Cu-OFeC, Cu-Res, o Cu-Total e as formas disponíveis (Cu-Mehlich, Cu-EDTA, Cu-DTPA) não tiveram uma distribuição definida no perfil. Os solos apresentaram, em relação ao conteúdo médio de Cu-Total, a seguinte ordem: AQd < PV < LV < PE < NC < Ae < Ce. Entre os extratores de cobre disponível o DTPA foi o que solubilizou maiores quantidades, seguido do Mehlich-1 e do EDTA. Os três extratores se correlacionaram de forma positiva e altamente significativa com as frações Cu-OFeA e Cu-OFeC. Os solos AQd, PV, LV e PE apresentaram os mais baixos teores de cobre disponível e os menores teores de Cu-Total, indicando uma maior susceptibilidade a deficiências de cobre para as plantas nestes solos.

## ABSTRACT

In seven soil of Ceará State, Brazil, classified as "Areia Quartzosa distrófica" (AQd), "Aluvial eutrófico" (Ae), "Bruno não Cálculo" (NC), "Cambissolo eutrófico" (Ce), "Podzólico Vermelho Amarelo" (PV), "Podzólico Vermelho Amarelo eutrófico" (PE), Latossolo Vermelho Amarelo (LV), were determined the several forms of copper, following a sequential procedure and also the available copper with three extractors commonly used on its evaluation. The contents of copper were determined in fractions: exchangeable (Cu-Troc), organically complexed (Cu-Org), binded to manganese oxides (Cu-OMn), in amorphous (Cu-OFeA) and crystalline (Cu-OFeC) iron oxides; and the content of residual (Cu-Res) was estimated subtracting the determinated sorts from the total content (Cu-Total). For the available copper determination, the Mehlich-1 (Cu-Mehlich), EDTA (Cu-EDTA) and DTPA (Cu-DTPA) extractors were used. The content in Cu-Troc fraction varied from traces to 0,3 mg/kg; in Cu-Org from 0,2 to 2,4 mg/kg; in Cu-OMn from 0,1 to 1,1 mg/kg; in Cu-OFeA from 0,6 to 7,4 mg/kg; in Cu-OFeC from 0,4 to 6,8 mg/kg; in Cu-Res from 0,9 to 65,1 mg/kg; and Cu-Total from 3,8 to 75,0 mg/kg. The content of available copper in the soils varied from 0,06 to 1,66 mg/kg in Mehlich-1 extractor; from 0,10 to 1,72 mg/kg in EDTA and from 0,14 to 2,65 mg/kg in DTPA. In relation to the distribution along the profile, the Cu-Troc and Cu-Org showed higher contents in the superficial horizons, while the Cu-OMn tended to increase its contents with the depth. The fractions Cu-OFeA, Cu-OFeC, Cu-Res, the Cu-Total and the available sorts (Cu-Mehlich, Cu-EDTA, Cu-DTPA) did not have a specific distribution along the profile. The soils showed in relation to the medium content of Cu-total, the following order: AQd < PV < LV < PE < Ae < Ce. Among the available copper extractors, the DTPA was the one that solubilized higher quantities, followed by the Mehlich-1 and EDTA. The extractors showed positive and quite significative correlations with Cu-OFeA and Cu-OFeC fractions. In the AQd, PV, LV and PE soils there was the lowest contents of available copper and showed the lowest content of Cu-Total indicating a considerable possibility to its deficiency for crops in these soils.



## 1 - INTRODUÇÃO

Um dos meios para que se possa suprir o aumento na demanda de alimentos, devido ao descontrolado crescimento da população humana, é o incremento da produtividade. Sendo utilizado para isto tecnologias tais como melhoramento genético, defensivos agrícolas, irrigação e adubação química, porém, como normalmente são usados adubos com macronutrientes nas formas concentradas, há uma tendência de exaurir mais rapidamente o suprimento de micronutrientes que o solo oferece. Conseqüentemente, a preocupação com os teores e as formas de micronutrientes no solo vem aumentando.

O cobre é um micronutriente essencial aos vegetais, nos quais está presente em várias proteínas e afeta: (a) o metabolismo dos carboidratos (influenciando na fotossíntese, respiração e distribuição), (b) o metabolismo do nitrogênio (podendo alterar a fixação e redução do N, e ainda o metabolismo das proteínas), (c) o metabolismo da parede celular (principalmente pela síntese de lignina), (d) o transporte de água, (e) a reprodução e (f) a resistência a doenças.

A planta absorve o cobre que está dissolvido na solução do solo principalmente na forma iônica cúprica ( $\text{Cu}^{2+}$ ), sendo esta forma e os complexos desse íon predominantes na solução do solo.

A concentração média do cobre na crosta terrestre é de 55 ppm. Os sulfetos são as formas principais de como este elemento ocorre em rochas, ficando quase que excluído dos silicatos.

Nos compostos naturais formados próximos a superfície do solo, a valência mais comum do cobre é +2; já em minerais formados em camadas mais profundas, normalmente a valência é +1. Em soluções, a valência predominante deste íon é +2, assim como esta é a forma iônica mais comum em que o cobre se encontra adsorvido à fração mineral e aos complexos orgânicos do solo.



O uso do fracionamento para determinar as formas de cobre fornece informações sobre sua origem, modo de ocorrência, disponibilidade biológica e físico-química e movimento no perfil do solo.

Embora seja um elemento importante para os vegetais, são poucas as pesquisas específicas sobre cobre no Brasil e quase que inexistentes no Ceará. Este trabalho teve como objetivos avaliar as diferentes formas de cobre, sua influência na disponibilidade para as plantas e sua distribuição no perfil de sete solos do Estado do Ceará.

## 2 - REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 - O Cobre no Solo

O cobre está largamente distribuído geográfica e geologicamente. Depósitos têm sido formados através do tempo geológico; porém, minérios de cobre são raros e ocupam somente uma fração muito pequena das formações de rochas (PARKER, 1981).

A quantidade de cobre e de sílica são inversamente proporcionais, encontrando-se o cobre nas rochas ígneas normais inalteradas (pertencentes ao estágio principal da cristalização magmática), principalmente, ou quase por completo, na forma de calcopirita. Os sulfetos de cobre e ferro cristalizam sempre por último, preenchendo os interstícios deixados pelos outros minerais (HOROWITZ & DANTAS, 1973). Estes autores ainda afirmaram que durante o intemperismo, os minerais de cobre se dissolvem liberando íons, os quais, posteriormente, se depositam em grande proporção na forma de sulfeto, sendo uma parte retida pela matéria orgânica e outra incorporada aos óxidos. A quantidade de cobre nos solos é geralmente inferior à da rocha original, devido às perdas decorrentes da intemperização dos sulfetos e lixiviação.

Sulfetos complexos são as formas principais de como o cobre ocorre em rochas. RAIJ (1991) indica que esses minerais são facilmente intemperizados e liberam íons cobre, especialmente em meios ácidos, e que no solo o elemento reage facilmente tornando-se pouco móvel. Segundo KRAUSKOPF (1972), o cobre é considerado o mais móvel entre os metais pesados da superfície do solo, devido aos compostos com  $\text{Cu}^{2+}$  serem facilmente intemperizados e porque ele pode permanecer relativamente em altas concentrações em soluções ácidas oxidantes. A distância que ele pode ser deslocado é limitada largamente pelas suas fortes adsorções aos muitos tipos de superfície.

DANTAS et al. (1978) afirmaram que, no solo, a mobilidade do cobre está relacionada ao pH, matéria orgânica e minerais de argila. Em pH abaixo de 5,5 sua mobilidade é média ou alta, e baixa em meio neutro ou alcalino, sendo fixado no solo sob

a forma de hidróxido e sais neutros, especialmente com o  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ . Segundo HODGSON (1963), a drenagem é um dos fatores mais importantes que afeta a mobilização e imobilização de micronutrientes no solo. Assim, em solos bem drenados a quantidade total de um elemento pode ser maior nos horizontes mais profundos, enquanto a forma trocável pode predominar nas camadas superficiais; porém, em solos pobres em drenagem, mesmo a forma trocável pode se encontrar mais concentrada em horizontes mais profundos. Constatações de baixa mobilidade do cobre podem ser observadas nos relatos de KUO et al. (1989) e MILLER & McFEE (1983), onde os teores de cobre total do solo próximo à superfície foram bem elevados, no entanto, diminuíram drasticamente com o aumento da profundidade. MULLINS et al. (1982) também constataram que adicionando ao solo  $\text{CuSO}_4$  e esterco de suíno rico em cobre, os teores deste elemento aumentaram no horizonte Ap, não ocorrendo o mesmo na camada inferior.

Em seus compostos naturais o cobre aparece com dois estados de oxidação. Normalmente, o estado de oxidação +1 é mais comum em minerais formados a uma considerável profundidade abaixo da superfície do solo, e o +2, em compostos formados próximos à superfície (KRAUSKOPF, 1972).

No solo, a forma iônica do cobre mais comum é o  $\text{Cu}^{2+}$ , encontrando-se adsorvido à fração mineral e complexado à matéria orgânica. A complexação do cobre pela matéria orgânica é considerada a reação mais importante, determinando o comportamento do elemento na maioria dos solos e constituindo um dos assuntos mais estudados pelas conseqüências que tem na disponibilidade do elemento para a planta (RAIJ, 1991).

A química do cobre no solo parece ser largamente regulada por reações com superfícies minerais e orgânicas. Segundo HODGSON (1963), forças de Coulomb dão origem às reações de troca, certamente atraindo metais pesados, mas as interações de cobre, cobalto e zinco com superfícies orgânicas e minerais de argila envolvem forças adicionais de atração.



### 2.1.1 - O Cobre Total

O conteúdo de cobre total no solo está relacionado com o material de origem e sua resistência ao intemperismo, estando assim, indiretamente relacionado com a textura do solo (SILLANPAA, 1972). Portanto, muitas tentativas bem sucedidas têm sido feitas relacionando o conteúdo desse elemento no solo e o conteúdo de argila (VALADARES, 1975; REAVES & BERROW, 1984; FAGBAMI et al., 1985 e SAHA et al., 1991).

HOROWITZ & DANTAS (1973) em 11 perfis de solos da Zona Litoral-Mata (Pernambuco) encontraram quantidades de cobre total nos horizontes superficiais variando de 2,2 a 79,4 mg/kg, estando a maioria com mais de 10 mg/kg. Estes pesquisadores constataram uma tendência do cobre se concentrar no horizonte superficial, o que, na maioria das vezes, não ocorria nos solos com horizontes de iluviação e cujo horizonte A era mais arenoso. Não foi observada, aparentemente, qualquer correlação entre o conteúdo total de cobre e o pH desses solos.

Em solos da região cacauzeira da Bahia, SANTANA & IGUE (1972) encontraram teores de cobre total variando de 1,8 a 61,8 mg/kg quando usaram  $\text{HClO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como extrator. Ao usarem  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  encontraram variações de traços até 98,1 mg/kg de cobre.

Em solos do Estado de São Paulo, JACINTO et al. (1969) constataram teores de cobre total oscilando de 23 a 126 mg/kg. VALADARES (1975), observando a influência do material de origem, encontrou teores de cobre mais elevados em solos derivados de rochas ácidas (187,7 mg/kg) do que nos solos derivados de materiais aluviais e coluviais (26,9 mg/kg), de sedimentos modernos (22,1 mg/kg), de arenito Bauru (7,0 mg/kg) e de sedimentos modernos arenosos (8,7 mg/kg). Este autor também constatou que alguns solos apresentaram um aumento do teor de cobre do horizonte A para o B, nos quais era obtida boa correlação entre os conteúdos de argila e os de cobre. Nestes solos, o teor de óxido de ferro foi o que melhor se correlacionou com os teores de cobre.

Apesar de Swain, citado por FASBENDER & BORNEMISZA (1987), ter considerado que o cobre total no solo varia de 2 a 100 mg/kg, limites superiores e inferiores a estes valores foram encontrados por outros pesquisadores. LEVESQUE & MATHUR (1986), em solos orgânicos do leste do Canadá, encontraram o cobre total

variando de 8,3 a 537,5 mg/kg. Em solos da zona industrial (EUA), MILLER & McFEE (1983) encontraram quantidades de cobre total entre 10,0 e 150,0 mg/kg na superfície do terreno (0 - 2,5cm); mas os teores variaram 4,4 a 18,4mg/kg entre 5 e 10cm de profundidade; e de 1,5 a 3,7mg/kg na profundidade de 30 a 36cm. LINDAU & HOSSNER (1982), em solos e sedimentos da Península Bolívar - Texas (EUA), encontraram teores totais deste elemento variando entre 5,1 e 13,4 mg/kg. REAVES & BERROW (1984) encontraram conteúdos nos solos escoceses, normalmente, variando de 0,93 a 110 mg/kg, tendo como média 10 mg/kg. Em 20 perfis de solo do Sudoeste da Nigéria, FAGBAMI et al. (1985) determinaram o cobre total, encontrando valores de 1,6 a 140 mg/kg. Nos solos do oeste da Austrália, BRENNAN et al. (1980) encontraram variações nos teores de cobre total de 1,00 a 7,50 mg/kg. Em solos calcários indianos, SINGH et al. (1988) encontraram teores de cobre total variando de 11,9 a 48,1 mg/kg e SAHA et al. (1991) encontraram as média de 26,92; 19,33; e 23,08 mg/kg nas profundidades 0 - 15 cm, 15 - 30 cm e 30 - 45 cm, respectivamente.

### 2.1.2 - Formas de Cobre no Solo

Segundo McLAREM & CRAWFORD (1973a) o cobre nos solos pode ocorrer nas seguintes formas: (a) na solução do solo na forma iônica ou complexada; (b) nos sítios de troca normais; (c) nos sítios de adsorção específica; (d) ocluso em óxidos do solo; (e) em resíduos biológicos ou organismos vivos; e (f) na grade cristalina dos minerais primários e secundários.

#### a) Na solução do solo

O cobre absorvido pelas plantas é o que está dissolvido na solução do solo, principalmente na forma iônica cúprica ( $\text{Cu}^{2+}$ ). KRAUSKOPF (1972) relata que na solução a forma comum do cobre é realmente o íon divalente,  $\text{Cu}^{2+}$ , ou um dos complexos estáveis desse íon. Este autor relata que o íon cuproso,  $\text{Cu}^+$ , é instável sob condições de temperaturas normais em concentrações maiores que cerca de  $10^{-7}$  M; a



altas concentrações ele pode existir em soluções somente nas formas de complexos aniônicos semelhante ao  $\text{CuCl}_2^-$ .

Devido a existência de pequena quantidade de cobre na solução do solo, McLAREN & CRAWFORD (1973a,b) sugeriram que esta quantidade é controlada pelas formas especificamente adsorvidas. Isto ficou provado em trabalho posterior destes autores (McLAREN & CRAWFORD, 1974), no qual foi constatado o equilíbrio do cobre da solução do solo com as formas especificamente adsorvidas (i.e., não deslocadas por  $\text{Ca}^{2+}$ ), predominantemente associada com a fração orgânica.

A concentração do cobre na solução é governada pelas formas adsorvidas aos minerais de argila, aos hidróxidos de ferro e à matéria orgânica; esta solução tem concentrações que variam de  $1 \times 10^{-8}$  a  $6 \times 10^{-7}$  M, estando quase todo o cobre solúvel na forma de complexo com a matéria orgânica (MALAVOLTA, 1980).

Segundo LINDSAY & NORVEL (1969) e LINDSAY (1972) as formas mais comuns de cobre na solução do solo são:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuOH}^+$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ . Abaixo de pH 7,3 predomina a forma  $\text{Cu}^{2+}$ , enquanto que a valores acima de 7,3, predomina o  $\text{CuOH}^+$ . As formas  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$  são pouco abundantes e podem ser encontradas respectivamente em pH muito ácido ou fortemente alcalino.

#### b) Trocável

O cobre trocável é aquele que está retido na interface sólido/solução, nas superfícies carregadas dos constituintes sólidos do solo, por atração eletrostática ou forças de Coulomb, em equilíbrio direto e rápido com a solução do solo, podendo permutar com outros íons em quantidades estequiométricas (ELLIS & KNEZEK, 1972).

A capacidade de adsorção de diferentes minerais de argila aumenta, normalmente, da caulinita para illita e para montmorilonita; sendo que todas as adsorções das argilas aumentam com a elevação do pH. O hidróxido de ferro também é um eficaz adsorvente de  $\text{Cu}^{2+}$ . De maneira similar, a matéria orgânica apresenta alta capacidade de adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$ , porém, as evidências no efeito do pH são contraditórias (KRAUSKOPF, 1972).

Embora a capacidade de troca isotópica do  $\text{Cu}^{2+}$  adsorvido na matéria orgânica seja menor que a capacidade de troca do cobre adsorvido aos óxidos de ferro, óxidos de

manganês ou camada silicatada, McLAREN & CRAWFORD (1974) e KLINE & RUST (1966) concluíram que o  $\text{Cu}^{2+}$  ligado organicamente nos solos é provavelmente o maior contribuidor para a fração isotopicamente trocável. Sendo que as combinações de metal e matéria orgânica associadas ao ácido húmico são insolúveis, enquanto que as associadas ao ácido fúlvico ou ácidos orgânicos originam complexos mais solúveis em água (STEVENSON & ARDAKANI, 1972).

### c) Especificamente adsorvido

Diferente de muitos outros íons metálicos, o  $\text{Cu}^{2+}$  pode ser especificamente adsorvido pelas camadas das argilas silicatadas, óxidos de ferro, óxidos de alumínio, óxidos de manganês e matéria orgânica (McBRIDE, 1981). Tendo McLAREN & CRAWFORD (1973b) concluído que o cobre estava adsorvido no solo principalmente pelos processos ou sítios diferentes daqueles das trocas normais.

DEMUMBRUM & JACKSON (1956) e BINGHAM et al. (1964) constataram que a montmorilonita era capaz de adsorver zinco ou cobre além da sua CTC, particularmente a níveis de pH próximo a neutralidade ou alcalinidade. ELLIS & KNEZEK (1972) afirmaram que estas constatações podiam ser explicadas por dois mecanismos: adsorção da forma hidrolizada ou precipitação de hidróxidos,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ou  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Menzel & Jackson, citados por ELLIS & KNEZEK (1972), constataram que mesmo quando somente 1% do  $\text{Cu}^{2+}$  na solução estava hidrolizado, pelo menos 50% do cobre adsorvido estava na forma hidrolizada, assim, sugeriram que  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  era a forma adsorvida pelos minerais de argila, exceto em soluções ácidas diluídas de cobre.

EL-SAYED et al. (1970) relataram que nas camadas de silicatos a adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  deve ser normal se o pH for mantido em valores inferiores a 5,0. Assim  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  têm aproximadamente igual preferência pelos sítios de troca da montmorilonita em baixo pH. De acordo com McLAREN & CRAWFORD (1973a), o cobre trocável e extraível com ácido fraco representam uma pequena porcentagem de cobre total na maioria dos solos, o que indica a existência de poucos íons  $\text{Cu}^{2+}$  na forma trocável ou como formas especificamente adsorvidas nas superfícies externas das camadas de silicatos ou óxidos.



Também os hidróxidos de alumínio e ferro amorfos, bem como os oxihidróxidos cristalinos, facilmente adsorvem  $\text{Cu}^{2+}$ , apesar da presença de íons alcalinos em excesso (KINNIBURGH et al., 1976). Segundo McBRIDE (1981),  $\text{Cu}^{2+}$  é, de todos os metais pesados e de transição divalente (com a possível exceção do  $\text{Pb}^{2+}$ ), o mais fortemente adsorvido nos óxidos e oxihidróxidos de ferro e alumínio. Desde que o mecanismo de adsorção, diferente da associação eletrostática livre observada nas cargas permanentes das argilas, apareça para formar uma ligação direta com a superfície Cu-O-Al ou Cu-O-Fe, a quantidade de grupos oxidrilas superficiais pode determinar o máximo de adsorção química possível. Porém grupos OH da superfície, coordenados pelos íons  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$ , são provavelmente inativos na adsorção química. Adsorção química de  $\text{Cu}^{2+}$  em um mineral cristalino como a gibsitita é provável que ocorra somente nas arestas, onde oxidrilas coordenadas pelo o único íon  $\text{Al}^{3+}$  existem. Em geral, óxidos amorfos e microcristalinos podem ter muito mais capacidade de adsorção química do  $\text{Cu}^{2+}$  que óxidos cristalinos com pequenas áreas superficiais. Como tem sido demonstrado por espectroscopia Mossbauer que óxidos de ferro (hematita e goetita) em solos altamente intemperizados são microcristalinos, pode-se esperar que os óxidos exerçam uma função significativa na adsorção específica do  $\text{Cu}^{2+}$  em muitos solos. Relativamente pequenas quantidades de óxidos de alumínio e ferro livres no solo podem apresentar extensas áreas superficiais ativas.

O íon  $\text{Cu}^{2+}$  também é adsorvido especificamente pelos óxidos de manganês. McKenzie, citado por McBRIDE (1981), constatou que a afinidade por  $\text{Cu}^{2+}$  dos óxidos de manganês sintéticos é mais forte que a dos óxidos de ferro ou alumínio. McLAREN & CRAWFORD (1973b) encontraram correlação entre a quantidade de  $\text{Cu}^{2+}$  especificamente adsorvido e o conteúdo de óxido de manganês livre no solo.

Estudando as reações que podem ocorrer entre matéria orgânica e microrganismos, HODGSON (1963) revelou uma elevada capacidade dela combinar-se com certos elementos, notadamente o cobre. A este respeito, podem ser distinguidas três classes de sistemas: (i) compostos orgânicos com alto peso molecular, tais como a lignina, são essencialmente imóveis e ajudam na imobilização dos elementos associados a eles; (ii) ácidos e bases orgânicos de cadeias curtas, que ajudam a promover a solubilidade e o transporte, particularmente de metais pesados; (iii) outros agentes complexantes



solúveis, mas que formam sais insolúveis com metais pesados. Segundo McLAREM & CRAWFORD (1973a) sólidos orgânicos desempenham a função de retenção do  $\text{Cu}^{2+}$  em uma forma cineticamente disponível mas termodinamicamente estável (insolúvel).

Comparando a adsorção pelos diferentes constituintes do solo, McLAREM & CRAWFORD (1973b) observaram que os óxidos de manganês e a matéria orgânica são os materiais que retêm mais  $\text{Cu}^{2+}$  na forma não trocável; estando a adsorção máxima correlacionada com o conteúdo de óxido de manganês livre e de matéria orgânica do solo.

#### d) Ocluso

McBRIDE (1981), baseado em que apenas uma fração relativamente pequena de cobre total é isotopicamente trocável, e que os esquemas de fracionamento químico geralmente mostram que a maior parte do cobre natural em solos argilosos é extraído somente com dissolução das argilas, concluiu que uma fração significativa do cobre se encontra oclusa nas diversas estruturas minerais. Segundo o mesmo autor, o íon  $\text{Cu}^{2+}$  recentemente adsorvido aos óxidos é aparentemente acessível à troca isotópica, no entanto, uma adsorção suplementar de outros metais às superfícies pode deixar o cobre, por longo período de tempo, ocluso nas partículas de óxidos dos solos.

Solos não calcários contêm frações de cobre que podem não ser extraídas por ácidos fracos, mas, segundo McLAREN & CRAWFORD (1973a), são solubilizadas por tratamentos químicos, os quais dissolvem óxidos de ferro e manganês ou silicatos em camadas de argilas. HODGSON (1963), em trabalho de revisão, cita que Gibbs & Marshall encontraram que minerais possuidores de cobre, incluindo óxidos, intemperizados na presença das superfícies das argilas, ocasionam adsorção de cobre dentro da estrutura silicatada das mesmas, e consideraram esta ligação tão forte quanto a deste elemento com a matéria orgânica. Cita, também, que Jamison testando a possibilidade do cobre e zinco formarem fosfatos insolúveis, encontrou que superfícies de solos inorgânicos formam ligações mais fortes com esses elementos do que nas precipitações de fosfatos.

#### e) Orgânico

A alta capacidade de solos orgânicos em fixar micronutrientes, especialmente o cobre, tem chamado a atenção para o significado que a matéria orgânica pode ter no solo. Basicamente quatro formas podem ser usadas para estimar a contribuição da matéria orgânica na química dos micronutrientes no solo: (i) a associação da matéria orgânica com a distribuição e disponibilidade dos micronutrientes nos solos; (ii) o efeito da remoção da matéria orgânica na reatividade dos solos com os micronutrientes; (iii) avaliação da quantidade de um elemento presente na forma orgânica; e (iv) a caracterização da matéria orgânica e de seus sítios de reação (HODGSON, 1963).

O íon  $\text{Cu}^{2+}$  se liga diretamente a dois ou mais grupos funcionais orgânicos (principalmente carboxílico, carbonilo e fenólico), nos quais fica imobilizado dentro de um complexo esférico rígido (McBRIDE, 1978). Segundo BLOOM & McBRIDE (1979), em solos orgânicos com baixo pH, o cobre é o único com capacidade de formar complexos que retêm o metal dentro de sua estrutura. Outros metais como  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , possivelmente são ligados externamente aos complexos, embora dentro da esfera hidratada.

A matéria orgânica oferece sítios para a troca de cátions com grande afinidade com os metais pesados. A alta reatividade com micronutrientes metálicos é causada pelo grande número de grupos funcionais, principalmente dos carboxílicos (-COOH), fenólicos (-OH), alcóolicos (-OH) e enólicos (-OH) presentes na matéria orgânica do solo (STEVENSON & ARDAKANI, 1972), os quais apresentam cargas negativas dependentes de pH (FASBENDER & BORNEMISZA, 1987) que podem reter cátions na forma trocável. Os diversos constituintes orgânicos do solo (como aminoácidos, ácidos mono, di e tricarboxílicos e polifenóis) podem reagir com os diversos elementos, porém, a contribuição dos ácidos fúlvicos e húmicos na complexação dos elementos é maior, porque estão em maiores proporções do que os outros constituintes da matéria orgânica (CAMARGO, 1988).



## f) Em Minerais

O cobre tem uma grande tendência de ficar associado com sulfetos e, provavelmente devido a sua alta eletronegatividade, até certo ponto é excluído dos silicatos (HODGSON, 1963). Portanto, os minerais de cobre mais comuns são sulfetos simples e complexos, com fortes ligações covalentes formadas principalmente entre o íon cobre reduzido ( $\text{Cu}^+$ ) e o sulfeto ( $\text{S}^{2-}$ ), descritos na tabela 1 por McBRIDE (1981). Este autor ainda relata que é comum em meios redutores a forma metálica do cobre, no entanto, na exposição às condições da superfície terrestre,  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Cu}^0$  são oxidados ao estado de oxidação +2.

HOROWITZ & DANTAS (1973) afirmaram que a afinidade do cobre pelo enxofre é tão grande que alguns autores colocaram em dúvida a existência do cobre em estado verdadeiramente iônico, que possa entrar na estrutura dos silicatos comuns das rochas magmáticas. No entanto, segundo PARKER (1981), íons sulfetos e cobre não são compatíveis entre si, quando essas espécies estão em contato na solução, na fusão ou na fase gasosa, com o cobre (II) reduzido e o sulfeto oxidado.

Segundo KRAUSKOPF (1972) a concentração média do cobre na crosta terrestre é de 55 mg/kg; nas rochas ígneas, o granito tem em média 10 mg/kg enquanto o basalto tem 100 mg/kg; nas rochas sedimentares, o calcário possui pouquíssimo cobre (4 mg/kg), enquanto o arenito e o folheto possuem em média 30 e 45 mg/kg, respectivamente. Essa abundância de cobre em rochas basálticas pode ser explicada pela maior ocorrência de silicatos ferromagnesianos e sulfetos nessas rochas do que em granitos. Nas rochas sedimentares a concentração em folhetos sugere que o cobre aparece como íon adsorvido às partículas de grão fino. É discreta a quantidade de minerais conhecida em rochas sedimentares, contudo o mineral sulfeto calcopirita é o mais abundante. CAMARGO (1988) relatou que durante a sedimentação um processo de reorganização dos aluminossilicatos ocasiona oclusão e trocas isomórficas nas novas espécies precipitadas, resultando, daí, uma concentração nos sedimentos mais finos. Segundo Lindsay, citado por McBRIDE (1981), a inundação de solos pode fazer com que o  $\text{Cu}^+$  ou mesmo  $\text{Cu}^0$ , torne-se termodinamicamente mais estável que o  $\text{Cu}^{2+}$ , embora

Tabela 1 - Principais minerais de cobre.

GRUPO	MINERAL	ESTADO DE OXIDAÇÃO DO COBRE
METÁLICO	Calcita Cu	0
SULFETOS		
- Simples	Calcosita $Cu_2S$	+1
	Covelita CuS	+1,+2
- Complexos	Calcopirita $CuFeS_2$	+1
	Bornita $Cu_5FeS_4$	+1
	Energita $Cu_3AsS_4$	+1
	Tetraedrita $Cu_{12}(Sb,As)_4S_{13}$ Panabásio	+1,+2
ÓXIDOS		
	Cuprita $Cu_2O$	+1
	Tenorita CuO	+2
CARBONATOS		
	Malaquita $Cu_2(OH)_2CO_3$	+2
	Azurite $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$	+2
SILICATOS		
	Crisócola $CuSiO_3 \cdot 2H_2O$	+2
SULFATOS		
	Brochantita $Cu_4(OH)_6SO_4$	+2
CLORETOS		
	Atacamita $Cu_2(OH)_3Cl$	+2

Fonte: McBRIDE (1981)

esse processo de redução requeira que o nível de O<sub>2</sub> na atmosfera do solo esteja em uma concentração extremamente baixa.

Os minerais sulfetos primários, tais como bornita e calcopirita, em solos com condições aeróbicas são dissolvidos pelo processo de intemperismo; podendo a dissolução da calcopirita ser descrita como:



e assim, pode se formar um grande número de minerais secundários de Cu<sup>2+</sup>; mas estando a superfície terrestre sob condições de forte lixiviação e baixo pH, a maioria desses minerais poderá não persistir (McBRIDE, 1981). Segundo PARKER (1981) os minerais sulfetos de cobre tais como calcosita e covelita são formados de cobre lixiviado e precipitado; e os minerais de cobre oxidados são formados pelo intemperismo de sulfetos e ocorrem como óxidos, hidróxidos, carbonatos, silicatos e cloretos.

As estruturas de sulfeto de cobre são na natureza mais covalentes que as estruturas dos silicatos, óxidos ou carbonatos. Contudo, o cobre é capaz de realizar substituição isomórfica em silicatos ferromagnesianos. Sendo também provável que o Cu<sup>2+</sup> possa substituir o Fe<sup>2+</sup> e o Mg<sup>2+</sup> em piroxênios e anfibólios, desde que o Cu<sup>2+</sup> forme estruturas silicatadas análogas ["shattuckite" Cu<sub>5</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>; e "plancheite" Cu<sub>7</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>11</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]. Embora o raio iônico do Cu<sup>2+</sup> (0,73A) seja semelhante ao do Fe<sup>2+</sup> (0,78A) e Mg<sup>2+</sup> (0,72A) na coordenação octaedral, substituições isomórficas de Fe<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> em silicatos podem ser limitadas pela maior eletronegatividade do Cu<sup>2+</sup> (2,0) quando comparada a do Fe<sup>2+</sup> (1,8) ou Mg<sup>2+</sup> (1,3). Isto, devido ao fato de que, geralmente, quando a substituição em um cristal iônico é possível, o elemento que possui eletronegatividade mais baixa será preferido devido a sua capacidade em formar ligação mais iônica (McBRIDE, 1981).

### 2.1.3 - Métodos de Fracionamento

Com relação ao fracionamento de micronutrientes no solo, pode-se constatar pesquisas empregando diferentes técnicas e diversos extratores. Para determinações de cobre, com um esquema seqüencial de fracionamento, em solo calcário indiano, SAHA et al. (1991) utilizaram NH<sub>4</sub>OAc 1M (pH 7,0) para extrair a forma solúvel em água + trocável (WSEX); K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,1M e KCl 0,1M para o cobre complexado organicamente



(OC);  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  0,1M (pH 2,0) para a forma ligada ao óxido de manganês (MnOX);  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,2M +  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,2M (pH 3,0) para a forma em óxido de ferro amorfo (AMOX); e para a forma de cobre ligada ao óxido de ferro cristalino (CRYOX) usaram  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,2M +  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,2M + Ac. ascórbico 0,1M. Na camada superficial (0 - 15 cm de profundidade) a média de cobre total foi de 26,92 mg/kg e das diversas formas foram: 0,55 para WSEX; 5,48 para OC; 0,12 para MnOX; 5,03 para AMOX e 3,34 mg/kg para CRYOX. Na camada mais profunda (30 - 45 cm) a média de cobre total foi 23,08mg/kg e nas frações: Cu-WSEX=0,39; Cu-OC=3,70; Cu-MnOX=0,30; Cu-AMOX=3,59 e Cu-CRYOX=4,02 mg/kg. O cobre extraído por DTPA em solos superficiais variou de 2,5 a 7,3 mg/kg, com média de 4,8 mg/kg.

SHUMAN (1979), trabalhando com soluções de  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  e  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  para extrair, de forma seqüenciada, os micronutrientes ferro, zinco, cobre e manganês do solo, determinou, respectivamente, as formas de cobre trocável (0,03 a 0,26 mg/kg), ligado à matéria orgânica (0,62 a 5,23 mg/kg) e aos óxidos de ferro (0,05 a 2,94 mg/kg). SHUMAN (1985), usando outros extratores determinou seqüencialmente as seguintes formas e teores de cobre: trocável de 0,01 a 0,22 mg/kg [ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ]; ligado à matéria orgânica, de valores não detectados a 1,92 mg/kg [ $\text{NaOCl}$ ]; em óxidos de manganês, também não detectado a 2,83 mg/kg [ $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ ]; ligado aos óxidos de ferro amorfos, de 0,17 a 4,83 mg/kg [ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  +  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ]; e em óxidos de ferro cristalinos, de 0,50 a 20,50 mg/kg [ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  +  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  + ácido ascórbico].

No fracionamento de solos e sedimentos da Península Bolívar, Texas, as porcentagens de cobre em relação aos teores totais do elemento foram: de menos 0,7 a 2,0 para o trocável + solúvel em água; 5,6 a 13,2 para o facilmente reduzível, que corresponde ao elemento ligado aos óxidos de manganês; 29,8 a 40,3 para o ligado a matéria orgânica e aos sulfetos; 6,8 a 9,3 para o reduzível moderadamente, correspondendo ao associado aos óxidos de ferro; e para o residual de 47,1 a 63,1 (LINDAU & HOSSNER, 1982).

Estudando a influência do pH na distribuição de micronutrientes no solo SIMS & PATRICK (1978) utilizaram pH 4,5; 6,0 e 7,5; obtiveram as seguintes quantidades de cobre no solo: 1,3 a 4,4 mg/kg na forma solúvel; menos que 0,1 mg/kg de trocável; 4,7 a 4,9 mg/kg nos sítios orgânicos; apenas traços nos óxidos de manganês; e 5,6 a 8,7 mg/kg

nos óxidos de ferro. Para estas mesmas formas, sendo que testando o potencial redox, estes autores encontraram os seguintes valores: 1,8 a 5,0 mg/kg; 0,2 a 0,6 mg/kg; 0,6 a 4,5 mg/kg; menos que 0,1 mg/kg; e 4,6 a 9,9 mg/kg, respectivamente.

SIMS (1986) extraiu as formas trocável  $[Mg(NO_3)_2]$ ; complexada organicamente  $[NaOCl]$ ; ligada aos óxidos de manganês  $[NH_2OH.HCl]$ ; e ligada aos óxidos de ferro amorfos  $[NH_2OH.HCl + HCl]$  e cristalinos  $[(NH_4)_2C_2O_4 + H_2C_2O_4]$ ; encontrando os seguintes conteúdos de cobre: 0,1 mg/kg; 0,2 a 1,8 mg/kg; 0,5 a 0,6 mg/kg; 0,9 a 1,5 mg/kg e 0,7 a 1,8 mg/kg, para as respectivas formas. Observando os resultados da influência na elevação do pH, constatou-se que o teor de cada uma das frações sofria pequenas alterações para mais ou para menos, e às vezes permanecia inalterado.

Em solos calcários indianos, em uma área de clima subtropical semi-árida com monções, SINGH et al. (1988) usaram um esquema de fracionamento semelhante ao de SIMS (1986), no entanto, na extração da forma ligada aos óxidos de ferro cristalinos adicionaram o ácido ascórbico, e em adição, extraíram a forma ligada aos carbonatos. Desta maneira, encontraram os seguintes teores de cobre: 0,5 a 0,7 mg/kg na fração trocável; 0,2 a 0,6 mg/kg ligado à matéria orgânica; não detectado até menos que 0,7 mg/kg para a fração ligada aos óxidos de manganês, 1,3 a 6,8 mg/kg para a fração ligada aos óxidos de ferro amorfos e de 1,4 a 9,7 mg/kg para os cristalinos.

Em 24 solos britânicos, McLAREN & CRAWFORD (1973a) extraíram o cobre trocável e na solução do solo com  $CaCl_2$  0,05M, encontrando solos com menos de 0,010 mg/kg até 0,503 mg/kg; o cobre ligado a sítios principalmente inorgânicos, extraído com  $CH_3COOH$  2,5%, variou de traços a 0,595 mg/kg; o ligado aos sítios orgânicos, extraído com  $K_4P_2O_7$  1,0M, de 1,1 a 15,8 mg/kg; enquanto que o cobre ligado aos óxidos livres variou de zero a 11,4 mg/kg; e os teores totais de 4,4 a 63,5 mg/kg.

Estudando a distribuição e a forma de metais pesado em solos próximos a uma mina de cobre no Estado de Washington (EUA), KUO et al. (1983) extraíram o cobre trocável com  $MgCl_2$ , constatando que o teor variava de 0,5 a 182 mg/kg. Na forma ligada aos óxidos de ferro amorfos, extraída pelo oxalato, foram encontrados os maiores teores de cobre, com teores que variaram de 8 a 1695 mg/kg. O cobre ligado aos óxidos de ferro cristalinos (extraído com citrato ditionito bicarbonato) variou de 2,0 a 36,5 mg/kg, e o cobre na matéria orgânica ( $NaOCl$ ), de 1,0 a 52,0 mg/kg. Em todas as



formas, os teores absolutos de cobre foram bem elevados nas camadas próximas à superfície do solo, e diminuíram de forma abrupta nas camadas mais profundas.

Em solos da zona industrial do Estado de Indiana (EUA), MILLER & McFEE (1983) encontraram para as formas de cobre trocável + solúvel; orgânico; ocluso em óxidos de ferro não cristalino; em óxidos de manganês e em óxidos de ferro cristalinos, extraídos sequencialmente, as seguintes porcentagens médias: 1,8; 23,8; 26,4; 8,2 e 3,5, respectivamente.

#### 2.1.4 - O Cobre Disponível

MENGEL & KIRKBY (1982) definiram a disponibilidade de um nutriente para as plantas como sendo a fração do elemento no solo que está acessível às raízes das plantas.

O grau de disponibilidade de um micronutriente no solo é função de sua distribuição entre as diferentes formas, sendo que cada forma está relacionada direta ou indiretamente com a solução do solo através de alguns pseudo equilíbrios, os quais são dependentes do pH, potencial de oxidação, suprimento e atividade dos constituintes individuais do solo (HODGSON, 1963). Segundo SILLANPAA (1972), as quantidades solúveis de cobre dependem do conteúdo total do elemento e de outros fatores que regulam a sua solubilidade relativa nas diversas condições. BATAGLIA (1988) considera que a disponibilidade de um micronutriente está em função das condições do solo, assim como, do clima, do tipo de planta e das interações da planta com o ambiente. Este autor afirma, ainda, que não é possível determinar e expressar quantitativamente a disponibilidade de nutrientes no solo devido a diversidade de fatores que atuam sobre ela. No entanto, esta disponibilidade pode estar associada ou correlacionada com índices que dão uma indicação da fertilidade do solo, e são geralmente obtidos por métodos de extração química.

Segundo LUCAS & KNEZEK (1972) a disponibilidade de cobre aumenta com a diminuição do pH, mas, geralmente não há aumento significativo quando o pH decresce a valores menores do que 5,0. Por sua vez, HODGSON (1963) relatou que as quantidades de cobre extraídas com solventes químicos variam mais com o pH do solo do que a quantidade retirada pelas plantas, e que o cobre absorvido pelas plantas é



apenas levemente influenciado pelo pH. O autor citado concluiu que a quantidade e a forma de um elemento no solo são fatores importantes na resposta desse elemento a mudanças na reação do solo e, portanto, quando o elemento está presente em grande quantidade ou é adicionado ao solo em forma mais prontamente disponível, responde em alto grau às variações no pH.

Com relação ao efeito da matéria orgânica, BATAGLIA (1988) indica que o cobre é adsorvido por ela, e que este elemento ocorre na solução do solo principalmente como complexo solúvel, sendo a sua disponibilidade não controlada por precipitação, ao contrário do ferro e manganês. Segundo HODGSON (1963), a presença da matéria orgânica pode promover a disponibilidade de certos elementos, provavelmente por fornecer agentes complexantes solúveis que interferem na fixação desses elementos. STEVENSON & ARDAKANI (1972) relataram que complexos orgânicos com metais do solo podem diminuir a solubilidade destes metais, se estes complexos forem formados com ácidos húmicos, por outro lado, podem aumentar a disponibilidade quando formados com ácidos fúlvicos ou outros compostos orgânicos.

Alexander, citado por HODGSON (1963), indicou que as principais formas em que os microrganismos podem afetar a disponibilidade do elemento nutriente no solo são: (a) a liberação de íons inorgânicos durante a decomposição de materiais orgânicos (incluindo a liberação de elementos nutrientes como complexos orgânicos solúveis, bem como íons inorgânicos); (b) imobilização de íons por incorporação dentro do tecido microbial; (c) oxidação de um elemento, geralmente para formas menos disponíveis; (d) redução de formas oxidadas do elemento quando o oxigênio é limitado; (e) transformações indiretas, como mudanças no pH ou no potencial de oxidação.

O estado de oxidação do solo também pode afetar a disponibilidade do cobre, o qual tem como forma principal em solos com boa aeração o íon cúprico ( $\text{Cu}^{2+}$ ), que pode ser reduzido para a forma metálica em condições de pouca aeração, possivelmente diminuindo a disponibilidade (BATAGLIA, 1988). De acordo com Ponnampertuma, citado por FERREIRA & CRUZ (1991), o cobre não deve estar envolvido nas reações de oxidação-redução, mas as conseqüências da inundação de solos pode afetar a sua mobilidade; podendo também, a redução de óxidos de ferro (III) e manganês (IV) e a produção de agentes orgânicos complexantes aumentar a solubilidade do cobre.

Entretanto, redução dos solos provocada pela inundação pode acarretar uma menor disponibilidade do cobre, devido a elevação do pH e a redução de sulfato a sulfeto.

A respeito de interações com outros elementos observou-se que a aplicação do cobre no solo pode baixar a concentração de ferro em alguns vegetais, bem como a de molibdênio, podendo agravar a deficiência deste nutriente em determinadas plantas; se o zinco for aplicado em quantidade maior que a necessária, este elemento poderá induzir uma deficiência de cobre em determinadas culturas; e, aumentos nos níveis de fósforo no solo, acarretaram um decréscimo na concentração de cobre em citros, provavelmente devido a formação de fosfatos de cobre insolúveis (OLSEN, 1972; SILLANPAA, 1972). YANG & SKOGLEY (1990) concluíram que adições de cobre e cádmio influenciam na adsorção cinética de potássio, na capacidade tampão do potássio e na troca de potássio.

Segundo CAMARGO et al. (1986) dois extratores muito usados para a extração de cobre, zinco e ferro são: o de Mehlich-1 (solução de ácido clorídrico e sulfúrico) e o DTPA-TEA (solução contendo ácido dietileno-triaminopentacético e trietanolamina) pH 7,3; e afirmam que nos laboratórios de Pedologia do Instituto Agrônomo de Campinas o DTPA vem sendo muito utilizado, porque, no mínimo, consegue discriminar bem o comportamento do ferro, manganês e cobre com relação ao pH. Mas, as correlações entre os extratores DTPA-TEA; HCl 0,1M; Mehlich-1 e EDTA 0,1M encontradas por BATAGLIA & RAIJ (1989) em solos de São Paulo indicam que todos estes extratores são praticamente equivalentes.

GALRÃO & SOUSA (1985), trabalhando com solo orgânico de Planaltina (DF), observaram que os extratores HCl 0,1N; Mehlich-3 e DTPA apresentam boa capacidade de avaliação da disponibilidade de cobre no solo para o trigo; por outro lado, o extrator Mehlich-1 apresenta baixa capacidade. Trabalhando com solo orgânico de várzea, GALRÃO (1988) confirmou estes resultados.

Em Pernambuco, nos 11 perfis de solos da Zona Litoral-Mata, HOROWITZ & DANTAS (1973) encontraram teores de cobre extraídos com HCl 0,1N entre 0,1 e 3,6 mg/kg, e extraídos com EDTA 0,05 M variando de <0,1 a 3,3 mg/kg. Em 12 perfis de solos da zona do Agreste, DANTAS et al. (1978), usando EDTA, obtiveram teores de cobre variando de 0,25 a 2,25 mg/kg no horizonte superficial e de 0,02 a 4,25 ao longo dos perfis. Quando levaram em consideração o valor de 0,6 mg/kg como nível crítico,



encontraram apenas 2 perfis e os últimos horizontes de um terceiro com teores inferiores a este limite. O método do HCl foi o que menos extraiu cobre, teores várias vezes abaixo da detecção do espectrofotômetro de absorção atômica; no entanto, os teores extraídos pelo método DTPA-TEA variaram de 0,10 a 1,30 mg/kg de cobre.

Na Bahia, as formas disponíveis variaram de 0,2 a 5,2 mg/kg na extração com HCl; de 0,7 a 8,6 mg/kg com Na<sub>2</sub>EDTA 1%; traços a 2,1 mg/kg com NH<sub>4</sub>OAc a pH 4,8 e traços a 1,9 mg/kg usando NH<sub>4</sub>OAc a pH 7,0 (SANTANA & IGUE, 1972).

CAMARGO et al. (1982) verificaram correlação negativa entre o pH e o teor de cobre extraído com DTPA-TEA em 87% dos solos estudados, enquanto que com o cobre extraído pelo ácido duplo (Mehlich-1) a correlação foi em apenas 58% destes solos. Os autores concluíram que além do teor de cobre solúvel em DTPA-TEA diminuir com a elevação do pH, diminui também com a incubação com água. Os teores de cobre disponível encontrados por CRUZ & FERREIRA (1990) em 29 amostras de solos da região de Jaboticabal, variaram de 0,85 a 12,63  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  quando usou o Na<sub>2</sub>EDTA (1,0%) como extrator; sendo verificado que mais de 80% das amostras tinham teores de cobre inferiores a 4,0  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ . Ao usarem DTPA, a variação no teor deste elemento foi de 0,39 a 7,72  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ . BATAGLIA & RAIJ (1989), usando calagem e 4 extratores para determinar a disponibilidade de micronutrientes, encontraram o teor mínimo de 0,2  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  com os extratores DTPA, HCl e Mehlich-1, e máximo de 27,2  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  com o EDTA antes da calagem; após a calagem o teor mínimo e máximo foram 0,1 e 26,1  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  com DTPA e EDTA, respectivamente.

Em solos do cerrado, LOPES (1983) obteve uma amplitude de 0,0 a 9,7 mg/kg de cobre solúvel usando Mehlich-1 como extrator. Foi constatado que 70% das amostras tinha menos que 1,0 mg/kg de cobre, que era o valor citado como nível crítico; porém, este autor concluiu que este valor superestima o problema de deficiência de micronutrientes destes solos. Outros trabalhos (GALRÃO et al., 1978; GALRÃO & MESQUITA FILHO, 1981; GALRÃO, 1984 e 1989) também sugeriram que, nos solos do cerrado, o valor do nível crítico de cobre para as culturas do arroz, milho e soja, é inferior a 1,0 mg/kg.

LUCHESE & BOHEM (1987) coletaram 708 amostras de solos superficiais do Rio Grande do Sul e encontraram teores de cobre solúvel oscilando de menos de 0,3 a

18,3 mg/kg, usando Mehlich-1 como extrator. Como eles assumiram que 0,3 mg/kg era o nível crítico, obtiveram apenas 7% dos solos estudados na faixa de nível crítico.

FASBENDER & BORNEMISZA (1987) descreveram solos não contaminados da América Latina com teores de cobre disponível variando de 0,3 a 71 mg/kg. E citaram que Flores et al. encontraram, em solos da Costa Rica, correlações significativas de cobre disponível com a CTC e com a fração fina do solo (silte + argila).

Nos solos do oeste da Austrália, BRENNAN et al. (1980) encontraram cobre extraídos por oxalato de amônio variando de 0,04 a 1,81 mg/kg. Trabalhando com tempos de incubação de 0 a 120 dias, verificaram que nos solos onde adicionaram cobre, a incubação resultou no decréscimo da disponibilidade desse nutriente para as plantas de trigo.

Usando o DTPA como extrator em 26 amostras superficiais de solos indianos, DUTTA et al. (1989) encontraram teores de cobre disponível no solo variando de 1,14 a 4,85 mg/kg.

FAGBAMI et al. (1985), usando os extratores HCl (0,1 N), DTPA (0,005 M) e EDTA (0,05 M) em solos do Sudoeste da Nigéria, obtiveram as seguintes amplitudes nos teores de cobre: 0,40 a 17,40; 0,02 a 11,60 e 0,25 a 27 mg/kg, respectivamente.

## 2.2 - O Cobre como Nutriente para as Plantas

A essencialidade do cobre para as plantas ficou conhecida com os experimentos de Anna L. Sommer em 1931 (BUSSLER, 1981). Na maioria das plantas, segundo MENGEL & KIRKBY (1982), normalmente, o teor deste elemento é inferior a 10 mg/kg, mas em geral pode variar de 2 a 20 mg/kg na matéria seca. Estes autores, para mostrar que a mobilidade do cobre na planta é relativa, citam um exemplo que em plantas de trigo bem supridas deste nutriente, ele pode ter um fácil movimento das folhas para os grãos, mas nas plantas deficientes de cobre, este elemento é relativamente imóvel.

O cobre ocorre em compostos com funções não bem conhecidas como as das enzimas, mas de vital importância no metabolismo das plantas. Este elemento está envolvido em mecanismos de resistência às doenças e afeta: (a) o metabolismo dos



carboidratos, tendo influência sobre a fotossíntese, respiração e distribuição dos carboidratos; (b) o metabolismo do nitrogênio, onde exerce influência na fixação e redução do nitrogênio, bem como no metabolismo das proteínas (síntese e degradação); (c) o metabolismo da parede celular, principalmente pela síntese de lignina; (d) o transporte de água (lignificação dos vasos do xilema); (e) a produção de DNA e RNA; e ao se apresentar em deficiência severa, inibe a reprodução das plantas (reduz a produção de sementes e o pólen é estéril) (BUSSLER, 1981; DECHEN et al., 1991).

O íon cobre pode estar presente nas proteínas em um ou mais dos estados de oxidação (I, II ou III), sendo as principais: citocromo oxidase, oxidase do ácido ascórbico, polifenol oxidase, lacase, diamino oxidase, dismutase do superóxido, carboxilase da ribulose difosfato, plastocianina, estelacianina e umecianina (WALKER & WEBB, 1981). Pode se ainda acrescentar outras enzimas dependentes de cobre tais como catecolase, cresolase e tirosinase (MALAVOLTA, 1980).

DANTAS et al. (1978) constataram que o cobre contido nos grãos varia conforme o solo em que as plantas crescem e que a maioria das plantações que respondem a adubação com este micronutriente pode não exibir sintomas dessa deficiência nas folhas, especialmente se a quantidade de cobre for superior a 4 mg/kg.

É difícil encontrar excesso de cobre nos solos, porém, em determinadas áreas agrícolas, MELLO et al. (1989) citam que, após o uso contínuo de sulfato de cobre como fertilizante e fungicida, a ocorrência de toxidez é possível sobretudo em solos arenosos, como se verificou em citros (EUA) e videiras (França). Em solos ácidos, a toxicidade deste elemento pode ser observada mais intensamente devido à presença da forma livre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) mais disponível à adsorção radicular (GIMENEZ et al., 1992). Para FISKELL (1965) o teor total de cobre no solo varia de 1 a 3 mg/kg em áreas deficientes, e até mais de 200 mg/kg onde há acúmulos de resíduos dos produtos usados em pulverizações. Mas ainda podemos encontrar concentrações bastante elevadas deste metal em áreas próximas a minas e indústrias siderúrgicas, como foi constatado por KUO et al. (1983) e MILLER & McFEE (1983). MALAVOLTA (1980) cita como sintomatologia provocada pelo excesso deste nutriente a deficiência de ferro induzida; manchas aquosas e depois necróticas das folhas; desfolhamento precoce; diminuição no

crescimento; diminuição na ramificação; e cessação do crescimento radicular e radículas enegrecidas (cafeeiro).

Segundo LUCAS & KNEZEK (1972), baixo teor de cobre total no solo ( $\text{Cu} < 6$  mg/kg em solos minerais e  $< 30$  mg/kg em orgânicos) e altos teores de fósforo, nitrogênio e zinco são fatores que contribuem para a deficiência de cobre em plantas. No Brasil, foram feitas constatações de deficiência de cobre nas culturas do cafeeiro, cana-de-açúcar, laranjeira e hortaliças nos Estados de Alagoas, Bahia, Ceará, Espírito Santo, Minas Gerais, Pernambuco, Rio de Janeiro e São Paulo (MALAVOLTA, 1981).

Os sintomas visuais de deficiência de cobre em plantas, segundo MALAVOLTA (1980), são folhas inicialmente verde escuras localizadas em "ramos aquosos" vigorosos (laranjeiras), tornando-se cloróticas (pontas, margens); as folhas se encurvam e as nervuras podem ficar muito salientes (cafeeiro); falta de perfilhamento e "topo caído" (cana-de-açúcar); lesões na casca de ramos novos; morte descendente ("dieback") de ramos; gemas múltiplas. A nível químico é citado o aumento na concentração de nitrogênio alfa-amínico e a menor absorção de  $\text{O}_2$ . Por outro lado, BATAGLIA et al. (1992) afirmaram que, com a deficiência, as folhas novas podem ser cloróticas ou verde azuladas com as margens enroladas para cima, podendo também haver exsudação nas gemas e diminuição do florescimento e frutificação.

Os sintomas de carência de cobre em citros são: (a) folhas geralmente grandes, flácidas e de cor verde escura; (b) ramos longos e flexíveis nos primeiros estágios, podendo mostrar ramificações secundárias depois da morte descendente; (c) as folhas podem ser lanceoladas; (d) pústulas de goma podem se formar ao longo dos ramos vigorosos e na base dos pecíolos; (e) nos nós podem se formar gemas múltiplas ou brotos; (f) os frutos podem mostrar goma na ponta dos lóculos e erupções pardacentas na superfície da casca (MALAVOLTA, 1983). RODRIGUES & GALO (1960) realizaram, possivelmente, as primeiras observações de deficiência de cobre, no município de Votuporanga (SP), quando investigavam a causa de manchas pardas, salientes, em laranja pêra.

Para a cultura do cafeeiro, os trabalhos consultados por CERVELINE (1982) indicaram como sintomas de deficiência de cobre o curvamento das folhas novas em S ao longo da nervura principal e para cima; o elevado número de altos e baixos no limbo das

folhas, com clorose próximo às margens, seguida de coalescência das margens e necrose do tecido. Já a toxidez, devido a presença de doses elevadas desse elemento em solução nutritiva, causou uma paralisação e colapso do sistema radicular e distúrbios nas folhas seguido de murchamento e necroses.

MARINHO (1988) cita que Fernandes descreveu sintomas de deficiência de cobre em cana-de-açúcar em condições de campo, sendo caracterizada pela clorose (variando de moderada a severa) da folhagem, presença de um alongamento acentuado nas folhas e um envergamento característico, conhecido como "topo caído" ("drop top").



### **3 - MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1 - Seleção e Coleta dos Solos**

Para a realização deste trabalho, sete perfis de solos do Estado do Ceará foram selecionados, baseado no Levantamento Exploratório - Reconhecimento de solos do Estado do Ceará (JACOMINE et al., 1973); Levantamento Detalhado de Solos, Capacidade e Alternativas de Uso do Campus do Pici, Fortaleza (LIMA et al., 1980); Classificação dos Solos da Fazenda Experimental do Vale do Curu - Parte Alta, Pentecoste (MOTA, 1980); Levantamento Detalhado de Solos - Projeto Jaguaribe - Apodi (DNOCS); e levantamento de Reconhecimento Semidetalhado dos Solos da Região Natural da Ibiapaba (SUDEC, 1980).

Após identificação dos solos no campo, foram abertas trincheiras e coletadas amostras de cada horizonte. As amostras foram acondicionadas em sacos de plástico, identificadas e transportadas para o Laboratório de Solos da Universidade Federal do Ceará, onde foram secas ao ar, destorroadas e passadas por peneiras com malha de 2,0 mm, obtendo-se a terra fina seca ao ar (TFSA) utilizada nas determinações.

#### **3.2 - Classificação e Localização dos Solos**

A classificação de acordo com as nomenclaturas do Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (SNLCS), localização e uso atual dos solos estudados encontram-se resumidos tabela 2. A seguir, são citadas algumas informações adicionais referentes a estas classes de solos no Estado do Ceará, segundo JACOMINE et al. (1973).



Tabela 2 - Classificação, localização e uso atual dos perfis dos solos estudados.

PERFIL	SIMBOLO	CLASSIFICAÇÃO	MUNICÍPIO / LOCALIZAÇÃO	USO ATUAL
P-1	AQd	AREIA QUARTZOSA distrófica A fraco fase floresta perenifólia relevo plano	Tianguá, Fazenda Experimental da EPACE	Hortaliças.
P-2	Ae	ALUVIAL eutrófico A fraco textura média fase caatinga hiperxerófila relevo plano.	Pentecoste, Fazenda Experimental da UFC.	Milho
P-3	NC	BRUNO NÃO CÁLCICO fase caatinga hiperxerófila relevo suave e plano	Pentecoste, Fazenda Experimental da UFC	Milho e Feijão
P-4	Ce	CAMBISSOLO eutrófico latossólico Tb profundo A moderado textura média e argilosa cascalhenta fase caatinga hiperxerófila relevo plano	Quixeré, Chapada do Apodi.	Caatinga Hiperxerófila
P-5	PE	PODZÓLICO VERMELHO AMARELO eutrófico raso abruptico A fraco textura arenosa fase caatinga hiperxerófila relevo suave ondulado com problema de drenagem e salinidade.	Paraipaba, Fazenda Araças.	Cana-de- Açúcar
P-6	PV	PODZÓLICO VERMELHO AMARELO A moderado textura arenosa/ média	Fortaleza, Estação Meteorológica da UFC	Capim
P-7	LV	LATOSSOLO VERMELHO AMARELO distrófico A proeminente fase flores sub- perenifólia relevo plano e suave ondulado	Ubajara, Estação Experimental da EPACE.	Culturas anuais e Fruticultura

### 1) Areia Quartzosa Distrófica

É encontrada principalmente na zona do Litoral e da Ibiapaba, ocorrendo ainda no Cariri, sertão do Baixo Jaguaribe e sertão do Sudoeste e abrange aproximadamente 7,7 % da área do Estado. Estes solos são propícios à mecanização devido ao relevo, mas possuem fertilidade natural muito baixa, e limitações moderadas a muito fortes pela falta de água.

O perfil estudado (P-1) foi coletado no município de Tianguá, região da Ibiapaba com clima Aw' e Amw', sendo a constituição do material originário de derivados do arenito, Formação Serra Grande.

### 2) Aluvial Eutrófico

Classe de solos que ocorrem nas várzeas dos principais rios, principalmente nas zonas do sertão do Baixo e do Alto Jaguaribe, Salgado e Litoral, ocorrendo ainda em Baturité e Cariri, e representam 1,3% da superfície do Estado.

São solos de alta fertilidade e de grande potencialidade para a agricultura. A principal limitação ao uso agrícola é a deficiência hídrica, mas estão sujeitos a inundações no período chuvoso. Solos argilosos imperfeitamente drenados, também apresentam limitações ao uso de máquinas agrícolas.

No município de Pentecoste, onde as amostras do perfil (P-2) foram coletadas, o clima é classificado como Aw', sendo o material de origem composto por sedimentos fluviais do Rio Curu não consolidados, de natureza e granulometria muito variada, referentes ao Holoceno.

### 3) Bruno Não Cálculo

Esta classe de solos compõe parcialmente as zonas do sertão Centro-Norte, sertão Central e sertão do Sudoeste, aparecendo ainda nas demais zonas com exceção das zonas do Litoral, Ibiapaba e sertão do Baixo Jaguaribe. Cobre 17,9% da área estadual.

É uma classe de solos que tem grande importância para o Estado devido a grande extensão que ocupa. Possui alta fertilidade natural, mas seu uso agrícola é muito restrito devido a longos períodos secos e a pedregosidade superficial existente, constituída de calhaus e matações de quartzo.

O perfil estudado nesta classe de solos (P-3) está localizado no município de Pentecoste, onde o clima é do tipo Aw', e apresenta como material de origem saprolito de gnaiss, referente ao Pré-Cambriano indiviso.

#### 4) Cambissolo Eutrófico

Solos que alcançam apenas 1,0% da área do Estado do Ceará, e são encontrados somente na zona fisiográfica do sertão do Baixo Jaguaribe.

São solos com alta fertilidade natural mas estão em áreas com longo período seco e baixa precipitação pluvial. Apresentam relevo plano, bastante favorável à mecanização agrícola.

O solo estudado (P-4) se localiza no município de Quixeré, que possui clima Bsw'h, e foi desenvolvido a partir de calcários e arenitos calcíferos da Formação Jandaíra.

#### 5) Podzólico Vermelho Amarelo Eutrófico

De todas as classes de solos esta é a que ocupa a maior área no Estado, abrangendo 21,8% da área total. Pode ser encontrada em todas as zonas fisiográficas e sob os vários tipos de clima, material de origem e vegetação.

Solo possuidor de elevado potencial agrícola, que pode apresentar limitações à mecanização em determinadas áreas devido à pedregosidade e ao relevo (serras). Porém, onde se permite a mecanização, pode haver limitação por falta de água devido aos prolongados períodos de seca. Possuem média e alta fertilidade natural.

O perfil estudado desta classe de solos (P-5) foi coletado no município de Paraipaba, que possui clima tipo Aw', e como material de origem sedimentos areno-argilosos ou argilo-arenosos do Terciário (restos do Grupo Barreiras).



### 6) Podzólico Vermelho Amarelo

Classe de solos encontrados na zona do Litoral, sertão do Baixo Jaguaribe e de Baturité. As unidades de mapeamento cobrem 7,2% do Estado.

A baixa fertilidade natural e a forte acidez destes solos são os principais fatores limitantes ao uso agrícola. Muitas áreas permitem o uso de maquinaria agrícola, embora na maioria dos casos as precipitações possam ser insuficientes. Já na zona de Baturité, as precipitações dispensam a irrigação, mas o relevo não permite a mecanização, sendo, ainda, bastante susceptível à erosão.

O solo estudado (P-6) foi coletado no município de Fortaleza, que possui clima Aw', e como material de origem sedimentos argilo-arenosos, pertencentes à Formação Barreiras.

### 7) Latossolo Vermelho Amarelo

Estes solos são encontrados nas zonas fisiográficas do Litoral, Ibiapaba, sertão do Sudoeste, Araripe, Cariri e sertão do Salgado, chegando a cobrir 5,4% da área estadual.

Devido a extensão, relevo, características físicas, e oferecerem condições ao uso de máquinas agrícolas, considera-se que estes solos estão entre os mais importantes do Estado. Sua baixa fertilidade é a principal limitação ao uso agrícola porém, deve-se observar, ainda, a sua acidez e, em determinadas áreas, as baixas precipitações pluviais.

O solo estudado (P-7) está localizado no município de Ubajara, região da Ibiapaba, que possui clima tipo Aw' e Amw', sendo o material de origem derivado de arenito, Formação Serra Grande.

## 3.3 - Caracterização Física e Química dos Solos

Os dados das características físicas e químicas dos solos estudados são apresentados nas tabelas 3 e 4. As amostras foram analisadas seguindo a metodologia preconizada pela EMBRAPA (1979). Na análise granulométrica, empregou-se o método

**Tabela 3 - Caracterização química dos perfis dos solos.**

Hor.	Prof.	pH	C.E.	M.O.	C	N	C/N	P	Complexo sortivo							V	
									Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	H <sup>+</sup> +Al <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	S		T
cm		dS/m	.....%.....			mg/kg		.....cmol(+)/kg.....							%		
Perfil 1 - AREIA QUARTZOSA DISTRÓFICA - AQd																	
A	0 - 33	3,8	1,33	0,96	0,56	0,04	14	11	0,2	0,2	0,05	0,05	1,65	1,0	0,5	2,1	24
C1	33 - 66	4,5	0,11	0,59	0,34	0,02	17	6	0,2	0,1	0,03	0,03	1,32	0,9	0,4	1,7	24
C2	66 - 106	4,3	0,06	0,31	0,18	0,01	18	1	0,1	0,1	0,04	0,02	1,15	0,8	0,4	1,5	27
C3	106 - 153	4,4	0,05	0,31	0,18	0,01	18	1	0,1	0,1	0,03	0,03	0,99	0,6	0,3	1,3	23
C4	153+	4,4	0,05	0,30	0,17	0,01	17	1	0,1	0,2	0,03	0,06	0,99	0,7	0,4	1,4	29
Perfil 2 - ALUVIAL EUTRÓFICO - Ae																	
Ap	0 - 9	7,1	1,07	1,22	0,71	0,03	24	3	8,0	1,5	0,35	0,78	0,00	0,0	10,6	10,6	100
2C	9 - 39	7,2	0,54	0,81	0,47	0,02	23	1	7,8	2,1	0,23	0,78	0,00	0,0	10,9	10,9	100
3C	39 - 63	7,0	0,63	0,65	0,38	0,01	38	1	7,3	1,4	0,14	0,80	0,00	0,0	9,6	9,6	100
4C	63 - 80	6,8	0,92	0,60	0,35	0,01	35	2	6,0	2,5	0,13	1,15	0,08	0,0	9,8	9,8	99
5C	80+	6,7	0,92	0,57	0,33	0,01	33	2	7,0	4,0	0,12	1,55	0,08	0,0	13,0	13,0	99
Perfil 3 - BRUNO NÃO CÁLCICO - NC																	
A1	0 - 5	6,0	1,07	2,46	1,43	0,04	36	21	4,5	0,9	0,45	0,13	1,15	0,2	6,0	7,1	84
A2	5 - 20	6,3	0,54	2,50	1,45	0,02	73	5	2,3	0,7	0,17	0,11	0,41	0,1	3,3	3,7	89
AB	20 - 40	6,6	0,63	0,24	0,14	0,01	14	4	2,2	1,4	0,16	0,12	0,49	0,3	3,9	4,4	89
Bt	40 - 60	5,6	0,92	0,48	0,28	0,01	28	2	8,8	7,8	0,11	1,24	1,73	0,9	17,9	29,7	91
C	60 - 75	6,0	0,92	0,22	0,13	0,01	13	1	12,8	9,6	0,09	1,90	0,91	0,6	24,4	24,4	96
Perfil 4 - CAMBISSOLO EUTRÓFICO - Ce																	
A	0 - 4	6,6	0,82	2,86	1,66	0,08	20	5	7,5	1,4	0,83	0,11	1,30	0,0	9,8	11,1	88
BA	4 - 17	6,2	0,84	0,98	0,57	0,06	10	2	5,8	0,4	0,50	0,09	1,40	0,0	6,8	8,2	83
Bt1	17 - 61	6,2	0,05	0,46	0,27	0,04	7	2	4,6	0,6	0,32	0,08	1,30	0,0	5,6	6,9	81
Bt2	61 - 118	5,9	0,05	0,48	0,28	0,03	9	2	4,7	0,7	0,12	0,14	1,30	0,0	5,7	7,0	81
Bt3	118-198+	5,3	0,10	0,27	0,16	0,03	5	12	4,6	0,9	0,12	0,13	0,90	0,0	5,8	6,7	87

**Tabela 3 - (Continuação)**

Hor.	Prof.	pH	C.E.	M.O.	C	N	C/N	P	Complexo sortivo							V	
									Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	H <sup>+</sup> +Al <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	S		T
	cm		dS/m	%				mg/kg	cmol(±)/kg							%	
Perfil 5 - PODZÓLICO VERMELHO AMARELO EUTRÓFICO - PE																	
Ap	0 - 12	6,4	38,0	1,15	0,67	0,05	13	14	2,2	3,6	0,60	2,90	0,20	0,0	9,3	9,5	98
A	12 - 25	6,6	15,2	0,39	0,23	0,02	11	3	1,2	3,5	0,30	0,40	0,10	0,0	2,4	2,5	96
AB	25 - 50	6,5	13,8	0,39	0,23	0,01	23	4	1,1	4,3	0,20	0,70	0,10	0,0	6,3	6,4	98
Bt	50 - 80	6,6	5,4	0,39	0,17	0,01	17	1	3,9	10,1	0,20	1,70	0,10	0,0	15,9	16,0	99
Perfil 6 - PODZÓLICO VERMELHO AMARELO - PV																	
Ap	0 - 15	5,1	0,51	1,24	0,72	0,04	17	2	0,4	0,1	0,15	0,16	1,89	0,3	0,8	2,7	30
E	15 - 35	4,4	0,19	0,65	0,38	0,03	12	1	0,3	0,1	0,09	0,17	2,05	0,5	0,6	2,7	24
EB	35 - 57	4,5	0,17	0,58	0,34	0,02	14	1	0,3	0,2	0,09	0,18	2,05	0,5	0,7	2,8	26
Bt1	57 - 92	4,5	0,13	0,57	0,33	0,02	18	1	0,4	0,1	0,09	0,16	1,73	0,4	0,7	2,5	30
Bt2	92 - 124	4,9	0,16	0,45	0,26	0,02	14	1	0,4	0,1	0,15	0,15	1,26	0,3	0,8	2,1	39
BC	124+	5,0	0,09	0,52	0,30	0,01	20	1	0,4	0,1	0,15	0,16	1,26	0,2	0,8	2,1	39
Perfil 7 - LATOSSOLO VERMELHO AMARELO - LV																	
Ap	0 - 18	5,2	0,48	2,25	1,31	0,12	11	17	1,8	0,6	0,10	0,13	2,72	0,6	2,6	5,3	49
A	18 - 75	4,7	0,17	1,80	1,05	0,08	13	3	0,3	0,2	0,06	0,09	3,00	0,8	0,6	3,6	17
AB	75 - 135	5,5	0,08	1,99	1,16	0,04	40	4	0,2	0,1	0,04	0,05	2,89	0,5	0,4	3,3	12
BA	135+	5,0	0,10	1,10	0,64	0,03	21	4	0,2	0,1	0,04	0,03	1,73	0,3	0,4	2,1	19



Tabela 4 - Frações granulares e classificação textural dos solos.

Horiz.	Prof. cm	SEPARADOS DE SOLO			CLASSE TEXTURAL
		Areia	Silte	Argila	
		%			
Perfil 1 - AREIA QUARTZOSA DISTRÓFICA - AQd					
A	0 - 33	79	14	7	Areia franca
C1	33 - 66	77	14	9	Areia franca
C2	66 - 106	76	15	9	Areia franca
C3	106 - 153	71	14	15	Franco arenoso
C4	153+	70	15	15	Franco arenoso
Perfil 2 - ALUVIAL EUTRÓFICO - Ae					
Ap	0 - 9	55	27	18	Franco arenoso
2C	9 - 39	50	30	20	Franco
3C	39 - 63	57	24	19	Franco arenoso
4C	63 - 80	58	27	18	Franco arenoso
5C	80+	47	31	22	Franco
Perfil 3 - BRUNO NÃO CÁLCICO - NC					
A1	0 - 5	79	16	5	Franco arenoso
A2	5 - 20	86	11	3	Franco
AB	20 - 40	84	12	4	Franco arenoso
Bt	40 - 60	43	22	35	Franco arenoso
C	60 - 75	63	23	14	Franco
Perfil 4 - CAMBISSOLO EUTRÓFICO - Ce					
A	0 - 4	59	15	26	Franco argilo arenoso
BA	4 - 17	34	17	49	Argila
Bt1	17 - 61	32	20	48	Argila
Bt2	61 - 118	33	29	38	Franco argiloso
Bt3	118- 198+	34	29	37	Franco argiloso
Perfil 5 - PODZÓLICO VERMELHO AMARELO EUTRÓFICO - PE					
Ap	0 - 12	71	25	4	Franco arenoso
A	12 - 25	72	21	7	Franco arenoso
AB	25 - 50	76	18	6	Franco arenoso
Bt	50 - 80	60	19	21	Franco argilo Arenoso
Perfil 6 - PODZÓLICO VERMELHO AMARELO - PV					
Ap	0 - 15	83	10	7	Areia franca
E	15 - 35	70	13	17	Franco arenoso
EB	35 - 57	70	9	21	Franco argilo Arenoso
Bt1	57 - 92	61	7	32	Franco argilo Arenoso
Bt2	92 - 124	62	8	30	Franco argilo Arenoso
BC	124+	61	13	26	Franco argilo Arenoso
Perfil 7 - LATOSSOLO VERMELHO AMARELO - LV					
Ap	0 - 18	45	14	11	Franco arenoso
A	18 - 75	71	16	13	Franco arenoso
AB	75 - 135	68	24	11	Franco arenoso
BA	135+	65	23	12	Franco arenoso

da pipeta, sendo usado o hidróxido de sódio 1N como dispersante, calculando-se a distribuição percentual dos componentes da fração mineral para obter a classificação textural. Por determinações gravimétricas em amostras deformadas foram encontradas as umidades às tensões de 1/3 e 15 atm, utilizando-se o extrator de Richards de placa porosa. O pH foi determinado potenciometricamente na relação solo:água de 1:1. A determinação da condutividade elétrica (CE) foi realizada em extrato de saturação. Na determinação do carbono orgânico, a matéria orgânica do solo foi oxidada com dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico; a porcentagem de matéria orgânica (MO) foi estimada multiplicando o teor de carbono orgânico pelo fator 1,724 (devido se admitir que 58% do húmus é composto de carbono). Os cátions trocáveis ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$ ), foram extraídos com acetato de amônio 1N pH 7,0, determinando-se o cálcio e o magnésio por titulação com EDTA e o sódio e o potássio por fotometria de chama. O hidrogênio e o alumínio trocáveis foram extraídos com acetato de cálcio 1N pH 7,0, sendo a acidez resultante titulada com hidróxido de sódio 0,1N, usando-se a fenolftaleína como indicador. O valor T (capacidade de troca de cátions) foi obtido pela adição da soma das bases (S) com a acidez potencial ( $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$ ). A saturação de bases (V) foi calculada pela fórmula  $V = S \times 100/T$ . O nitrogênio total foi determinado por digestão sulfúrica e destilação Kjeldahl. O fósforo assimilável foi extraído com  $\text{HCl } 0,05\text{N} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,025\text{N}$  e determinado por colorimetria.

#### 3.4 - Fracionamento do Cobre

Na determinação das diferentes formas de cobre no solo foi adotada uma seqüência de extração proposta por SIMS (1986). Foram extraídas as frações de cobre: (1) trocável, (2) ligada à matéria orgânica, (3) ligada aos óxidos de manganês, (4) ligada aos óxidos de ferro amorfos e (5) ligada aos óxidos de ferro cristalinos. Em adição foi determinado o cobre total e estimado o cobre residual subtraindo-se do teor total o somatório das cinco frações determinadas.

Para a extração do cobre trocável (Cu-Troc) foram pesados 5,0 g de TFSA em tubo de centrifuga de 50 ml e adicionados 20 ml do extrator nitrato de magnésio 1M (SHUMAN, 1985). Os Tubos foram agitados por 2 horas, centrifugados, e o

R 624225





sobrenadante filtrado e recolhido. Em seguida, os tubos com solos foram adicionados com 20 ml de água destilada, agitados por 3 min, centrifugados e o sobrenadante filtrado e juntado ao anterior para análise.

Para extração do cobre ligado à matéria orgânica (Cu-Org), foi usada uma solução de hipoclorito de sódio a 5,0%, e pH ajustado a 8,5 com HCl (SHUMAN, 1983). Após a extração do Cu-Troc, aos tubos com solos foram adicionados 10 ml da solução, em seguida foram aquecidos em banho maria a 100 °C por 30 min, centrifugados e os sobrenadantes filtrados e coletados. O processo foi repetido uma segunda vez com o mesmo extrator, e uma terceira com 10 ml de água destilada, juntando-se os três sobrenadantes para análise.

Para as extrações posteriores, os solos, que tiveram o Cu-Troc e o Cu-Org extraídos, foram secos ao ar, macerados em grau de porcelana e passados por uma peneira de aço-inoxidável com malha de 0,5 mm.

Na extração da fração ligada aos óxidos de manganês (Cu-OMn) 2,5 g do solo macerado foram colocados em tubos de centrífuga, adicionados 25 ml de cloridato de hidroxilamina 0,1M a pH 2,0 corrigido com ácido clorídrico (CHAO, 1972). Após agitação de 30 min, os tubos foram centrifugados, os sobrenadantes filtrados e destinados para análise.

Em seguida, para lavagem, os solos dos tubos foram agitados por 3 min com 25 ml de água destilada, centrifugados e os sobrenadantes descartados, ficando o solo pronto para a próxima extração.

A metodologia empregada para extração do cobre ligado aos óxidos de ferro amorfos (Cu-OFeA) foi a descrita por CHAO & ZHOU (1983). Foram colocados 25 ml da solução de cloridato de hidroxilamina 0,25M + ácido clorídrico 0,25M nos tubos com solos, aquecidos com agitação em banho maria a 50 °C por 30 min. Depois foram centrifugados, os sobrenadantes filtrados e coletados para análise. Os solos remanescentes nos tubos foram lavados como na fração anterior.

Na extração do cobre ligado a óxidos de ferro cristalinos (Cu-OFeC) foi usada uma solução de oxalato de amônio 0,2M + ácido oxálico 0,2M com pH 3,0 corrigido com hidróxido de amônio (SIMS, 1986). Vinte e cinco mililitros da solução extratora foram adicionados nos tubos com solos, aquecidos em banho maria a 100°C por 30 min e



agitados em intervalos de 10 min. Em seguida, foram centrifugados, e os sobrenadantes filtrados e coletados para análise.

Para a determinação do conteúdo do cobre total no solo (Cu-Total), seguiu-se a metodologia descrita por HOROWITZ & ELRICK (1985). Em cadinho de teflon foram pesados 0,5 g de solo (TFSA), adicionados 6 ml de ácido nítrico e aquecidos a 200 °C por 30 min. Os cadinhos foram retirados da placa aquecedora e após 5 min acrescidos de 6 ml de ácido fluorídrico + 2 ml de ácido perclórico e novamente aquecidos até o aparecimento de fumos brancos. Os cadinhos foram retirados da placa aquecedora por 5 min, acrescidos de 2 ml de ácido perclórico, retornando à placa aquecedora até aparecimento de fumos brancos, tomando-se o cuidado de evitar a secura completa. Em seguida, os cadinhos foram retirados da placa aquecedora, adicionados 2 ml de ácido clorídrico diluído (1:1) e 10 ml de água destilada, retornando a aquecer a 100 °C até total dissolução dos resíduos. Após o resfriamento filtrou-se e completou-se o volume a 50 ml com água destilada, obtendo-se o extrato para análise.

### 3.5 - Cobre Disponível

O cobre disponível foi determinado usando-se três extratores, pelos procedimentos descritos a seguir.

Para a determinação do cobre solúvel no extrator de Mehlich-1 (HCl 0,05N + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,025N), também conhecido como Carolina do Norte ou Duplo Ácido, 5,0 g de solo (TFSA) e 25 ml do extrator foram postos em tubos de centrifuga e agitados por 15 min (GALRÃO & SOUSA, 1985), passando posteriormente por centrifugação para obtenção do sobrenadante para análise.

No caso da determinação do cobre extraível por solução de EDTA, optou-se pela metodologia descrita por MURAOKA et al. (1983), que empregou o EDTA dissódico + cloreto de cálcio 0,01M, com o pH ajustado de acordo com o pH do solo com trietanolamina 0,1M. Para isto, 2,5 g de solo e 25 ml da solução foram agitados em erlenmeyer de 125 ml, durante 60 min, filtrando-se em seguida para obtenção do extrato a ser analisado.

Para extração do cobre com DTPA, 20,0 g de TFSA foram agitados durante 1 hora com 40 ml da solução DTPA 0,005M + TEA 0,01M, pH 7,3, e obtido o extrato após filtragem (LINDSAY & NORVEL, 1978).

Todos os extratos foram determinados no Espectrofotômetro de Absorção Atômica, com comprimento de onda de 324,7 nm.

### 3.6 - Análise Estatística

Foram feitas análises de correlação e regressão linear simples entre as formas de cobre extraídas seqüencialmente, destas formas com as características do solo e com o cobre disponível em 3 extratores, entre os 3 extratores, e do cobre disponível com as características do solo, seguindo metodologia descrita por COSTA NETO (1977).

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações do cobre total e das frações extraídas pelo método seqüenciado se encontram na tabela 5 e a distribuição percentual destas frações estão na tabela 6. Os teores de cobre disponível obtidos pelos extratores de Mehlich-1, EDTA e DTPA, com suas respectivas porcentagens em relação ao total, são apresentadas na tabela 7.

### 4.1 - Cobre Trocável

O cobre trocável foi a fração que se encontrou em menor quantidade (média de 0,16 mg/kg) nos solos estudados (Tabela 5), verificando-se traços de cobre até 0,3 mg/kg. Estes resultados se assemelham aos obtidos por McLAREN & CRAWFORD (1973a) em 24 solos britânicos (0,01 a 0,50 mg/kg) e por SHUMAN (1979, 1985) em solos dos EUA (0,01 a 0,26 mg/kg). Porém, em todos os perfis, os teores ficaram abaixo dos encontrados por SING et al. (1988) em solos calcários da Índia (0,6 a 0,7 mg/kg) e abaixo das médias (0,55; 0,37 e 0,39 mg/kg) nas três profundidades dos ultisol indianos estudados por SAHA et al. (1991).

Comparando os solos na Tabela 5, verifica-se que a menor quantidade de Cu-Troc foi apresentada pelo Podzólico Vermelho Amarelo (traços), e a maior pelo Cambissolo (média de 0,26 mg/kg), enquanto os demais solos apresentaram posições intermediárias. Na tabela 6 observa-se que, dentre as frações determinadas, o Cu-Troc apresentou as menores proporções em quase todos os horizontes dos solos estudados, resultados estes, semelhantes aos indicados por McLAREM & CRAWFORD (1973a), LINDAU & HOSSNER (1982), KUO et al. (1983), SHUMAN (1988), SING et al. (1988) e SAHA et al. (1991).



Tabela 5 - Concentrações das frações de cobre nos solos.

HORIZ.	PROF.	Cu-Troc	Cu-Org	Cu-OMn	Cu-OfeA	Cu-OfeC	Soma Fra.	Cu-Res	Cu-Total
	cm	mg/kg							
<b>Perfil 1 - AREIA QUARTZOSA - AQd</b>									
A	0 - 33	0,3	0,8	0,1	0,7	0,8	2,7	1,8	4,5
C1	33 - 66	0,2	0,8	0,1	0,9	0,7	2,7	1,2	3,9
C2	66 - 106	0,1	0,5	0,1	0,6	0,7	2,0	2,3	4,3
C3	106 - 153	0,1	0,5	0,1	0,6	0,6	1,9	1,9	3,8
C4	152+	0,1	0,5	0,3	0,7	0,9	32,5	2,0	4,5
<b>Média</b>		<b>0,16</b>	<b>0,62</b>	<b>0,14</b>	<b>0,70</b>	<b>0,74</b>	<b>2,36</b>	<b>1,84</b>	<b>4,20</b>
<b>Perfil 2 - ALUVIAL EUTRÓFICO - Ae</b>									
Ap	0 - 9	0,2	1,4	0,1	4,6	5,2	11,5	13,8	25,3
2C	9 - 39	0,2	1,0	0,2	5,2	5,5	12,1	11,9	24,0
3C	39 - 63	0,1	0,9	0,3	5,5	5,7	12,5	12,6	25,1
4C	63 - 80	0,2	1,1	0,4	6,3	4,6	12,6	14,5	27,1
5C	80+	0,2	1,9	0,6	7,4	6,8	16,9	14,2	31,1
<b>Média</b>		<b>0,18</b>	<b>1,26</b>	<b>0,32</b>	<b>5,80</b>	<b>5,56</b>	<b>13,12</b>	<b>13,40</b>	<b>26,52</b>
<b>Perfil 3 - BRUNO NÃO CÁLCICO - NC</b>									
A1	0 - 5	0,3	2,4	0,3	1,7	2,3	7,0	9,2	16,2
A2	5 - 20	0,3	1,9	0,4	1,7	1,9	6,2	8,8	15,0
AB	20 - 40	0,2	1,3	0,4	2,0	2,1	6,0	7,5	13,5
Bt	40 - 60	0,1	2,2	0,4	3,8	5,6	12,1	12,7	24,8
C	60 - 75	0,1	2,2	0,6	4,5	6,3	13,7	12,7	26,4
<b>Média</b>		<b>0,20</b>	<b>2,00</b>	<b>0,42</b>	<b>2,74</b>	<b>3,64</b>	<b>9,00</b>	<b>10,18</b>	<b>19,18</b>

Tabela 5 - (Continuação)

HORIZ.	PROF.	Cu-Troc	Cu-Org	Cu-OMn	Cu-OFeA	Cu-OFeC	Soma Fra.	Cu-Res	Cu-Total
	cm	.....mg/kg.....							
<b>Perfil 4 - CAMBISSOLO EUTRÓFICO - Ce</b>									
A	0 - 4	0,3	0,6	0,1	4,7	4,2	9,9	65,1	75,0
BA	4 - 17	0,3	0,6	0,3	4,7	2,7	8,6	60,3	68,9
Bt1	17 - 61	0,3	0,7	0,8	3,8	2,3	7,9	54,3	62,2
Bt2	61 - 118	0,2	0,5	1,1	2,7	2,2	6,7	55,8	62,5
Bt3	118 - 198+	0,2	0,3	1,0	2,2	2,8	6,5	53,8	60,3
<b>Média</b>		<b>0,26</b>	<b>0,54</b>	<b>0,66</b>	<b>3,62</b>	<b>2,84</b>	<b>7,92</b>	<b>57,86</b>	<b>65,78</b>
<b>Perfil 5 - PODZÓLICO VERMELHO AMARELO EUTRÓFICO - PE</b>									
Ap	0 - 12	0,2	0,6	0,1	1,7	1,4	4,0	9,0	13,0
A	12 - 25	0,3	0,5	0,3	1,7	1,4	4,2	4,1	8,3
AB	25 - 50	0,1	0,4	0,3	1,4	1,1	3,3	3,4	6,7
Bt	50 - 80	0,2	0,2	0,2	1,8	2,2	4,6	7,7	12,3
<b>Média</b>		<b>0,20</b>	<b>0,43</b>	<b>0,23</b>	<b>1,65</b>	<b>1,53</b>	<b>4,03</b>	<b>6,05</b>	<b>10,08</b>
<b>Perfil 6 - PODZÓLICO VERMELHO AMARELO - PV</b>									
Ap	0 - 15	traços	1,2	0,4	1,0	1,1	3,7	0,9	4,6
E	15 - 35	traços	0,9	0,2	0,7	1,0	2,8	1,1	3,9
EB	35 - 57	traços	0,7	0,4	1,0	1,3	3,4	1,3	4,7
Bt1	57 - 92	traços	0,6	0,4	0,8	1,3	3,1	0,9	4,0
Bt2	92 - 124	traços	0,8	0,4	0,8	1,1	3,1	1,3	4,4
BC	124+	traços	0,9	0,5	0,8	1,0	3,2	1,7	4,9
<b>Média</b>		<b>traços</b>	<b>0,85</b>	<b>0,38</b>	<b>0,85</b>	<b>1,13</b>	<b>3,21</b>	<b>1,20</b>	<b>4,41</b>

Tabela 6 - Distribuição percentual das frações de cobre nos solos.

Tabela 5 - (Continuação)

HORIZ.	PROF.	Cu-Troc	Cu-Org	Cu-OMn	Cu-OFeA	Cu-OFeC	Soma Fra.	Cu-Res	Cu-Total
	cm	.....mg/kg.....							
<b>Perfil 7 - LATOSSOLO VERMELHO AMARELO - LV</b>									
Ap	0 - 18	0,1	0,3	0,1	1,8	2,5	4,8	1,7	6,5
A	18 - 75	0,1	0,3	0,1	1,0	1,3	2,8	2,1	4,9
AB	75 - 135	0,2	0,2	0,1	2,1	0,9	3,5	2,3	5,8
BA	135+	0,2	0,3	0,2	1,2	0,4	2,3	3,3	5,6
<b>Média</b>		<b>0,15</b>	<b>0,28</b>	<b>0,13</b>	<b>1,52</b>	<b>1,27</b>	<b>3,35</b>	<b>2,35</b>	<b>5,70</b>
<b>MÉDIA GERAL</b>		<b>0,16</b>	<b>0,88</b>	<b>0,34</b>	<b>2,41</b>	<b>2,41</b>	<b>6,20</b>	<b>13,45</b>	<b>19,65</b>



**Tabela 6 - Distribuição percentual das frações de cobre nos solos.**

<b>HORIZ.</b>	<b>PROF.</b>	<b>Cu-Troc</b>	<b>Cu-Org</b>	<b>Cu-OMn</b>	<b>Cu-OFeA</b>	<b>Cu-OFeC</b>	<b>Soma Fra.</b>	<b>Cu-Res</b>	<b>Cu-Total</b>
	cm	%							
<b>Perfil 1 - AREIA QUARTZOSA - AQd</b>									
A	0 - 33	6,7	17,8	2,2	15,6	17,8	60,0	40,0	100,0
C1	33 - 66	5,1	20,5	2,6	23,1	17,9	69,2	30,8	100,0
C2	66 - 106	2,3	11,6	2,3	14,0	16,3	46,5	53,5	100,0
C3	106 - 153	2,6	13,2	2,6	15,8	15,8	50,0	50,0	100,0
C4	152+	2,2	11,1	6,7	15,6	20,0	55,6	44,4	100,0
<b>Média</b>		<b>3,78</b>	<b>14,84</b>	<b>3,28</b>	<b>16,82</b>	<b>17,56</b>	<b>56,26</b>	<b>43,74</b>	
<b>Perfil 2 - ALUVIAL EUTRÓFICO - Ae</b>									
Ap	0 - 9	0,8	5,5	0,4	18,2	20,6	45,5	54,5	100,0
2C	9 - 39	0,8	4,2	0,8	21,7	22,9	50,4	49,6	100,0
3C	39 - 63	0,4	3,6	1,2	21,9	22,7	49,8	50,2	100,0
4C	63 - 80	0,7	4,1	1,5	23,2	17,0	46,5	53,5	100,0
5C	80+	0,6	6,1	1,9	23,8	21,9	54,3	45,7	100,0
<b>Média</b>		<b>0,66</b>	<b>4,7</b>	<b>1,16</b>	<b>21,76</b>	<b>21,02</b>	<b>49,30</b>	<b>50,70</b>	
<b>Perfil 3 - BRUNO NÃO CÁLCICO - NC</b>									
A1	0 - 5	1,9	14,8	1,9	10,5	14,2	43,2	56,8	100,0
A2	5 - 20	2,0	12,7	2,7	11,3	12,7	41,3	58,7	100,0
AB	20 - 40	1,5	9,6	3,0	14,8	15,6	44,4	55,6	100,0
Bt	40 - 60	0,4	8,9	1,6	15,3	22,6	48,8	51,2	100,0
C	60 - 75	0,4	8,3	2,3	17,0	23,9	51,9	48,1	100,0
<b>Média</b>		<b>1,24</b>	<b>10,86</b>	<b>2,30</b>	<b>13,78</b>	<b>17,80</b>	<b>45,92</b>	<b>54,08</b>	

Tabela 6 - (Continuação)

HORIZ.	PROF.	Cu-Troc	Cu-Org	Cu-OMn	Cu-OFeA	Cu-OFeC	Soma Fra.	Cu-Res	Cu-Total	
	cm	.....%								
<b>Perfil 4 - CAMBISSOLO EUTRÓFICO - Ce</b>										
A	0 - 4	0,4	0,8	0,1	6,3	5,6	13,2	86,8	100,0	
BA	4 - 17	0,4	0,9	0,4	6,8	3,9	12,5	87,5	100,0	
Bt1	17 - 61	0,5	1,1	1,3	6,1	3,7	12,7	87,3	100,0	
Bt2	61 - 118	0,3	0,8	1,8	4,3	3,5	10,7	89,3	100,0	
Bt3	118 - 198+	0,3	0,5	1,7	3,6	4,6	10,8	89,2	100,0	
<b>Média</b>		<b>0,38</b>	<b>0,82</b>	<b>1,06</b>	<b>5,42</b>	<b>4,26</b>	<b>11,98</b>	<b>88,02</b>		
<b>Perfil 5 - PODZÓLICO VERMELHO AMARELO EUTRÓFICO - PE</b>										
Ap	0 - 12	1,5	4,6	0,8	13,1	10,8	30,8	69,2	100,0	
A	12 - 25	3,6	6,0	3,6	20,5	16,9	50,6	49,4	100,0	
AB	25 - 50	1,5	6,0	4,5	20,9	16,4	49,3	50,7	100,0	
Bt	50 - 80	1,6	1,6	1,6	14,6	17,9	37,4	62,6	100,0	
<b>Média</b>		<b>2,05</b>	<b>4,55</b>	<b>2,63</b>	<b>17,28</b>	<b>15,50</b>	<b>42,03</b>	<b>57,97</b>		
<b>Perfil 6 - PODZÓLICO VERMELHO AMARELO - PV</b>										
Ap	0 - 15	-	26,1	8,7	21,7	23,9	80,4	19,6	100,0	
E	15 - 35	-	23,1	5,1	17,9	25,6	71,8	28,2	100,0	
EB	35 - 57	-	14,9	8,5	21,3	27,7	72,3	27,7	100,0	
Bt1	57 - 92	-	15,0	10,0	20,0	32,5	77,5	22,5	100,0	
Bt2	92 - 124	-	18,2	9,1	18,2	25,0	70,5	29,5	100,0	
BC	124+	-	18,4	10,2	16,3	20,4	65,3	34,7	100,0	
<b>Média</b>		<b>-</b>	<b>19,28</b>	<b>8,60</b>	<b>19,23</b>	<b>25,85</b>	<b>72,97</b>	<b>27,03</b>		

Tabela 6 - (Continuação)

HORIZ.	PROF.	Cu-Troc	Cu-Org	Cu-OMn	Cu-OFeA	Cu-OFeC	Soma Fra.	Cu-Res	Cu-Total
	cm	.....%							
<b>Perfil 7 - LATOSSOLO VERMELHO AMARELO - LV</b>									
Ap	0 - 18	1,5	4,6	1,5	27,7	38,5	73,8	26,2	100,0
A	18 - 75	2,0	6,1	2,0	20,4	26,5	57,1	42,9	100,0
AB	75 - 135	3,4	3,4	1,7	36,2	15,5	60,3	39,7	100,0
BA	135+	3,6	5,4	3,6	21,4	7,1	41,1	58,9	100,0
<b>Média</b>		<b>2,63</b>	<b>4,28</b>	<b>2,2</b>	<b>26,43</b>	<b>21,90</b>	<b>58,08</b>	<b>41,92</b>	
<b>MÉDIA GERAL</b>		<b>1,44</b>	<b>9,10</b>	<b>3,23</b>	<b>17,03</b>	<b>17,88</b>	<b>48,69</b>	<b>51,31</b>	



Quanto à distribuição no perfil, os maiores teores de Cu-Troc foram encontrados nos horizontes superficiais, com exceção para o Latossolo, o qual apresentou os maiores teores nos horizontes mais profundos. Comportamento possivelmente associado a maior capacidade de troca de cátions das camadas superficiais que também apresentam maiores teores de matéria orgânica (Tabela 3).

#### 4.2 - Cobre na Matéria Orgânica

O cobre ligado à matéria orgânica apresentou teor médio de 0,88 mg/kg (Tabela 5), e variação entre 0,2 e 2,4 mg/kg, sendo estes dados análogos aos de SHUMAN (1979, 1983, 1985), SIMS (1986), SINGH et al. (1988) e aos de SIMS & PATRICK (1978) quando variaram o potencial elétrico do solo. Entretanto, McLAREN & CRAWFORD (1973a) e SAHA et al. (1991) obtiveram quantidades superiores. Como era de se esperar, esta fração apresentou os teores mais elevados nas camadas superficiais dos perfis e diminuiu com a profundidade.

Considerando os teores médios do Cu-Org, os solos estudados apresentaram a seguinte ordem decrescente: NC > Ae > PV > AQd > Ce > PE > LV. Ao comparar os teores de cobre na matéria orgânica (Tabela 5) com o conteúdo de matéria orgânica do solo (Tabela 3), observa-se que o Latossolo Vermelho Amarelo apresentou os maiores teores de matéria orgânica e um dos menores teores de Cu-Org, sugerindo que o conteúdo de cobre na matéria orgânica varia entre os solos. Este fato, e os baixos conteúdos de matéria orgânica nos solos estudados, devem ter contribuído na ausência de correlação verificada entre estas características (Tabela 9). Os teores do cobre complexado organicamente são bem inferiores aos do residual e dos oclusos em óxidos, mas são de grande importância para os vegetais, já que é a forma que provavelmente mais contribui para a fração isotopicamente trocável (McLAREN & CRAWFORD, 1974 e KLINE & RUST, 1966). Com relação à distribuição percentual (Tabela 6), a fração Cu-Org apresentou os menores valores no Cambissolo (0,5 a 1,1%), e os maiores no Podzólico Vermelho Amarelo (14,9 a 26,1%). A matéria orgânica, em alguns solos (PV e AQd), deve constituir uma das principais reservas de cobre, pois estes solos

apresentaram os maiores valores percentuais de Cu-Org e possuem os menores teores de Cu-Total.

#### 4.3 - Cobre em Óxidos de Manganês

A fração de cobre ligada aos óxidos de manganês variou de 0,1 a 1,1 mg/kg e teve média de 0,34 mg/kg (Tabela 5). Teores de Cu-OxMn dentro desta faixa de valores foram encontrados em solos dos EUA por SHUMAN (1983, 1985) e SIMS (1986), e em solos indianos por SING et al. (1988) e SAHA et al. (1991). Valores inferiores a 0,1 mg/kg foram relatados por SIMS & PATRICK (1978) em solos norte americanos.

Com exceção para a Areia Quartzosa e para o Latossolo, os teores de Cu-OxMn foram superiores aos de Cu-Troc (PE, Ce, PV, Ae, NC), e foram inferiores aos das demais frações de cobre. Considerando as médias dos perfis, os maiores teores de Cu-OxMn foram observados no Ce seguido do NC e PV, e os menores no LV e AQd. Esta fração representou entre 0,1 e 10,2% do cobre total dos solos (Tabela 6), encontrando-se os maiores percentuais na Areia Quartzosa (2,2 a 6,7%) e no Podzólico Vermelho Amarelo (5,1 a 10,2%), os quais também apresentaram os menores valores de Cu-Total.

Contrariamente ao Cu-Troc e Cu-Org os teores de Cu-OxMn apresentaram uma tendência de aumentar com a profundidade. Este comportamento se justifica devido ao fato que os óxidos de manganês, nestes solos, também aumentam com a profundidade (dados não publicados). Incrementos do Cu-OxMn com a profundidade também foram encontrados por SAHA et al. (1991) em vários ultisol da Índia. SHUMAN (1985) trabalhando com 16 solos do sudeste dos EUA, verificou que a maioria dos solos apresentou valores mais elevados de Cu-OxMn no horizonte B em relação ao A.

#### 4.4 - Cobre em Óxidos de Ferro Amorfos e Cristalinos

Os solos estudados apresentaram teores de cobre nos óxidos amorfos bastante próximos aos de cobre ligado aos óxidos de ferro cristalinos, com valores na faixa de 0,6 a 7,4 mg/kg (Tabela 5) para o Cu-OxFeA, e entre 0,4 e 6,8 mg/kg para o Cu-OxFeC, tendo os dois uma mesma média geral (2,41 mg/kg). Resultados com faixa de variação



semelhante para estas frações foram registradas por SIMS (1986), SHUMAN (1985), SING et al. (1988) e SAHA et al. (1991).

Trabalhando com os mesmos solos GUIMARÃES (1993) encontrou relações Feo/Fed (ferro extraído por oxalato / ferro extraído por ditionito) que variaram de 0,52 a 0,94, sugerindo que os mesmos apresentam uma predominância de óxidos de ferro amorfos sobre os cristalinos. O mesmo autor ainda indica que as altas e relativamente próximas relações Feo/Fed nos diferentes perfis estudados, sugerem um grau de intemperismo bastante semelhante destes solos. Embora nestes solos exista uma predominância de óxidos de ferro amorfos sobre os cristalinos, observou-se perfis onde os teores de Cu-OxFeC estão ligeiramente superiores aos de Cu-OxFeA (NC, AQd e PV). Por outro lado, a distribuição de seus conteúdos nos perfis também não seguiu um padrão definido, tendo sido encontrando, em alguns casos, maiores teores nas camadas superficiais (AQd, LV e Ce), enquanto em outros, o conteúdo aumentou com a profundidade. Fatos estes, que também podem ser verificados na distribuição percentual. Estas diferenciações possivelmente ocorreram durante o processo de cristalização, o qual, segundo Schwertmann et al. citados por BESOAIN (1985), é influenciado pelas condições ambientais, fatores cinéticos e incorporação de íons estranhos da solução do solo.

Os maiores teores de cobre ligado aos óxidos de ferro (ambas as formas) foram encontradas no solo Aluvial (média de 5,80 mg/kg para amorfos e 5,56 mg/kg para cristalinos) e os menores teores na Areia Quartzosa (média de 0,70 mg/kg para amorfos e 0,74 mg/kg para cristalinos), constituindo o Cu-OxFeA de 3,6 a 36,2% do Cu-Total e o Cu-OxFeC de 3,7 a 38,5% do total. Considerando os teores médios do cobre ligado a ambos óxidos de ferro, os solos estudados apresentaram a seguinte ordem decrescente de conteúdo: Ae > Ce > NC > PE > LV > PV > AQd.

#### 4.5 - Cobre Total

Nos solos estudados o conteúdo de Cu-Total variou de 3,8 a 75,0 mg/kg, com média de 19,65 mg/kg. Resultados com faixa de valores similares foram relatados em solos de Pernambuco (entre 2,2 e 79,4 mg/kg) por HOROWITZ & DANTAS (1973), e



em solos da região cacauzeira da Bahia (entre 1,8 e 61,8 mg/kg, quando usaram como extrator  $\text{HClO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; e traços a 98,1 mg/kg com  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) por SANTANA & IGUE (1972). Em solos de São Paulo, JACINTO et al. (1969) encontraram teores mais elevados (23 a 126 mg/kg), porém, VALADARES (1975) encontrou uma faixa de variação bem mais ampla (de 1,0 a 371,1 mg/kg).

Diversos trabalhos com solos de diferentes localidades do mundo encontraram teores de cobre total semelhantes e/ou superiores aos determinados neste estudo. Assim, foram encontrados teores de cobre total que variam nos solos do sudoeste da Nigéria de 1,6 a 140 mg/kg (FAGBAMI et al., 1985); escoceses, de 0,93 a 110 mg/kg (REAVES & BERROW, 1984); orgânicos do leste do Canadá, de 8,3 a 537,5 mg/kg (LEVESQUE & MATHUR, 1986); solos indianos calcários de 11,9 a 48,1 mg/kg e ultisol de 9,5 a 41,0 mg/kg (SING et al., 1988; SAHA et al., 1991); do sudeste dos EUA, de 1,6 a 47,8 mg/kg (SHUMAN, 1979); do Texas (EUA), de 5,1 a 13,4 mg/kg (LINDAU & HOSSNER, 1982); da zona industrial de Indiana (EUA), de 1,5 a 150 mg/kg (MILLER & McFEE, 1983); britânicos, de 4,4 a 63,5 mg/kg (McLAREN & CRAWFORD, 1973a); e do oeste australiano, de 1,0 a 7,5 mg/kg (BRENNAN et al., 1980).

Ao se comparar os teores médios de Cu-Total dos solos (Tabela 5), pode-se observar o aumento no conteúdo na seguinte ordem: AQd < PV < LV < PE < NC < Ae < Ce. Levando-se em consideração que a maior parte do cobre no solo se encontra na fração residual, e que esta fração é constituída principalmente por minerais primários e secundários estáveis, derivados do material de origem, pode-se deduzir que os mesmos condicionaram os teores de Cu-Total nos solos. Assim, os baixos teores de Cu-Total verificados na AQd, originada de arenito Formação Serra Grande, são explicados porque nelas predomina a fração textural areia, a qual é constituída entre 99 e 100% de quartzo, mineral pobre em cobre. Também deve-se destacar que altas concentrações de Cu-Total nem sempre dependem do material de origem, podendo haver influência do processo pedogenético que favoreça o acúmulo de alguns elementos em particular. Desta forma, os altos teores do Cu-Total observados no Cambissolo, derivado do Calcário da Formação Jandaíra, possivelmente foi causado por uma concentração do cobre no solo residual durante o processo de intemperismo das rochas calcárias (HODGSON, 1963). FAGBAMI et al. (1985) também constataram que em solos mais evoluídos, o conteúdo

de Cu-Total se correlacionou mais com os processos geomorfológicos, vegetação e uso do solo, do que com a composição química das rochas parientais. Por outro lado, constatações da influência do material de origem sobre o conteúdo do cobre também foram feitas por outros autores (NAIR & COTTENIE, 1971; TILLER, 1958; VALADARES, 1975).

Observando-se os resultados na tabela 5, nota-se que os teores de Cu-Total no solo não têm uma distribuição uniforme no perfil, ora aumentando, ora diminuindo com a profundidade, com exceção para o Aluvial e o Cambissolo, onde os teores de cobre aumentaram e diminuíram com a profundidade, respectivamente. Constatações sobre a falta de uniformidade na distribuição do cobre no perfil também foram observadas em solos de Pernambuco (HOROWITZ & DANTAS, 1973), da região cacauzeira da Bahia (SANTANA & IGUE, 1973), de São Paulo (VALADARES, 1975), britânicos (REAVES & BERROW, 1984) e nigerianos (FAGBAMI et al., 1985).

#### 4.6 - Cobre Residual

O conteúdo estimado do cobre residual (Tabela 5) variou de 0,9 a 61,5 mg/kg, com média de 13,45 mg/kg. Tomando-se como base os teores médios de Cu-Res nos perfis, os solos estudados seguem a seguinte ordem decrescente de conteúdo: Ce > Ae > NC > PE > LV > AQd > PV, sendo esta ordem similar a do Cu-Total, causada pela elevada proporção (entre 19,6 e 89,3%) que esta fração ocupa dentro do Cu-Total (Tabela 6). Também de maneira semelhante ao Cu-Total, o Cu-Residual não seguiu um padrão de distribuição uniforme no perfil.

#### 4.7 - Cobre Disponível

O cobre disponível obtido com o extrator de Mehlich-1 variou de 0,06 a 1,66 mg/kg, com média de 0,85 mg/kg (Tabela 7). Resultados semelhantes foram encontrados por LOPES (1983) em solos do cerrado, o qual obteve teores entre 0,0 e 9,7 ppm, porém, 70% das 518 amostras estavam abaixo de 1,0 ppm. Teores na faixa de 0,2 a 4,5



Tabela 7 - Teores de cobre disponível nos horizontes dos solos.

HORIZ.	PROF. cm	COBRE DISPONÍVEL					
		Mehlich		EDTA		DTPA	
		mg/kg	%*	mg/kg	%*	mg/kg	%*
<b>PERFIL 1 - AREIA QUARTZOSA DISTRÓFICA - AQd</b>							
A	0- 33	0,11	2,4	0,28	6,2	0,22	4,9
C1	33- 66	0,10	2,6	0,20	5,1	0,14	3,6
C2	66-106	0,09	2,1	0,20	4,7	0,26	6,0
C3	106-153	0,06	1,6	0,16	4,2	0,22	5,8
C4	153+	0,40	8,9	0,38	8,4	0,61	13,6
<b>Média</b>		<b>0,15</b>	<b>3,52</b>	<b>0,24</b>	<b>5,72</b>	<b>0,29</b>	<b>6,78</b>
<b>PERFIL 2 - ALUVIAL EUTRÓFICO - Ae</b>							
Ap	0- 9	1,59	6,3	0,82	3,2	1,76	7,0
2C	9- 39	1,62	6,8	0,89	3,7	1,74	7,3
3C	39- 63	1,51	6,0	0,93	3,7	1,68	6,7
4C	63- 80	1,66	6,1	0,97	3,6	1,71	6,3
5C	80+	1,39	4,5	1,37	4,4	2,55	8,2
<b>Média</b>		<b>1,55</b>	<b>5,94</b>	<b>1,00</b>	<b>3,72</b>	<b>1,89</b>	<b>7,10</b>
<b>PERFIL 3 - BRUNO NÃO CÁLCICO - NC</b>							
A1	0- 5	0,33	2,0	0,46	2,8	0,74	4,6
A2	5- 20	0,80	5,3	0,45	3,0	0,81	5,4
AB	20- 40	1,09	8,1	0,49	3,6	0,81	6,0
Bt	40- 60	1,41	5,7	1,72	6,9	2,31	9,3
C	60- 75	1,16	4,4	1,04	3,9	1,83	6,9
<b>Média</b>		<b>0,96</b>	<b>5,10</b>	<b>0,83</b>	<b>4,04</b>	<b>1,30</b>	<b>6,44</b>
<b>PERFIL 4 - CAMBISSOLO EUTRÓFICO - Ce</b>							
A	0- 4	1,20	1,6	1,06	1,4	2,34	3,1
BA	4- 17	1,55	2,2	1,20	1,7	2,65	3,8
Bt1	17- 61	1,45	2,3	0,69	1,1	1,87	3,0
Bt2	61-118	1,19	1,9	0,48	0,8	1,11	1,8
Bt3	118-198	0,97	1,6	0,40	0,7	0,58	1,0
<b>Média</b>		<b>1,27</b>	<b>1,92</b>	<b>0,77</b>	<b>1,14</b>	<b>1,71</b>	<b>2,54</b>
<b>PERFIL 5 - PODZÓLICO VERMELHO AMARELO EUTRÓFICO - PE</b>							
Ap	0- 12	0,91	7,0	0,40	3,1	0,79	6,1
A	12- 25	0,78	9,4	0,58	7,0	0,96	11,6
AB	25- 50	0,88	13,1	0,53	7,9	0,98	14,6
Bt	50- 80	0,86	7,0	0,53	4,3	0,91	7,4
<b>Média</b>		<b>0,86</b>	<b>9,13</b>	<b>0,51</b>	<b>5,58</b>	<b>0,91</b>	<b>9,93</b>
<b>PERFIL 6 - PODZÓLICO VERMELHO AMARELO - PV</b>							
Ap	0- 15	0,98	21,3	0,33	7,2	0,48	10,4
E	15- 35	0,50	12,8	0,21	5,4	0,29	7,4
EB	35- 57	0,50	10,6	0,20	4,3	0,24	5,1
Bt1	57- 92	0,58	14,5	0,10	2,5	0,21	5,3
Bt2	92-124	0,52	11,8	0,10	2,3	0,24	5,5
BC	124+	0,50	10,2	0,10	2,0	0,20	4,1
<b>Média</b>		<b>0,60</b>	<b>13,53</b>	<b>0,17</b>	<b>3,95</b>	<b>0,28</b>	<b>6,30</b>

\* Percentual em relação ao teor total de cobre.



Tabela 7 - (Continuação)

HORIZ.	PROF. cm	COBRE DISPONÍVEL					
		Mehlich		EDTA		DTPA	
		mg/kg	%*	mg/kg	%*	mg/kg	%*
<b>PERFIL 7 - LATOSSOLO VERMELHO AMARELO - LV</b>							
Ap	0- 18	0,50	7,7	0,22	3,4	0,40	6,2
A	18- 75	0,53	10,8	0,29	5,9	0,41	8,4
AB	75-135	0,62	10,7	0,42	7,2	0,67	11,6
BA	135+	0,72	12,9	0,32	5,7	0,37	6,6
<b>Média</b>		<b>0,60</b>	<b>10,53</b>	<b>0,31</b>	<b>5,55</b>	<b>0,46</b>	<b>8,20</b>
<b>Média Geral</b>		<b>0,85</b>	<b>7,12</b>	<b>0,54</b>	<b>4,16</b>	<b>0,97</b>	<b>6,61</b>

\* Percentual em relação ao teor total de cobre.

mg/kg foram obtidos em solos de São Paulo por CAMARGO et al. (1982); e de 0,2 a 14,1  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  por BATAGLIA & RAIJ (1989); e em solos do Rio Grande do Sul LUCHESE & BOHNEN (1987) encontraram teores variando de <0,3 a 18,3 mg/kg.

Os teores do cobre extraído com EDTA variaram de 0,10 a 1,72 mg/kg, com média de 0,54 mg/kg. Esta faixa de variação se enquadra nos teores de cobre extraído com EDTA que HOROWITZ & DANTAS (1973) e DANTAS et al. (1978) encontraram nos solos de Pernambuco. Teores semelhantes e superiores também foram encontrados nos solos da Bahia (SANTANA & IGUE, 1972) e São Paulo (JACINTO et al., 1969; BATAGLIA & RAIJ, 1989; CRUZ & FERREIRA, 1990). Também foram constatados teores com estas mesmas variações nos solos dos EUA (GOUGH et al., 1980), mas nos solos da Nigéria, FAGBAMI et al. (1985) encontraram teores que alcançam valores mais elevados (27,00 mg/kg).

A solução de DTPA extraiu teores de cobre entre 0,14 e 2,65 mg/kg, com média de 0,97 mg/kg. Estes resultados foram semelhantes aos de DANTAS et al. (1978) em solos de Pernambuco. Teores similares e um pouco mais elevados também foram obtidos em solos de São Paulo (CAMARGO et al., 1982; BATAGLIA & RAIJ, 1989; CRUZ & FERREIRA, 1990). Em solos dos EUA, SOLTANPOUR & SCHWAB (1977) e GOUGH et al. (1980) encontraram teores semelhantes; na Nigéria, FAGBAMI et al. (1985) encontraram uma maior faixa de variação dos teores de cobre extraído com DTPA, mas que enquadra os valores obtidos neste trabalho. Entretanto, DUTTA et al. (1989) e SAHA et al. (1991) encontraram valores mais elevados trabalhando com solos aluviais e ultisol da Índia.

Comparando os teores médios obtidos pelos 3 extratores (Tabela 7), verificou-se que o DTPA extraiu maiores quantidades de cobre (0,97 mg/kg), seguido pelo Mehlich-1 (0,85 mg/kg) e pelo EDTA (0,54 mg/kg). No entanto, houve semelhança entre os 3 extratores no fato de os maiores teores se encontrarem no solo Aluvial, seguido pelo Cambissolo e Bruno não Cálcico, e depois pelo Podzólico Vermelho Amarelo, ficando os demais solos (LV, AQd E PV) com os mais baixos teores de Cu-disponível.

Os valores percentuais (Tabela 7) do cobre disponível em relação ao total, variaram de 1,6 a 21,3% no Cu-Mehlich, de 0,7 a 8,4% no Cu-EDTA e de 1,0 a 14,6% no Cu-DTPA. Com o extrator de Mehlich-1, levando-se em consideração os

valores percentuais, os solos seguiram a seguinte ordem decrescente : PV > LV > PE > Ae > NC > AQd > Ce; para o DTPA, a ordem foi: PE > LV > Ae > AQd > NC > PV > Ce. No EDTA, as porcentagens mais elevadas estavam na AQd, PE e LV, e a mais baixa no Ce, ficando os demais solos (NC, PV e Ae) com valores intermediários.

O teor de Cu-disponível nos solos estudados não apresentou um padrão de distribuição definido, verificando-se também variações entre os extratores. Nos solos NC e LV, o teor de Cu-disponível obtido nos 3 extratores aumentou com a profundidade, enquanto que, contrariamente, nos solos PV e Ce, diminuiu com a profundidade. Nos solos PE, AQd e Ae os maiores teores de Cu-disponível foram encontrados nos horizontes A, B ou C, havendo também variações entre os extratores. Esta característica de o conteúdo do cobre disponível aumentar com a profundidade ou não haver tendência bem definida na sua distribuição no perfil, também foi constatada por HOROWITZ & DANTAS (1973) e DANTAS et al. (1978) em solos de Pernambuco, e por SANTANA & IGUE (1972) em solos da Bahia.

Para o extrator de Mehlich-1, LOPES (1983) cita como nível crítico de cobre no solo para as plantas o teor de 1,0 mg/kg, enquanto LUCHESE & BOHNEN (1987) citam 0,3 mg/kg, ao se levar em consideração o valor intermediário de 0,65 mg/kg, observa-se que, dos solos estudados (Tabela 7), 3 perfis (AQd, PV e LV) apresentam médias inferiores a este valor. O nível crítico de cobre no solo para o extrator EDTA citado por DANTAS et al. (1978) é de 0,6 mg/kg, podendo-se verificar na tabela 7 que AQd, PV, LV e PE possuem médias inferiores.

Com o DTPA, GIMENEZ et al. (1992) encontraram como nível crítico no Latossolo Vermelho Escuro distrófico o teor de cobre no solo de 1,0 mg/kg, que é superior às médias encontradas na AQd, PV, LV e PE; e no Latossolo Roxo distrófico, o nível crítico foi de 3,0 mg/kg, o qual deixa todos os solos estudados (Tabela 7) com média inferior a este teor de cobre.

Os coeficientes de correlação entre as formas de cobre e algumas características do solo se encontram na tabela 8. Na tabela 9 são apresentados os coeficientes de correlação entre as frações de cobre nos solos e o disponível em 3 extratores e entre os extratores. Na tabela 10 estão as correlações entre as formas disponíveis e características do solo. No Apêndice são mostradas as equações de regressão.



Na tabela 8 verifica-se que o Cu-Trocável se correlacionou de forma positiva e significativa (5%) com o teor de matéria orgânica e altamente significativa (1%) com o pH e o conteúdo do Cu-Total. Com as formas disponíveis, o Cu-Troc (Tabela 9) se correlacionou positiva e significativamente apenas com Cu-DTPA.

No caso do Cu-Org, destaca-se a correlação altamente significativa e positiva com o valor T, além da ausência de correlação com o Cu-Total e o conteúdo de matéria orgânica.

O Cu-OxMn se correlacionou significativa e negativamente com o teor de matéria orgânica e com o teor de areia. Entretanto, foram positivas as correlações do Cu-OxMn com os teores de Cu-Total, argila e silte.

Na tabela 8 observa-se, ainda, uma grande semelhança entre o Cu-OxFeA e Cu-OxFeC, pois ambas as formas se correlacionaram de forma positiva e altamente significativa com o teor de silte, pH, valor T e o Cu-Total, de forma negativa e altamente significativa com o teor de areia, e não apresentaram significância com a percentagem de matéria orgânica. Os teores de cobre nestes óxidos também se correlacionaram de maneira positiva e altamente significativa com o disponível nos extratores de Mehlich-1, EDTA e DTPA. Este comportamento é possivelmente causado pelas maiores quantidades destas frações terem sido verificadas nos solos mais ricos em cobre residual e total, que também apresentaram correlações altamente significativas com o cobre disponível.

O Cu-Total e o Cu-Res se correlacionaram significativa e negativamente com o teor de areia e, positivamente com teores de argila e silte, com o pH e a capacidade de troca de cátions; não havendo correlação significante com o teor de matéria orgânica (Tabela 8). Segundo CAMARGO (1988), nos processos de reorganização dos aluminossilicatos durante a sedimentação, ocorrem oclusões e trocas isomórficas nas novas espécies minerais precipitadas, resultando em uma concentração de cobre nos sedimentos mais finos, justificando a correlação altamente significativa e positiva do cobre com as partículas mais finas do solo.

O cobre disponível obtido com os três extratores também se correlacionou de forma significativa com a argila, silte, pH e capacidade de troca de cátions (valor T), não

**Tabela 8 - Coeficientes de correlação (r) entre as formas de cobre no solo e características do solo.**

	Cu Troc	Cu Org	Cu OxMn	Cu OxFeA	Cu OxFeC	Cu Res	Cu Total
Cu-Org	0,106ns						
Cu-OxMn	0,059ns	0,170ns					
Cu-OxFeA	0,273ns	0,378*	0,226ns				
Cu-OxFeC	0,070ns	0,564**	0,221ns	0,908**			
Cu-Res	0,507**	-0,082ns	0,524**	0,472**	0,312*		
Cu Total	0,499**	0,041ns	0,532**	0,614**	0,472**	0,984**	
% Argila	0,125ns	-0,017ns	0,561**	0,348*	0,259ns	0,703**	0,696**
% Silte	0,230ns	0,079ns	0,298*	0,676**	0,607**	0,357*	0,446**
% Areia	-0,098ns	0,112ns	-0,535**	-0,551**	-0,480**	-0,695**	-0,726**
pH	0,408**	0,286ns	0,145ns	0,742**	0,663**	0,363*	0,466**
% M.O.	0,378*	0,109ns	-0,373*	0,024ns	-0,008ns	0,098ns	0,091ns
T	0,045ns	0,498**	0,198ns	0,684**	0,822**	0,296*	0,419**

ns: não significativo a nível de 5% pelo teste "t".

\* : significativo a nível de 5% pelo teste "t".

\*\* : significativo a nível de 1% pelo teste "t".

**Tabela 9 - Coeficientes de correlação (r) entre as frações de cobre no solo e o disponível de 3 extratores e entre os extratores.**

	<b>Cu Mehlich</b>	<b>Cu EDTA</b>	<b>Cu DTPA</b>
Cu-Troc	0,242ns	0,281ns	0,354*
Cu-Org	0,276ns	0,507**	0,385*
Cu-OxMn	0,371*	0,165ns	0,208ns
Cu-OxFeA	0,861**	0,863**	0,907**
Cu-OxFeC	0,771**	0,843**	0,817**
Cu-Res	0,548**	0,449**	0,593**
Cu-Total	0,656**	0,577**	0,707**
Cu-EDTA	0,780**		
Cu-DTPA	0,858**	0,950**	

ns: não significativo a nível de 5% pelo teste "t".

\* : significativo a nível de 5% pelo teste "t".

\*\* : significativo a nível de 1% pelo teste "t".

**Tabela 10 - Coeficientes de correlação (r) entre as formas de cobre disponíveis e características do solo.**

	<b>Cu Mehlich</b>	<b>Cu EDTA</b>	<b>Cu DTPA</b>
% Argila	0,457**	0,340*	0,443**
% Silte	0,615**	0,561**	0,567**
% Areia	-0,593**	-0,467**	-0,563**
pH	0,806**	0,645**	0,729**
% M.O.	-0,073ns	0,013ns	0,042ns
T	0,644**	0,773**	0,725**

ns: não significativo a nível de 5% pelo teste "t".

\* : significativo a nível de 5% pelo teste "t".

\*\* : significativo a nível de 1% pelo teste "t".



tendo se correlacionado com a matéria orgânica (Tabela 10). A correlação com o percentual de areia foi negativa, significando que com o aumento desta fração há diminuição de cobre disponível. Este comportamento pode ser explicado devido a areia ser constituída por quartzo, mineral pobre em cobre e micronutrientes em geral. A falta de correlação com a matéria orgânica pode ser atribuída aos baixos teores que ela geralmente apresentou, além destes solos possuírem materiais de origem diferentes e com diferentes conteúdos de cobre.

## **5 - CONCLUSÕES**

1. Na extração seqüencial do cobre, a forma que apresentou o menor teor na média geral foi a do Cu-Troc, seguida do Cu-OMn, do Cu-Org, ficando o Cu-OFeA e Cu-OFeC com valores maiores, porém, a maior parte do cobre do solo estava na fração Cu-Res.

2. Os teores de cobre total nos solos estudados variaram de 3,8 a 75,0 mg/kg, com média de 19,65 mg/kg, e os teores médios dos perfis demonstram a seguinte ordem crescente de concentração: Areia Quartzosa distrófica, Podzólico Vermelho Amarelo, Latossolo Vermelho Amarelo, Podzólico Vermelho Amarelo eutrófico, Bruno não Cálcico, Aluvial eutrófico e Cambissolo eutrófico.

3. O cobre total nos solos sofreu influência do material de origem, apresentando teores mais baixos em solos derivados de arenito formação Serra Grande e sedimentos argilo-arenosos formação Barreiras, seguidos de sedimentos areno-argilosos e argilo-arenosos do Terciário (restos do Grupo Barreiras), e teores mais elevados nos solos derivados de saprolito de gnaise (referente ao Pré-Cambriano indiviso) e de sedimentos aluviais do Terciário.

4. As soluções extratoras de Mehlich-1, EDTA e DTPA solubilizaram, em média, de 4 a 7 % do cobre total.

5. Grandes proporções de cobre foram encontradas nas frações de óxidos de ferro amorfos e cristalinos ( Cu-OxFeA e Cu-OxFeC ), as quais apresentaram correlações altamente significativas com o cobre disponível ( Cu-Mehlich, Cu-EDTA e Cu-DTPA).

6. Os solos com os teores mais baixos de cobre disponível: AQd, PV, LV e PE, também apresentam os menores conteúdos de cobre total, são portanto, os que apresentam uma maior susceptibilidade a deficiências de cobre nas plantas.



## 6 - LITERATURA CITADA

- BATAGLIA, O. C. Micronutrientes: disponibilidade e interação. In BOKERT, C. M. & LANTMANN, A. F., eds. Enxofre e micronutrientes na agricultura brasileira. Anais. Londrina, EMBRAPA/IAPAR/SBCS, 1988. p.121-132.
- BATAGLIA, O. C. & RAIJ, B. van. Eficiência de extratores de micronutrientes na análise de solo. R. bras. Ci. Solo, Campinas,13:205-212, 1989.
- BATAGLIA, O. C.; DECHEN, A. R. & SANDOS, W. R. Diagnose visual e análise de plantas In: DECHEN, A. R., BOARETO, A. E. & VERDADE, F. da C., eds. XX Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas. Anais. Campinas, Fundação Cargil, 1992. p. 369-393.
- BESOAIN, E. Mineralogia de arcillas de suelos. San José, Instituto Interamericano de Cooperacion para la Agricultura, 1985. 1205p.
- BINGHAM, F. T.; PAGE, A. L. & SIMS, J. R. Retention of Cu and Zn by H-Montmorillonite. Soil Sci. Soc. Am. Proc., Madison, 28:351-354, 1964.
- BLOOM, P. R. & McBRIDE, M. B. Metal ion binding and exchange with hydrogen ions in acid-washed peat. Soil Sci. Soc. Am. J., Madison, 43:687-692, 1979.
- BRENNAN, R. F. ; GARTRELL, J. W. & ROBSON, A. D. Reactions of copper with soil affecting its availability to plants. I. Effect of soil type and time. Aust. J. Soil Res., Melbourne, 18:447-459, 1980.

- BUSSLER, W. Physiological functions of copper. In: LONERAGAN, J. F.; ROBSON, A. D. & GRAHAM, R. D., eds. Copper in soils and plants. Academic press Australia, 1981. p.213-34.
- CAMARGO, O. A. Micronutrientes no solo. In: BOKERT, C. M. & LANTMANN, A. F., eds. Enxofre e micronutrientes na agricultura brasileira. Anais. Londrina, EMBRAPA/ IAPAR/SBCS. 1988. p.103-120.
- CAMARGO, O. A.; VALADARES, J. M. A. S. & DECHEN, A. R. Efeito do pH e da incubação na extração do manganês, zinco, cobre e ferro do solo. R. bras. Ci. Solo, Campinas, 6:83-88, 1982.
- CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE J. A. & VALADARES, J. M. A. S. Métodos de análise química, mineralógica e física dos solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas, Instituto Agronômico, 1986. 93p. (Boletim Técnico nº 106.)
- CERVellini, G. S. Micronutriente na adubação do cafeeiro. In: MALAVOLTA, E.; YAMADA, T & GUIDOLIN, J. A., eds. Nutrição e adubação do cafeeiro. Piracicaba, Instituto da Potassa & Fosfato, Instituto Internacional da Potassa, 1982. 226p.
- CHAO, T. T. Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, 36:764-768, 1972.
- CHAO, T. T. & ZHOU, L. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. Soil Sci. Soc. Am J., Madison, 47:225-232, 1983.
- COSTA NETO, P. L. de O. Estatística. São Paulo, Ed. Edgard Blücher, 1977. 264p.

- CRUZ, M. C. P. & FERREIRA, M. E. Seleção de métodos para avaliação do cobre disponível nos solos. *Pesq. agropec. bras.*, Brasília, 25:647-659, 1990.
- DANTAS, H. S.; HOROWITZ, A.; LEITE, J. P. & CARNEIRO, M. O. M. Cobre em solos do agreste de Pernambuco. *Cad. Omega. Recife*, 2:45-60, 1978.
- DECHEN, A. R.; HAAG, H. P. & CARMELLO, Q. A. de C. Funções dos micronutrientes nas plantas. In: FERREIRA, M. E. & CRUZ, M. C. P., eds. *Micronutrientes na agricultura*. Piracicaba, POTAFOS/CNPq, 1991. p. 65 - 78.
- DEMUMBRUM, L. E. & JACKSON, M. L. Infrared absorption evidence on exchange reaction mechanism of copper and zinc with layer silicate clays and peat. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Madison, 20:334-337, 1956.
- DUTTA, D.; MANDAL, B. & MANDAL, L. N. Decrease in availability of zinc and copper in acidic to near neutral soils on submergence. *Soil Sci.*, Baltimore, 147:187-195, 1989.
- ELLIS, B. G. & KNEZEK, B. D. Adsorption reactions of micronutrients in soils. In: MORTVEDT, J. J.; GIORDANO, P. M. & LINDSAY, W. L., eds. *Micronutrients in agriculture*. Madison, Soil Science Society of America, 1972. p.59-78.
- EL-SAYED, M.H.; BURAU, R.G. & BABCOCK, K.L. Thermodynamics of Copper (II) - Calcium exchange on betonite clay. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Madison, 34:397-400, 1970.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Manual de métodos de análises de solos. Rio de Janeiro, 1979. 247p.



- FAGBAMI, A.; AJAYI, S. O. & ALI, E. M. Nutrient distribution in the basement complex soils of the tropical, dry rainforest of southwestern Nigeria: 2. Micronutrients - zinc and copper. *Soil Sci.*, Baltimore, 139:531-537, 1985.
- FASBENDER, H. W. & BORNEMISZA, E. Química de suelos con énfasis en suelos da América Latina. 2a. Ed. São José, Instituto Interamericano de Cooperacion para la Agricultura, 1987. 420p.
- FERREIRA, M. E. & CRUZ, M. C. P. Cobre In: FERREIRA, M. E. & CRUZ, M. C. P. Micronutrientes na agricultura. Piracicaba, POTAFOS/CNPq, 1991. p.131-157.
- FISKEL, J. G. A. Copper. In: BLACK, C. A.; EVANS, D. D.; WHITE, J. L.; ENSMINGER, L. E. & CLARCK, F. E., eds. *Methods of soil analysis. Part 2: -Chemical and microbiological properties* Madison, Amer. Soc. Agron. Agronomy 9, 1965. p.1078-1089.
- GALRÃO, E. Z. Efeito de micronutrientes e do cobalto na produção e composição química do arroz, milho e soja em solo de cerrado. *R. bras. Ci. Solo*, Campinas, 8:111-116, 1984.
- GALRÃO, E. Z. Resposta do trigo à aplicação de cobre em um solo orgânico de várzea. *R. bras. Ci. Solo*, Campinas, 12: 275-279, 1988.
- GALRÃO, E. Z. Efeito de micronutrientes e do cobalto na produção da soja em solo de cerrado. *R. bras. Ci. Solo*, Campinas, 13:41-44, 1989.
- GALRÃO, E. Z. & MESQUITA FILHO, M. V. de. Efeito de micronutrientes na produção e composição química do arroz (*Oryza sativa* L.) e do milho (*Zea mays* L.) em solo do cerrado. *R. bras. Ci. Solo*, Campinas, 5:72-75, 1981.

- GALRÃO, E. Z. & SOUSA, D. M. G. Resposta do trigo à aplicação de cobre em um solo orgânico. R. bras. Ci. Solo, 9:149-153, 1985.
- GALRÃO, E. Z.; SUHET, A. R. & SOUSA, D. M. G. de. Efeito de micronutrientes no rendimento e composição química do arroz (*Oryza sativa* L.) em solo de cerrado. R. bras. Ci. Solo, 2: 129-132, 1978.
- GIMENEZ, S. M. N.; CHAVES, J. C. D.; PAVAN, M. A. & CRUCES, I. I. Toxicidade de cobre em mudas e cafeeiro. R. bras. Ci. Solo, Campinas, 16:361-366, 1992.
- GOUGH, L. P.; McNEAL, J. M. & SEVERSON, R.G. Predicting native plant copper, iron, manganese, and zinc levels using DTPA and EDTA soil extractants, northern Great plains. Soil Sci. Soc. Am. J., Madison, 44:1030-1035, 1980.
- GUIMARÃES, F. V. A. Fracionamento do ferro em seis solos do Estado do Ceará. Dissertação. Fortaleza, 1993. 80p. (Mestrado em Agronomia - Solos e Nutrição de Plantas).
- HODGSON, J. F. Chemistry of the micronutrient elements in soils. Advances in Agronomy, New York, 15:119-159, 1963.
- HOROWITZ, A. & DANTAS, H. S. Geoquímica dos elementos menores nos solos de Pernambuco. III. Cobre na Zona Litoral-Mata. Pesq. agropec. bras., Série Agron., Rio de Janeiro, 8:169-176, 1973.
- HOROWITZ, A. J. & ELRICK, K. A. Multielement analysis of rocks and sediments by wet digestion and Atomic Absorption Spectroscopy. Varian Instruments at Work, Doravile, AA-47:1-7, 1985.

- JACINTO, A. O.; CATANI, R. A. & PIZZINATO, A. Determinação do teor total e do teor solúvel, em diversas soluções, do cobre do solo. Anais da ESALQ, Piracicaba, 26:99-117, 1969.
  
- JACOMINE, P. K. T.; ALMEIDA, J. C. & MEDEIROS, L. A. R.. Levantamento Exploratório-Reconhecimento de Solos do Estado do Ceará. Recife, MA/DNPEA/SUDENE/DRN, 1973. 2v. (Boletim Técnico 28 Série Pedologia 16).
  
- KINNIBURGH, D. G.; JACKSON, M. L. & SYERS, J. K. Adsorption of alkaline earth, transition, and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminium. Soil Sci. Soc. Am. J., Madison, 40:796-799, 1976.
  
- KLINE, J. R. & RUST, R. H. Fractionation of copper in neutron activated soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., Madison, 30:188-192, 1966.
  
- KRAUSKOPF, K. B. Geochemistry of micronutrients. In: MORTVEDT, J. J.; GIORDANO, P. M. & LINDSAY, W. L. Micronutrients in agriculture. Madison, Soil Science Society of America, 1972. p.7-40.
  
- KUO, S.; HEILMAN, P. E. & BAKER, A. S. Distribution and forms of copper, zinc, cadmium, iron, and manganese in soils near a copper smelter. Soil Sci., Baltimore, 135:101-109, 1983.
  
- LEVESQUE, M. P. & MATHUR, S. P. Soil tests for copper, iron, manganese, and zinc in histosols: 1. The influence of soil properties, iron, manganese, and zinc on the level and distribution of copper. Soil Sci., Baltimore, 142:153-163, 1986.
  
- LIMA, F. A. M.; COELHO, M. A.; MOTA, F. O. B.; LIMA, A. R. M.; MARTINS, P. F. S. & COELHO, F. A. P. Levantamento Detalhado de Solos, Capacidade e Alternativas de Uso do Campus do Pici. Fortaleza, UFC/CCA/DNAE, 1980.



- LINDAU, C. W. & HOSSNER, L. R. Sediment fractionation of Cu, Ni, Zn, Cr, Mn, and Fe in one experimental and three natural marshes. *J. Environ. Qual.*, Madison, 11:540-544, 1982.
  
- LINDSAY, W. L. Inorganic phase equilibria of micronutrients in soils. In: MORTVEDT, J. J.; GIORDANO, P. M. & LINDSAY, W. L. eds. *Micronutrients in agriculture*. Madison, Soil Science Society of America, 1972. p.41-57.
  
- LINDSAY, W. L. & NORVEL, W. A. Equilibrium relationships of  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ , and  $H^+$  with EDTA and DTPA in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, Madison, 33:62-68, 1969.
  
- LINDSAY, W. L. & NORVEL, W. A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, Madison, 42:421-428, 1978.
  
- LOPES, A. S. Solos sob "cerrado": Características, propriedade e manejo. Piracicaba, Instituto de Potassa & Fosfato, Instituto Internacional da Potassa, 1983. 163p.
  
- LUCAS, R. E. & KNEZEK, B. D. Climate and soil conditions promoting micronutrient deficiencies in plants. In: MORTVEDT, J. J.; GIORDANO, P. M. & LINDSAY, W. L., eds. *Micronutrients in agriculture*. Madison, Soil Science Society of America, 1972. p.265-288.
  
- LUCHESE, E. B. & BOHNEN, H. Levantamento dos teores de cobre nos solos do Rio Grande do Sul - Brasil. *Arq. Biol. Tecnol.*, Curitiba, 30:607-613, 1987.
  
- MALAVOLTA, E. Elementos de nutrição mineral de plantas. Piracicaba, Ed. Agronômica Ceres Ltda. 1980. 251p.



- MALAVOLTA, E. Manual de química agrícola: adubos e adubação. 3a. ed. São Paulo, Ed. Agronômica Ceres, 1981. 595p.
- MALAVOLTA, E. Nutrição mineral e adubação de laranjeira. In: MOREIRA C. S.; MALAVOLTA, E.; RODRIGUEZ, O.; SANCHES, A. C. & KOO, R. C. J., eds. Nutrição mineral e adubação de citros. Piracicaba, Instituto de Potassa e Fosfato, Instituto Internacional de Potassa, 1983. p.13-71. (Boletim Técnico nº5)
- MARINHO, M. L. Respostas das culturas aos micronutrientes ferro, manganês e cobre. In: BOKERT, C. M. & LANTMANN, A. F., eds. Enxofre e micronutrientes na agricultura brasileira. Anais. Londrina, EMBRAPA/IAPAR/SBCS, 1988. p.239-264.
- McBRIDE, M. B. Transition metal bonding in humic acid: an esr study. Soil Sci., Baltimore, 126:200-209, 1978.
- McBRIDE, M. B. Forms and distribution of copper in solid and solution phases of soil. In: LONERAGAN, J. F.; ROBSON, A. D. & GRAHAM, R. D., eds. Copper in soils and plants. Academic press Australia, 1981. p.25-45.
- McLAREN, R. G. & CRAWFORD, D. V. Studies on soil copper. I- The fractionation of copper in soils. J. Soil Sci., Oxford, 24:172-181, 1973a.
- McLAREN, R. G. & CRAWFORD, D. V. Studies on soil copper. II- The specific adsorption of copper by soil. J. Soil Sci., Oxford, 24:443-452, 1973b.
- McLAREN, R. G. & CRAWFORD, D. V. Studies on soil copper: III. Isotopically exchangeable copper in soils. J. Soil Sci., Oxford, 25:111-119, 1974.

- MELLO, F. A. F.; SOBRINHO, M. O. C. B.; ARZOLLA, S.; SILVEIRA, R. I.; COBRA NETTO, A. & KIEHL, J. C. Fertilidade do solo. 3a. ed. São Paulo, Nobel, 1989. 400p.
  
- MENGEL, K. & KIRKBY, E. A. Principles of plant nutrition. 3a. ed. Bern/Switzerland, International Potash Institute, 1982. 655p.
  
- MILLER, W. P. & McFEE, W. W. Distribution of cadmium, zinc, copper, and lead in soils of industrial northwestern Indiana. J. Environ. Qual., Madison, 12: 29 - 33, 1983.
  
- MORREIRA, E. G. S.; AQUINO, B. F.; MOTA, F. B.; GOMES, E. C. B.; COELHO, M. & CORREIA, J. I. Projeto Jaguaribe - Apodi - Levantamento Detalhado de Solos: pedologia. Fortaleza, DNOCS/ASTEF/UFC, 1987.
  
- MOTA, F. O. B. Classificação de Solos da Fazenda Experimental do Vale do Curu (FEVC) - Parte Alta. Ciência Agronômica, Fortaleza, 10:53-55, 1980.
  
- MULLINS, G. L.; MARTENS D. C.; MILLER, W. P. KORNEGAY, E. T. & HALLOCK, D. L. Copper availability, form, and mobility in soils from three annual copper-enriched hog manure applications. J. Environ. Qual., Madison, 11:316-320, 1982.
  
- MURAOKA, T.; NEPTUME, A. M. L. & NASCIMENTO FILHO, V. F. Avaliação da disponibilidade de zinco e manganês do solo para o feijoeiro. I. Zinco. R. bras. Ci. Solo, Campinas, 7:167-173, 1983.
  
- NAIR, K. P. P. & COTTENIE, A. Parent material-soil relationship in trace elements - A quantitative estimation. Geoderma, 5:81-97, 1971.



- OLSEN, S. R. Micronutrient interactions. In: MORTVEDT, J. J.; GIORDANO, P. M. & LINDSAY, W. L., eds. Micronutrients in agriculture. Madison, Soil Science Society of America, 1972. p.243-264.
- PARKER, A. J. Introduction: the chemistry of copper. In: LONERAGAN, J. F.; ROBSON, A. D. & GRAHAM, R. D., eds. Copper in soils and plants. Academic press Australia, 1981. p.1-22.
- RAIJ, B. VAN. Fertilidade do solo e adubação. Piracicaba, Editora Agronômica Ceres Ltda, Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1991. 343p.
- REAVES, G. A. & BERROW, M. L. Total copper contents of Scottish soils. J. Soil Sci., Oxford, 35:583-592, 1984.
- RODRIGUES, O & GALLO, J. R. Deficiência de cobre em citrus. Nota 26. Bragantia, Campinas, 19:CXXXIII, 1960.
- SAHA, J. K.; MONDAL, A. K.; HAZRA, G. C. & MANDAL B. Depthwise distribution of copper fractions in some Ultisols. Soil Sci., Baltimore, 151:452-458, 1991.
- SANTANA, C. J. L. DE & IGUE, K. Formas de micronutrientes em solos da região cacauera da Bahia. Turrialba, San José, 22:73-80, 1972.
- SHUMAN, L. M. Zinc, manganese, copper in soil fractions. Soil Sci., Baltimore, 127:10-17, 1979.
- SHUMAN, L. M. Sodium hypochlorite methods for extracting microelements associated with soil organic matter. Soil Sci. Soc. Am. J., Madison, 47:656-660, 1983.

- SHUMAN, L. M. Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci.*, Baltimore, 140:11-22, 1985.
- SHUMAN, L. M. Effect of organic matter on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc in soil fractions. *Soil Sci.*, Baltimore, 146:192-198, 1988.
- SILLANPAA, M. Los oligoelementos en los suelos y en la agricultura. Roma,FAO, 1972. 71p. (Boletim de Suelos,17)
- SIMS, J. T. Soil pH effects on the distribution and plant availability of manganese, copper, and zinc. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, 50:367-373, 1986.
- SIMS, J. L. & PATRICK JR. W. H. The distribution of micronutrient cations in soil under conditions of varying redox potential and pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, 42:258-262, 1978.
- SINGH, J. P.; KARWASRA, S. P. S. & SINGH, M. Distribution and forms of copper, iron, manganese, and zinc in calcareous soils of India. *Soil Sci.*, Baltimore, 146:359-366, 1988.
- SOLTANPOUR, P. N. & SCHWAB, A. P. A new soil test for simultaneous extraction of macro- and micro-nutrients in alkaline soils. *Commun. Soil Sci. Plant Analysis*, New York, 8:195-207, 1977.
- STEVENSON, F. J. & ARDAKANI, M. S. Organic matter reactions involving micronutrients in soils. In: MORTVEDT, J. J.; GIORDANO, P. M. & LINDSAY, W. L., eds. *Micronutrients in agriculture*. Madison, Soil Science Society of America, 1972. p.79-114.
- SUDEC. Levantamento de Reconhecimento Semidetalhado dos Solos da Região Natural da Ibiapaba. Fortaleza, 1980. 350p.

- TILLER, K. G. The geochemistry of basaltic materials and associated soil of south-eastern south Australia. *J. Soil Sci, Oxford*, 9:225-241, 1958.
  
- VALADARES, J. M. A. S. Cobre em solos do estado de São Paulo I per in plants: forms and behaviour. In: LONERAGAN, J. F.; ROBSON, A. D. & GRAHAM, R. D., eds. *Copper in soils and plants*. Academic press Australia, 1981. p.189-212.
  
- WALKES, C. D. & WEBB, J. Copper in plants: forms and behavior. In: LONERGAN, J.F.; ROBSON, A. D. EDS. *Copper in soils and plants*. Academic Press Australia, 1981. P. 189-212.
  
- YANG, J. E. & SKOGLEY, E. O. Copper and cadmium effects on potassium adsorption and buffering capacity. *Soil Sci. Soc. Am J.*, Madison, 54:739-744, 1990.



Table 1. Summary of the data used in the model. The data were obtained from the following sources:

Variable	Equation	Value
$Y = C_1 X^2$		
$X = 0.15$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.016 m
$X = 0.25$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.050 m
$X = 0.35$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.211 m
$X = 0.45$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 0.55$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 0.65$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 0.75$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 0.85$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 0.95$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 1.05$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 1.15$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 1.25$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 1.35$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 1.45$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 1.55$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 1.65$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 1.75$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 1.85$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 1.95$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 2.05$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 2.15$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 2.25$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 2.35$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 2.45$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 2.55$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 2.65$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 2.75$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 2.85$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 2.95$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 3.05$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 3.15$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 3.25$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 3.35$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 3.45$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 3.55$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 3.65$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 3.75$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 3.85$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 3.95$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 4.05$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 4.15$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 4.25$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 4.35$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 4.45$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 4.55$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 4.65$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 4.75$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 4.85$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 4.95$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 5.05$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 5.15$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 5.25$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 5.35$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 5.45$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 5.55$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 5.65$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 5.75$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 5.85$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 5.95$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 6.05$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 6.15$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 6.25$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 6.35$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 6.45$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 6.55$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 6.65$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 6.75$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 6.85$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 6.95$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 7.05$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 7.15$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 7.25$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 7.35$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 7.45$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 7.55$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 7.65$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 7.75$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 7.85$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 7.95$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 8.05$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 8.15$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 8.25$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 8.35$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 8.45$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 8.55$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 8.65$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 8.75$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 8.85$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 8.95$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 9.05$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 9.15$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 9.25$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 9.35$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 9.45$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 9.55$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 9.65$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 9.75$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 9.85$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 9.95$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m
$X = 10.05$	$Y = 0.01X - 0.01$	0.000 m

### APÊNDICES

**Tabela 1a - Equações de regressão com o teor de cobre trocável sendo a variável dependente.**

VARIÁVEIS	EQUAÇÕES	r
<b>Y = Cu-Troc</b>		
X = Cu-Org	$Y = 0,014X + 0,16$	0,106 ns
X = Cu-OMn	$Y = 0,018X + 0,17$	0,059 ns
X = Cu-OFeA	$Y = 0,011X + 0,15$	0,273 ns
X = Cu-OFeC	$Y = 0,003X + 0,17$	0,070 ns
X = Cu-Res	$Y = 0,002X + 0,15$	0,507 **
X = Cu-Total	$Y = 0,002X + 0,14$	0,499 **
X = Cu-Mehlich	$Y = 0,038X + 0,14$	0,242 ns
X = Cu-EDTA	$Y = 0,055X + 0,15$	0,281 ns
X = Cu-DTPA	$Y = 0,036X + 0,14$	0,354 *
X = % Argila	$Y = 0,001X + 0,16$	0,125 ns
X = pH	$Y = 0,032X - 0,01$	0,408 **
X = % MO	$Y = 0,040X + 0,14$	0,378 *
X = T	$Y = 0,001X + 0,17$	0,045 ns
X = % Areia	$Y = -0,001X + 0,21$	-0,098 ns
X = % Silte	$Y = 0,003X + 0,13$	0,230 ns

ns - não significativo a níveis de 1 e 5% pelo teste "t"

\* - significativo a nível de 5% pelo teste "t"

\*\* - significativo a níveis de 1 e 5% pelo teste "t"

**Tabela 2a - Equações de regressão com o teor de cobre orgânico sendo a variável dependente.**

VARIÁVEIS	EQUAÇÕES	r
<b>Y = Cu-Org</b>		
X = Cu-OMn	$Y = 0,410X + 0,74$	0,170 ns
X = Cu-OFeA	$Y = 0,124X + 0,58$	0,378 *
X = Cu-OFeC	$Y = 0,182X + 0,44$	0,564 **
X = Cu-Res	$Y = -0,003X + 0,92$	-0,082 ns
X = Cu-Total	$Y = 0,001X + 0,86$	0,041 ns
X = Cu-Mehlich	$Y = 0,340X + 0,59$	0,276 ns
X = Cu-EDTA	$Y = 0,774X + 0,46$	0,507 **
X = Cu-DTPA	$Y = 0,300X + 0,59$	0,385 *
X = % Argila	$Y = -0,006X + 0,99$	-0,017 ns
X = pH	$Y = 0,176X - 0,11$	0,286 ns
X = % MO	$Y = 0,090X + 0,80$	0,109 ns
X = T	$Y = 0,055X + 0,52$	0,498 **
X = % Areia	$Y = 0,004X + 0,60$	0,112 ns
X = % Silte	$Y = 0,007X + 0,75$	0,079 ns

ns - não significativo a níveis de 1 e 5% pelo teste "t"

\* - significativo a nível de 5% pelo teste "t"

\*\* - significativo a níveis de 1 e 5% pelo teste "t"



**Tabela 3a - Equações de regressão com o teor de cobre ligado aos óxidos de manganês sendo a variável dependente.**

VARIÁVEIS	EQUAÇÕES	r
<b>Y = Cu-OMn</b>		
X = Cu-OFeA	$Y = 0,030X + 0,26$	0,226 ns
X = Cu-OFeC	$Y = 0,029X + 0,26$	0,221 ns
X = Cu-Res	$Y = 0,007X + 0,24$	0,524 **
X = Cu-Total	$Y = 0,006X + 0,21$	0,532 **
X = Cu-Mehlich	$Y = 0,189X + 0,17$	0,371 *
X = Cu-EDTA	$Y = 0,104X + 0,28$	0,165 ns
X = Cu-DTPA	$Y = 0,067X + 0,27$	0,208 ns
X = % Argila	$Y = 0,011X + 0,13$	0,561 **
X = pH	$Y = 0,037X + 0,13$	0,145 ns
X = % MO	$Y = -0,128X + 0,45$	-0,373 *
X = T	$Y = 0,009X + 0,28$	0,198 ns
X = % Areia	$Y = -0,009X + 0,88$	-0,535 **
X = % Silte	$Y = 0,011X + 0,13$	0,298 *

ns - não significativo a níveis de 1 e 5% pelo teste "t"

\* - significativo a nível de 5% pelo teste "t"

\*\* - significativo a níveis de 1 e 5% pelo teste "t"

**Tabela 4a - Equações de regressão com o teor de cobre ligados aos óxidos de ferro amorfos sendo a variável dependente.**

VARIÁVEIS	EQUAÇÕES	r
<b>Y = Cu-OFeA</b>		
X = Cu-OFeC	$Y = 0,913X + 0,22$	0,908 **
X = Cu-Res	$Y = 0,046X + 0,49$	0,473 **
X = Cu-Total	$Y = 0,054X + 1,34$	0,614 **
X = Cu-Mehlich	$Y = 3,307X - 0,43$	0,861 **
X = Cu-EDTA	$Y = 4,105X + 0,17$	0,863 **
X = Cu-DTPA	$Y = 2,203X + 0,27$	0,907 **
X = % Argila	$Y = 0,053X + 1,43$	0,348 *
X = pH	$Y = 1,428X - 5,64$	0,742 **
X = % MO	$Y = 0,062X + 2,36$	0,024 ns
X = T	$Y = 0,235X + 0,86$	0,684 **
X = % Areia	$Y = -0,068X + 6,67$	-0,551 **
X = % Silte	$Y = 0,186X - 1,05$	0,676 **

ns - não significativo a níveis de 1 e 5% pelo teste "t"

\* - significativo a nível de 5% pelo teste "t"

\*\* - significativo a níveis de 1 e 5% pelo teste "t"

**Tabela 5a - Equações de regressão com o teor de cobre ligado aos óxidos de ferro cristalinos sendo a variável dependente.**

VARIÁVEIS	EQUAÇÕES	r
<b>Y = Cu-OFeC</b>		
X = Cu-Res	$Y = 0,030X + 2,00$	0,312 *
X = Cu-Total	$Y = 0,042X + 1,59$	0,472 **
X = Cu-Mehlich	$Y = 2,947X - 0,12$	0,771 **
X = Cu-EDTA	$Y = 3,990X + 0,23$	0,843 **
X = Cu-DTPA	$Y = 1,974X + 0,49$	0,817 **
X = % Argila	$Y = 0,039X + 1,68$	0,259 ns
X = pH	$Y = 1,269X - 4,75$	0,663 **
X = % MO	$Y = -0,021X + 2,43$	-0,008 ns
X = T	$Y = 0,280X + 0,56$	0,822 **
X = % Areia	$Y = -0,059X + 6,09$	-0,480 **
X = % Silte	$Y = 0,169X - 0,69$	0,607 **

ns - não significativo a níveis de 1 e 5% pelo teste "t"

\* - significativo a nível de 5% pelo teste "t"

\*\* - significativo a níveis de 1 e 5% pelo teste "t"



**Tabela 6a - Equações de regressão com o teor de cobre residual sendo a variável dependente.**

VARIÁVEIS	EQUAÇÕES	r
<b>Y = Cu-Res</b>		
X = Cu-Total	$Y = 0,894X - 4,13$	0,984 **
X = Cu-Mehlich	$Y = 21,561X - 5,08$	0,548 **
X = Cu-EDTA	$Y = 21,879X + 1,47$	0,449 **
X = Cu-DTPA	$Y = 14,754X - 0,92$	0,593 **
X = % Argila	$Y = 1,098X - 6,88$	0,703 **
X = pH	$Y = 7,142X - 26,85$	0,363 *
X = % MO	$Y = 2,593X + 11,10$	0,098 ns
X = T	$Y = 1,038X + 6,58$	0,296 *
X = % Areia	$Y = -0,880X + 68,36$	-0,695 **
X = % Silte	$Y = 1,020X - 5,30$	0,357 *

ns - não significativo a níveis de 1 e 5% pelo teste "t"

\* - significativo a nível de 5% pelo teste "t"

\*\* - significativo a níveis de 1 e 5% pelo teste "t"

Tabela 7a - Equações de regressão com o teor de cobre total sendo a variável dependente.

VARIÁVEIS	EQUAÇÕES	r
<b>Y = Cu-Total</b>		
X = Cu-Mehlich	$Y = 28,396X - 4,74$	0,656 **
X = Cu-EDTA	$Y = 30,946X + 2,72$	0,577 **
X = Cu-DTPA	$Y = 19,353X + 0,81$	0,707 **
X = % Argila	$Y = 1,196X - 2,48$	0,696 **
X = pH	$Y = 10,101X - 37,34$	0,466 **
X = % MO	$Y = 2,656X + 17,25$	0,091 ns
X = T	$Y = 1,619X + 8,95$	0,419 **
X = % Areia	$Y = -1,012X + 82,82$	-0,726 **
X = % Silte	$Y = 1,402X - 6,12$	0,446 **

ns - não significativo a níveis de 1 e 5% pelo teste "t"

\* - significativo a nível de 5% pelo teste "t"

\*\* - significativo a níveis de 1 e 5% pelo teste "t"

Tabela 8a - Equações de regressão com o teor de cobre solúvel no extrator de Mehlich sendo a variável dependente.

VARIÁVEIS	EQUAÇÕES	r
<b>Y = Cu-Mehlich</b>		
X = Cu-EDTA	$Y = 0,966X + 0,33$	0,780 **
X = Cu-DTPA	$Y = 0,543X + 0,33$	0,858 **
X = % Argila	$Y = 0,018X + 0,52$	0,457 **
X = pH	$Y = 0,403X - 1,42$	0,806 **
X = % MO	$Y = -0,049X + 0,90$	-0,073 ns
X = T	$Y = 0,057X + 0,48$	0,644 **
X = % Areia	$Y = -0,019X + 2,05$	-0,593 **
X = % Silte	$Y = 0,045X + 0,04$	0,615**

ns - não significativo a níveis de 1 e 5% pelo teste "t"

\* - significativo a nível de 5% pelo teste "t"

\*\* - significativo a níveis de 1 e 5% pelo teste "t"



Tabela 9a - Equações de regressão com o teor de cobre solúvel em EDTA sendo a variável dependente.

VARIÁVEIS	EQUAÇÕES	r
<b>Y = Cu-EDTA</b>		
X = Cu-DTPA	$Y = 0,485X + 0,07$	0,950 **
X = % Argila	$Y = 0,011X + 0,35$	0,340 *
X = pH	$Y = 0,261X - 0,92$	0,645 **
X = % MO	$Y = 0,007X + 0,54$	0,013 ns
X = T	$Y = 0,056X + 0,18$	0,773 **
X = % Areia	$Y = -0,012X + 1,30$	-0,467 **
X = % Silte	$Y = 0,033X - 0,06$	0,561 **

ns - não significativo a níveis de 1 e 5% pelo teste "t"

\* - significativo a nível de 5% pelo teste "t"

\*\* - significativo a níveis de 1 e 5% pelo teste "t"

**Tabela 10a - Equações de regressão com o teor de cobre solúvel em DTPA sendo a variável dependente.**

VARIÁVEIS	EQUAÇÕES	r
<b>Y = Cu-DTPA</b>		
X = % Argila	$Y = 0,028X + 0,46$	0,443 **
X = pH	$Y = 0,577X - 2,28$	0,729 **
X = % MO	$Y = 0,044X + 0,93$	0,042 ns
X = T	$Y = 0,102X + 0,30$	0,725 **
X = % Areia	$Y = -0,029X + 2,76$	-0,563 **
X = % ilte	$Y = 0,065X - 0,22$	0,567 **

ns - não significativo a níveis de 1 e 5% pelo teste "t"

\* - significativo a nível de 5% pelo teste "t"

\*\* - significativo a níveis de 1 e 5% pelo teste "t"