

AVALIAÇÃO DO COBRE POR QUATRO EXTRATORES
QUÍMICOS EM SOLOS DO ESTADO DO CEARÁ

JOSÉ HOSAMES FERREIRA COSTA FILHO

DISSERTAÇÃO APRESENTADA À COORDENAÇÃO DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA - ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM SOLOS E NUTRIÇÃO DE PLANTAS COMO REQUISITO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

FORTALEZA-CE

1998

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.

José Hosames Ferreira Costa Filho

DISSERTAÇÃO APROVADA EM ____/____/____

Prof. Fernando Felipe Ferreyra Hernandez, Doutor
Orientador da Dissertação

Prof. Boanerges Freire de Aquino, Ph.D.

Prof. Francisco Aécio Guedes Almeida, Ph.D.

Ao meu avô Ramiro Holanda Campos “in memoriam”, homem a quem a natureza ensinou lições de resistência e dignidade ;

Ao meus tios Abigail Costa Alves e Joaquim Firmino Alves “in memoriam”, maquinista ferroviário de 1ª classe e grande contador de histórias do sertão;

Ao meu tio Francisco Ferreira Costa “in memoriam”, pelo seu carinho e solidariedade à família de seu irmão caçula, José Hosames Ferreira Costa, meu pai.

À Maria Eunice Campos Ferreira Costa , minha mãe, que alimenta permanente confiança, em minha capacidade pessoal e profissional.

À minha irmã Ana Lúcia e ao seu filho João Carlos, acréscimos da bondade divina para conosco .

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Fernando Felipe Ferreyra Hernandez , pela prestimosa orientação e incansável boa vontade nas revisões, até a finalização do trabalho.

Aos Professores Dr. Boanerges Freire de Aquino e Dr. Francisco Aécio Guedes Almeida, pelas sugestões apresentadas ao texto final do trabalho.

À professora Dra. Rosa Maria Salani Mota, pelo auxílio na análise estatística dos dados experimentais.

Aos professores do Departamento de Ciências do Solo e em especial aos Professores Dr. Ismail Soares e Dr. Ricardo Espíndola Romero pela valiosa colaboração na pesquisa bibliográfica.

Aos funcionários da Funceme e UFC, que nos apoiaram nas viagens de coleta de solos, bem como na execução das análises de rotina.

Aos funcionários da empresa Sigma informática, Fernando de Castro Pessoa de Lima e Erivânia Furtado, pela colaboração no acabamento das figuras e quadros.

Aos colegas do Curso de Mestrado – Humberto, Hélio, Inês, Roseane e em especial à Verônica Rocha que revisou gramaticalmente os textos desta tese.

SUMÁRIO

LISTA DE QUADROS.....	VII
LISTA DE FIGURAS.....	IX
RÉSUMO.....	XII
ABSTRACT.....	XIII
1- INTRODUÇÃO.....	1
2- REVISÃO DE LITERATURA.....	2
2.1- Cobre no Solo.....	2
2.2- Resposta de diversas culturas aos fertilizantes cúpricos.....	10
2.3- O Cobre na Planta.....	13
2.3.1- Funções do Cobre.....	13
2.3.2- A deficiência do cobre	14
2.3.3- O Cobre no Tecido Vegetal.....	16
2.4- Avaliação da Disponibilidade do Cobre no Solo.....	18
3- MATERIAL E MÉTODOS.....	25
3.1- Seleção e Coleta de Solos.....	25
3.2- Localização e Classificação de Solos.....	25
3.3- Características Físicas e Químicas dos Solos.....	32
3.4- Planta Indicadora.....	35
3.5- Tratamentos.....	35
3.6- Condução do Experimento.....	35
3.7- Características estudadas.....	37
3.7.1- O cobre no solo.....	37
3.7.2- Matéria seca, teor de cobre na planta , produção relativa e absorção relativa.....	38
3.7.3- Análise estatística.....	39
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
4.1- Comparação entre extratores.....	40
4.2- Respostas das plantas à adubação com cobre.....	50
4.2.1- Produção de matéria seca.....	50
4.3- Teores de cobre e cobre absorvido pela parte aérea da planta.....	61

5- CONCLUSÕES.....	75
6- LITERATURA CITADA.....	77

LISTA DE QUADROS

Quadros	Página
1- Classificação, localização e uso atual dos solos estudados.....	27
2- Características químicas dos solos estudados.....	33
3- Características físicas dos solos estudados.....	34
4- Teor de cobre extraível determinado pelos extratores HCl 0,1 mol L ⁻¹ , Mehlich-1, DTPA e AB-DTPA em 41 solos do Estado do Ceará.....	41
5- Teste de Kolmogoroff-Smirnof para testar a normalidade da distribuição das variáveis analisadas.....	42
6- Coeficientes de correlação(r) simples e múltipla entre os teores de cobre disponível extraído por quatro extratores, e algumas propriedades do Solo.....	51
7- Rendimento de matéria seca nos tratamentos (média de três repetições), sem cobre (Cu ₀) e com cobre (Cu ₁), produção relativa e incremento de produção do milho cultivado em 41 amostras de solos do estado do Ceará.....	52
8- Análise de variância da produção média de matéria seca em função da adubação com cobre (tratamento sem e com cobre) em 41 solos do estado do Ceará.....	53
9- Coeficientes de correlação (r) da produção relativa de matéria seca do milho em função do cobre extraído pelo HCl 0,1 mol L ⁻¹ , Mehlich-1, DTPA e AB-DTPA para quatro modelos de relação estatística.....	58
10 - Teor de cobre e quantidade de Cu absorvida pela parte aérea do milho em função dos tratamentos sem cobre (Cu ₀) e com cobre (Cu ₁) dos solos estudados.....	62

11- Análise de variância da concentração de cobre na matéria seca de plantas de milho em função da adubação com cobre (tratamento sem e com cobre) em 41 solos do estado do Ceará.....	63
12- Análise de variância do cobre absorvido pela parte aérea da planta de milho em função da adubação com cobre (tratamento com e sem cobre) em 41 solos do estado do Ceará.....	63
13- Coeficientes de correlação (r) entre a concentração do cobre na matéria seca do milho em função do cobre extraível encontrado pelos extratores : HCl,Mehlich-1, DTPA e AB-DTPA.....	65
14- Coeficientes de correlação (r) entre cobre absorvido pela parte aérea da planta de milho em função do cobre extraível encontrado pelos extratores : HCl,Mehlich-1, DTPA e AB-DTPA.....	65
15-Correlações entre a extração relativa do cobre na matéria seca do milho em função do cobre extraível encontrado pelos extratores HCl, Mehlich-1, DTPA e AB-DTPA.....	71

LISTA DE FIGURAS

Figuras	Páginas
1- Zonas Fisiográficas do Estado do Ceará e indicação aproximada dos locais (O) de coleta das amostras de solos.....	26
2- Frequência (%) dos intervalos de concentração de cobre extraído pelo HCl.....	43
3- Frequência (%) dos intervalos de concentração de cobre extraído pelo Mehlich-1.....	43
4- Frequência (%) dos intervalos de concentração de cobre extraído pelo DTPA.....	44
5- Frequência (%) dos intervalos de concentração de cobre extraído pelo AB-DTPA.....	44
6- Relação entre teores de cobre extraídos pelo HCl 0,1 mol L ⁻¹ e pelo Mehlich-1.....	46
7- Relação entre teores de cobre extraídos pelo AB-DTPA e pelo DTPA.....	46
8- Relação entre teores de cobre extraídos pelo DTPA e pelo HCl.....	48
9- Relação entre teores de cobre extraído pelo AB-DTPA e pelo HCl.....	48
10-Relação entre os teores de cobre extraído pelo DTPA e Mehlich-1.....	49
11-Relação entre os teores de cobre extraído pelo AB-DTPA e Mehlich-1.....	49
12-Efeito da adubação com cobre no desenvolvimento do milho em Areia quartzosa distrófica (AQd ₇) no município de Tianguá-Ce.....	55
13- Produção de matéria seca do milho em função da adubação com cobre nos solos que apresentaram resposta significativa a 5% de probabilidade.....	56

14- Produção relativa (PR) de matéria seca do milho em função do cobre extraído pelo HCl 0,1 mol L ⁻¹ indicando o nível crítico no solo para 90% de PR.....	59
15-Produção relativa (PR) de matéria seca do milho em função do cobre extraído pelo Mehlich-1 indicando o nível crítico no solo para 90% de PR	59
16-Produção Relativa (PR) de matéria seca do milho em função do cobre extraído pelo DTPA indicando o nível crítico no solo para 90% de PR.....	60
17-Produção relativa (PR) de matéria seca do milho em função do cobre extraído pelo AB-DTPA indicando o nível crítico no solo para 90% de PR.....	60
18- Relação entre o teor de cobre na matéria seca do milho no tratamento sem cobre e o cobre extraído pelo HCl 0,1 mol L ⁻¹	66
19- Relação entre o teor de cobre na matéria seca do milho no tratamento sem cobre e o cobre extraído pelo Mehlich-1.....	66
20- Relação entre o teor de cobre na matéria seca do milho no tratamento sem cobre e o cobre extraído pelo DTPA.....	67
21- Relação entre o teor de cobre na matéria seca do milho no tratamento sem cobre e o cobre extraído pelo AB-DTPA.....	67
22- Relação entre o cobre absorvido pela parte aérea do milho no tratamento sem cobre e o cobre extraído pelo HCl.....	68
23- Relação entre o cobre absorvido pelo milho no tratamento sem cobre e o cobre extraído pelo Mehlich-1.....	68
24- Relação entre o cobre absorvido pelo milho no tratamento sem cobre e o cobre extraído pelo DTPA.....	69
25- Relação entre o cobre absorvido pelo milho no tratamento sem cobre e o cobre extraído pelo AB-DTPA.....	69
26- Absorção relativa (AR) de cobre pelo do milho em função do cobre extraído obtido pelo HCl 0,1 mol L ⁻¹ indicando o nível crítico de Cu no solo para 65% de AR.....	72

- 27- Absorção relativa (AR) de cobre pelo milho em função do cobre extraído pelo Mehlich-1, indicando o nível crítico de Cu no solo para 65% de AR72
- 28- Absorção relativa (AR) de cobre pelo milho em função do cobre extraído obtido pelo DTPA, indicando o nível crítico de Cu no solo para 65% de AR.....73
- 29- Absorção relativa (AR) de cobre pelo milho em função do cobre extraído obtido pelo AB-DTPA, indicando o nível crítico de Cu no solo para 65% de AR.....73

RESUMO

Com a finalidade de comparar a eficiência quatro extratores químicos para o cobre em solos do Ceará (BR), bem como determinar os níveis críticos do elemento no solo e na planta, foi conduzido um ensaio em casa de vegetação. Foram usados quarenta e um solos e dois níveis de adubação com cobre (0 e 4 mg L⁻¹). Utilizou-se como planta indicadora o milho (*Zea mays* L.) e como extratores o HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich -1, DTPA e AB-DTPA. O delineamento foi inteiramente casualizado, com os tratamentos em disposição fatorial com três repetições (41 x 2 x 3). A produção de matéria seca para todos os solos foi em média 35,44 g/ vaso no tratamento sem cobre e de 37,78 g/ vaso no tratamento com cobre, observando-se resposta significativa em seis solos. O teor de cobre no tecido vegetal foi em média 4,6 mg kg⁻¹ no tratamento sem cobre e de 6,1 mg kg⁻¹ no tratamento com cobre. A quantidade de cobre absorvido pelo milho foi de 170 µg / vaso no tratamento sem cobre e de 232 µg / vaso no tratamento com cobre. Os coeficientes de correlação da produção relativa com o cobre extraído foram maiores nos extratores AB-DTPA (r = 0,576*) e DTPA (r = 0,545*) em relação ao HCl (r = 0,349*) e Mehlich-1 (r = 0,383*) denotando a maior eficiência dos dois primeiros. A quantidade média de cobre extraído pelo HCl 0,1 mol L⁻¹ foi de 1,13 mg L⁻¹, 0,451 mg L⁻¹ para o Mehlich-1, 1,0 mg L⁻¹ para o DTPA e 5,76 mg L⁻¹ para o AB-DTPA. Para uma produção relativa de 90%, o nível crítico de cobre no solo foi de 0,42 mg L⁻¹ para o DTPA; 2,87 mg L⁻¹ para o AB-DTPA; 0,46 mg L⁻¹ para o HCl 0,1 mol L⁻¹ e 0,18 mg L⁻¹ para o Mehlich-1.

ABSTRACT

In order to compare the efficiency of four chemical extractors for copper in different kinds of soil in Ceará (BR), as well as to determine the critical levels of this element in soil and plant, a study was conducted under greenhouse conditions. The forty one samples from different soils received fertilization of two copper levels (0 and 4 mg L⁻¹). Corn (*Zea mays* L.) was used as the indicative plant and HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich - 1, DTPA and AB - DTPA were used as extractors. The experimental design was totally random, with the treatments in factorial model (41 x 2 x 3). A significant result was observed in the production of dry matter in six categories of soil, being on the average 35,44 / vase in the treatment without copper and 37,78 g / vase in the treatment with copper. On the average the copper level and 6,1 mg kg⁻¹ in the treatment with copper. The amount of copper by absorbed the corn was 170 mg / vase in the treatment without copper and 232 mg / vase in the treatment with copper. The correlation coefficients of the production with the extracted copper were larger in the extractors AB - DTPA (r = 0,576 *) and DTPA (r = 0,545 *) in relation to the HCl (r = 0,349 *) and Mehlich - 1 (r = 0,383 *) denoting more efficiency in the first of the two. The average amount of copper extracted by HCl 0,1 mol L⁻¹ was of 1,13 mg L⁻¹, 0,451 mol L⁻¹ for the Mehlich - 1, 1,0 mol L⁻¹ for DTPA and 5,76 mol L⁻¹ for AB - DTPA. For a relative production of 90%, the critical level of copper in the soil was 0,42 mol L⁻¹ for DTPA; 2,87 mol L⁻¹ for AB - DTPA; 0,46 mol L⁻¹ for the HCl 0,1 mol L⁻¹ and 0,18 mol L⁻¹ for the Mehlich - 1.

1 - INTRODUÇÃO

Com a crescente participação do Brasil no competitivo mercado mundial de alimentos e produtos derivados da agricultura , tem se acentuado entre cientistas , instituições financiadoras de pesquisa e também empresa privadas, o interesse sobre informações à respeito das respostas de produtividade e melhoria da qualidade dos produtos agropecuários que se originam do meio rural. Em condições naturais são relativamente raros os casos de solos detentores de alta fertilidade natural , e comumente se faz necessária a complementação dos elementos nutricionais que embora presentes, podem se apresentar em forma ou proporção inadequados à uma agricultura de alto rendimento.

O cobre é um dos micronutrientes essenciais à nutrição vegetal, animal e humana e atua como componente de diversas enzimas vegetais envolvidas no metabolismo dos fenóis, na cadeia transportadora de elétrons, lignificação das paredes celulares, formação do pólen e fertilização, nodulação e fixação de nitrogênio em leguminosas, transporte ascendente da água e metabolismo do cálcio. Os fenômenos da fisiologia vegetal acima enumerados já seriam razões suficientes para justificar a importância do estudo deste elemento, que no Brasil e particularmente na região Nordeste, pouco interesse despertou das instituições de pesquisa, o que é comprovado pelo reduzido número de trabalhos publicados sobre o cobre ou quaisquer outros micronutrientes .

O presente trabalho teve como objetivo estudar o comportamento de quatro extratores químicos e usa-los para avaliar o cobre disponível em solos do Estado do Ceará ; usando o milho (*Zea mays* L.) como planta indicadora .

2 - REVISÃO DE LITERATURA

2.1 - O Cobre no solo

2.1.1 - Formas de ocorrência

As formas químicas dos microelementos estão relacionadas direta ou indiretamente à solução do solo através de um equilíbrio que é função do pH, potencial a distinção entre de oxidação, suprimimento e atividade de constituintes individuais do solo; contudo, estas formas nem sempre é clara. Reações de adsorção e de precipitação são, por exemplo, muito difusas (Hodgson, 1963).

Segundo Mortvedt *et al.* (1991), os micronutrientes catiônicos, nos solos, podem ser encontrados nas seguintes formas: (1) solúveis em água (livres ou complexados), (2) trocáveis, (3) especificamente adsorvidos, (4) complexados organicamente, porém insolúveis em água, (5) insolúveis e inorganicamente precipitados; e (6) presos a minerais primários.

Segundo Cruz (1988), as formas solúveis representam uma fração muito pequena da quantidade de cobre total do solo e uma fonte que seria facilmente esgotada pelas plantas, quando não perdida por lixiviação, se não houvesse a reposição do elemento pela fase sólida do solo. Sillanpaa (1972) considera que as quantidades solúveis de cobre dependem do conteúdo total do elemento e de outros fatores que regulam a sua solubilidade relativa nas diversas condições. As concentrações dos elementos traços na solução do solo variam consideravelmente entre os solos e com o tempo, tendo sido observadas grandes alterações, também em função da vegetação, da atividade microbiológica, do estado de umedecimento e da heterogeneidade da fase sólida do solo. Segundo, Ferreira & Cruz (1991), além desses fatores, a variabilidade nos teores do elemento, também, é influenciada pela técnica utilizada na sua extração.

Ellis & Kzeneck (1972) definiram o cobre trocável como sendo a fração do elemento no solo preso próximo às superfícies carregadas dos constituintes sólidos por atração eletrostática em equilíbrio rápido e direto com a solução do solo, podendo permutar com outros íons em quantidades estequiométricas. McLaren & Crawford (1973) determinaram o cobre solúvel e o trocável utilizando o cloreto de cálcio (CaCl_2) na concentração de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, obtendo valores entre 0,1 e 0,2% da quantidade total nos solos, o que constitui um valor aparentemente baixo em relação, por exemplo, ao cobre orgânico que pode adsorver, segundo Stevenson, (1982) até 99% do cobre do solo, mas, na verdade esta última forma apenas repõe o cobre da solução do solo que é extraído constantemente da solução do solo pelas raízes através de mecanismos ativos e/ou passivos.

Segundo Harmsen & Vlek (1985), se com a adsorção de um íon não ocorre a dessorção ou a liberação de quantidade equivalente de outro íon, tem-se uma adsorção específica. Neste caso pode haver diminuição nas cargas efetivas da superfície da fase sólida, havendo uma retenção forte do íon pela superfície do adsorvente. McBride (1981) comenta que a adsorção específica do cobre pode ocorrer com argilas silicatadas, óxidos de ferro, de alumínio e de manganês, e ainda, com a matéria orgânica; sendo o íon divalente, com exceção do chumbo, mais fortemente adsorvido sobre óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio. Já McLaren & Crawford (1973) concluíram que os óxidos de Mn e matéria orgânica foram os constituintes do solo onde em maior intensidade se deu a adsorção específica seguido pelos óxidos de ferro e minerais de argila; os mesmos autores, em 1974, constataram que o equilíbrio do cobre da solução do solo é governado pelas formas especificamente adsorvidas, principalmente a fração orgânica. McLaren et al. (1983) verificaram pequena reversibilidade do cobre adsorvido sobre óxidos de ferro, montmorilonita e ácidos húmicos, o que sugere reações muito lentamente reversíveis, exigindo alta energia de ativação para dessorção. El-Sayed *et al.* (1970)

relataram que nas camadas de silicatos a adsorção de Cu^{+2} deve ser normal se o pH for mantido em valores inferiores a 5,0. Desta forma, Cu^{+2} e Ca^{+2} têm, aproximadamente, iguais preferências pelos sítios de troca da montmorilonita em baixo pH. Conforme nos informa Padmanabham (1983), a reversibilidade da adsorção específica de cobre sobre goetita, um hidróxido de ferro, foi regida por dois conjuntos de sítios específicos: o de baixa energia de ligação que libera o cobre facilmente quando a sua concentração na solução do solo é diminuída, e o de alta energia de ligação que libera o elemento menos facilmente, mas, tem a liberação facilitada pela diminuição do pH, o que pode ser provocado pelas substâncias exudadas pelas raízes de algumas plantas. Por outro lado, a forma fracamente retida pode lentamente passar à outra forma de ligação. O cobre organicamente adsorvido será abordado neste trabalho quando tratarmos do cobre orgânico em sua totalidade.

McBride (1981) afirma que o íon 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 tempo, ocluso nas partículas de óxidos de solo. McLaren & Crawford (1973) determinaram o cobre ocluso em óxidos com solução de ácido oxálico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + oxalato de amônio $0,175 \text{ mol L}^{-1}$ com pH ajustado a 3,25, e obtiveram valores variando de 0,0 a $11,4 \mu\text{g/g}$, o que correspondeu a valores entre 0,0 a 35,9% do cobre total. A fração do cobre, integrante das grades cristalinas das argilas, foi designada, pelos autores, de cobre residual e foi extraída com ácido fluorídrico. Nessa fração estava a maior parte do cobre total do solo, 2,0 a $37,9 \mu\text{g/g}$, o que, em termos percentuais, representam 33,6 a 77,2% do total. Haynes & Swift (1984), seguindo o mesmo esquema de fracionamento, chegaram a valores para o cobre ocluso em óxidos variando de 0,8 a $4,3 \mu\text{g/g}$ (10,6 a 32,0% do total), enquanto o cobre residual esteve entre 22,3 a 70,7% do total.

Os valores mais elevados de cobre ocluso ocorreram no horizonte A e o cobre residual foi sempre mais alto no horizonte B dos solos analisados. Então, segundo o esquema de fracionamento proposto por McLaren & Crawford (1973), um dos mais bem aceitos internacionalmente, o cobre do solo está, em sua maior parte, em formas que são solubilizadas apenas por ataque enérgico dos constituintes do solo, e que, portanto, só serão liberados para a solução do solo através da intemperização. A substituição isomórfica pode ocorrer, em relação a Al^{+3} , Fe^{+3} , Mg^{+2} e Fe^{+2} , nos dois primeiros casos gerando um déficit de carga que deve ser balanceado pela adsorção de um cátion (McBride, 1981).

Os micronutrientes catiônicos organicamente ligados são comumente determinados por extração de solo com agentes complexantes (pirofosfato 0,1 M) ou liberados para a sua forma trocável pela oxidação da matéria orgânica (Shuman, 1983, 1985). Em um estudo conduzido por McLaren & Crawford (1973), de 20 a 50% do Cu^{+2} , em 24 solos de diversos tipos, ocorreram na forma organicamente ligada. Eles concluíram que a quantidade de cobre disponível às plantas (cobre trocável e solúvel) era controlada pelo equilíbrio envolvendo formas especificamente adsorvidas (Cu extraído com 2.5% de CH_3COOH) e a fração ligada organicamente. Shuman (1979) obteve as seguintes percentagens de três micronutrientes que ocorrem em formas organicamente ligadas em 10 solos representativos do sudoeste dos EUA : Cu de 1.0 a 68.6 %; Mn de 9.5 a 82,0 %; Zn de 0.2 a 14.3%. Segundo Mortvedt *et al.* (1991) a conversão de formas solúveis de micronutrientes catiônicos para formas organicamente insolúveis pode ocorrer através da complexação da fase sólida por humatos presentes em camadas na superfície das argilas, bem como pela formação de complexos solúveis que posteriormente tornam-se associados com a superfície mineral através da adsorção.

Segundo Stevenson & Fitch (1981), grupos carboxila, grupos fenólicos e duplas de elétrons do N são locais de retenção dominantes. Por outro lado, Boyd *et al.* (1979, 1981) provaram a evidência da interação de Cu^{+2} com grupos amida e anéis piridinas, induzindo uma mudança em uma dupla de elétrons solitários. O cobre tem sua ligação com carregadores orgânicos da solução do solo por pontes de H_2O , grupos carboxila (COOH) por forças de natureza eletrostática, ligações coordenadas com determinado doador, sítios de ligação COOH -fenóis, formando estruturas quelantes (Mortvedt *et al.*, 19991). Afirma-nos McBride (1981) que o cobre possui uma habilidade ímpar em formar cadeias cíclicas complexas em diversos níveis de pH; e que tanto o cobre quanto o zinco formam estruturas orgânicas complexas e estáveis com o ácido fúlvico o que está de acordo com Schnitzer & Skinner (1966); Kabata-Pendias & Pendias (1984). Evidências indiretas para a formação e existência destes complexos altamente estáveis têm sido dadas a partir das dificuldades experimentais na obtenção de metais livres de ácido húmico no solo de acordo com Nissenbaun & Swaine (1976); Povoledo & Pitze (1979). Dados experimentais de Lakatos *et al.* (1977) concluíram que os ácidos húmicos ligam-se ao cobre através de um N doador e duas carboxilas (COOH). Segundo Cavallaro & McBride (1984) o cobre adsorvido, em óxido de ferro amorfo, é quantitativamente mais significativo que a fração adsorvida na matéria orgânica, por outro lado, Lion *et al.* (1982) afirmam a alta afinidade por metais da matéria orgânica e formas de óxido em geral. A magnitude da influência da matéria orgânica sobre os metais segue a ordem $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Mn}$, segundo McGrath *et al.* (1988).

Para Hodgson *et al.* (1966), a capacidade do cobre para formar ligações complexas e fortes com a matéria orgânica aumenta grandemente sua solubilidade, além da forte afinidade dos carregadores por cobre que transportam os íons através

da membrana celular, o que consegue aumentar a absorção do cobre por plantas, em maior nível do que seria esperado somente para níveis inorgânicos.

Ao somatório de todas as formas de cobre citadas nos parágrafos anteriores denominamos cobre total ou conteúdo total do elemento no solo. Cruz (1988) afirma que plantas cultivadas em solos minerais com menos de 4 a 6 $\mu\text{g/g}$ de cobre total, ou em solos orgânicos com menos de 20 a 30 $\mu\text{g/g}$, podem com frequência apresentar deficiência deste nutriente; e que há pouca relação entre concentrações totais de cobre nos solos e seus respectivos teores nas plantas. O mesmo autor estabeleceu ainda para os solos tanto de regiões tropicais quanto temperadas, uma variação de 5 a 40 mg kg^{-1} de cobre, admitindo contudo desde 2 mg kg^{-1} para solos deficientes a mais de 100 mg kg^{-1} em solos ricos. Levantamentos sobre o conteúdo total de cobre, em muitas regiões do mundo, são numerosos, e no Brasil as pesquisas sobre micronutrientes começam a se mostrar relevantes devido à agricultura de alta produtividade, que exige suplementação de micronutrientes.

Baser *et al.* (1982), avaliando a distribuição de micronutrientes em solos alcali-salinos do Distrito de Bhilwara (Rajasthan, Índia), encontraram conteúdos totais de Cu entre 17,50 e 62,50 mg kg^{-1} . Na Austrália, Rwitter (1969) estudando as condições de fertilidade do solo para o desenvolvimento de *P. radiata* com desenvolvimento anormal, encontrou em solos arenosos, profundos e altamente lixiviados, níveis de cobre total em torno de 3,2 mg kg^{-1} . Li & Mahler (1992), estudando solos orgânicos e levemente alcalinos do estado de Idaho (EUA) encontraram níveis de cobre variando entre 0,36 a 3,15 mg/kg , com média de 2,2 mg kg^{-1} . Mizuno & Kamada (1982) avaliando as causas dos problemas de deficiência de cobre em Hokkaido (Japão) em solos marrons de florestas, solos turfosos e andosols, obtiveram níveis de cobre total variando entre 5,5 e 22 mg kg^{-1} . Em solos do Egito, conforme Kishk *et al.* (1973) os teores variaram entre 3,5

e $72,3 \text{ mg kg}^{-1}$. Em solos ácidos recobertos com pastagens na Espanha, Macias (1973) encontrou teores totais variando entre 6 e 139 ppm; e na Escócia, Reaves & Berrow (1984), encontraram teores médios de 10 mg kg^{-1} . Já Miller & McFeer (1983), estudando solos do estado de Indiana (EUA), encontraram teores médios para o cobre total de $43,7 \text{ mg kg}^{-1}$. Em solos calcários de clima semi-árido da região das monções na Índia, Sing *et al.* (1988) encontraram teores entre 3,75 e $18,35 \text{ mg kg}^{-1}$ de cobre total. Kuo *et al.* (1983) extraíram o cobre em solos próximos à uma mina de cobre, no estado de Washington, em teores que variaram entre $16,5$ a $1965,5 \text{ mg kg}^{-1}$. Cruz (1988), ao estudar solos do Estado de São Paulo (BR) e empregando métodos que utilizam soluções ácidas, encontrou valores entre 0,19 e $0,67 \text{ mg kg}^{-1}$, e para métodos que utilizam soluções com agentes quelantes encontrou valores entre 0,035 a $0,95 \text{ mg kg}^{-1}$. Romero (1994), estudando o fracionamento de cobre em sete solos no estado do Ceará, encontrou teores de cobre total nos solos pesquisados variando entre 3,8 a 75 mg kg^{-1} , com média de $19,65 \text{ mg kg}^{-1}$, apresentando teores médios nos perfis na seguinte ordem crescente de concentração: areia quartzosa distrófica, podzólico vermelho-amarelo, latossolo vermelho-amarelo, podzólico vermelho amarelo eutrófico, brunão não cálcico, aluvial eutrófico e cambissolo eutrófico.

Segundo Sillanpaa (1980), o conteúdo total pode influenciar a fração disponível, mas a fração disponível também pode ser afetada por fatores como, temperatura, textura, potencial redox, pH, matéria orgânica, teor de umidade, minerais de argila e interações com outros nutrientes. Baker (1974) nos esclarece que o cobre disponível se refere àquela quantidade deste elemento no solo que pode ser facilmente absorvida e assimilada pelas plantas em crescimento. O mesmo autor ainda nos informa que o cobre disponível dos solos varia entre 0,1 a 10 mg kg^{-1} ; sendo que muito da variação nos valores relatados deve ser atribuída aos vários extratores e técnicas de extração usadas para medir o elemento. Levesque &

Mathur (1988) consideram a solução do solo e o cobre trocável como os fatores principais que quando associados seriam os elementos representativos de um bom teste de solo. Dantas *et al.* (1978), avaliando os teores de cobre solúvel em solos do agreste do estado de Pernambuco (BR), encontraram valores que variaram entre 0,02 a 4,25 mg kg⁻¹ (EDTA 0,05 mol L⁻¹); 0,10 a 1,30 mg kg⁻¹ (DTPA-TEA); 0,00 a 3,75 mg kg⁻¹ (HCl 0,1 mol L⁻¹). De acordo com McLaren & Crawford (1973); Murty (1982); Mandal & Mandal (1986) a importância da complexação orgânica dos grupos catiônicos, sugere que as formas organicamente ligadas de minerais catiônicos são mais disponíveis às plantas que as formas inorgânicas, precipitadas e insolúveis, ou a retida em minerais primários. Segundo McLaren & Crawford (1973) a quantidade de cobre disponível às plantas (cobre trocável e solúvel) é controlada pelo equilíbrio envolvendo formas especificamente adsorvidas e a fração ligada organicamente.

O adubo orgânico, quando aplicado ao solo, vai, pela sua decomposição, liberar cobre no meio. Evidentemente que o seu efeito na disponibilidade, em princípio, é o de aumentá-la, e isso vai ocorrer em níveis que dependerão da quantidade do adubo adicionado e de outras condições do solo (umidade, temperatura, pH, etc). Em locais onde se vem aplicando quantidades elevadas e freqüentes de adubos orgânicos, tem-se o risco de ocorrência de problemas de excesso de cobre, como o aparecimento de fitotoxicidade (Ferreira & Cruz, 1991), não esquecendo, de acordo com Stevenson & Ardakani (1972) que quantidades consideráveis de micronutrientes são fornecidas aos solos através de adubos de origem animal, particularmente em pastagens. Este autores afirmam que os micronutrientes contidos nos adubos animais, são incorporados durante a decomposição orgânica. Conforme Mortvedt *et al.* (1991) a aplicação de 5000 kg/ha de adubo animal ao solo resulta na adição de uma quantidade de micronutrientes de aproximadamente: 0,1 Kg de boro; 0,08 Kg de cobre; 0,005 kg

de cobalto; 1,0 Kg de manganês; 0,48 Kg de zinco; 0,01 Kg de molibdênio. A razão na qual estes micronutrientes são liberados depende das condições que afetam a atividade microbiana, e em grande parte pela temperatura, umidade, arejamento e neutralidade do solo.

Aumentos nos níveis de pH no solo redistribuíram o cobre das frações trocáveis e orgânicas para a solúvel em água, e frações adsorvidas nos óxidos de Mn e Fe (Sims & Patrick, 1978). O cobre precipitado pela calagem a partir das frações trocáveis torna-se menos solúvel e menos disponível com o aumento do pH; a confirmação deste fato foi dada pelo próprio Sims (1986) que afirmou que houve redução do cobre nas frações mais fortemente fixadas.

2.2. Resposta de diversas culturas aos fertilizantes cúpricos

Dois experimentos de campo, estabelecidos em solo virgêm tipo podzólico laterítico no sul da Austrália, mostraram que 1,0 kg de Cu/ha (sulfato de cobre - 25%) é essencial para a produção e estabelecimento de pastagem, e conseqüente produção de lã de ovelhas em quantidades economicamente desejáveis, tendo por base alimentar para os animais o trevo subterrâneo (*Trifolium subterraneum*) e perennial ryegrass (*Lolium perene*). Na ausência de cobre, a produção herbácea foi baixa. A pesquisa mostrou que 1,0 kg de Cu/ha semeado em linha adicionado a um fertilizante que reunia: superfosfato, zinco, manganês e molibdênio, e uma mistura de sementes foi adequado para o estabelecimento e produção durante um período de 7 anos; quando a taxa de aplicação no primeiro ano excedeu 2 kg/ha, houve uma queda na produtividade da pastagem que foi mais severa na maior taxa de aplicação de 8,0 kg/ha. A aplicação de 1,0 kg/ha nos primeiros dois anos dos nove anos do experimento forneceu benefícios financeiros substanciais (Carter & Day, 1977).

Em experimentos conduzidos por Pizer *et al.* (1966), com aplicações foliares e no solo de cobre na forma de oxiclureto, a produção de beterraba açucareira aumentou de 28 t/ha para 31 t/ha, com a aplicação de 5,0 kg/ha de cobre. Tills & Alloway (1981), trabalhando com solos de areia-argilosa, obtiveram aumentos de produção acima de 15% a partir de 50,0 kg/ha de CuSO_4 aplicados no solo. Allison *et al.* (1996), aplicaram 113 e 62 g de cobre, também na cultura da beterraba, em duas regiões do Reino Unido. A produção de raízes aumentou em 2,7 t/ha em relação ao controle, havendo também resposta ao conteúdo de açúcar nas raízes de 175 a 178 g/Kg.

Os solos orgânicos do norte de Minnesota (EUA) apresentavam, como fator limitante para a produção de trigo vermelho de primavera (*Triticum aestivum* L.), a baixa disponibilidade do cobre, que após ser adicionado em experimentos conduzidos por Varvel (1983), pode oferecer acréscimos de até 2.240 Kg/ha. As pesquisas evidenciaram, também, que a melhor forma de aplicação do sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) para suprir a deficiência de cobre, foi a lanço, em relação à aplicação em linha.

No Brasil, Galrão & Sousa (1985), avaliando a resposta do trigo à aplicação de cobre em um solo orgânico de várzea, elaboraram um experimento com cinco doses de cobre (0, 2, 4, 8, 16 kg/ha), aplicadas a lanço, na forma de sulfato. O tratamento sem cobre apresentou a menor produção de grãos e diferiu significativamente dos demais, que não diferiram significativamente entre si. A aplicação de 2,0 kg/ha foi suficiente para corrigir a deficiência e aumentar a produção em 1000 kg/ha de grãos. A aplicação reduziu a esterilidade em aproximadamente 76%. Coqueiro & Andrade (1974) não obtiveram resposta na produção de grãos de trigo, trabalhando com solos aluviais. Por outro lado, Youts (1964), Barnes & Cox (1973) e Varvel (1983) revelaram aumentos de 2800, 2870 e 1035 kg/ha de grãos de trigo, respectivamente, pela aplicação de cobre. Galrão *et*

al. (1992), em um estudo da resposta de uma forrageira leguminosa (*Stylosanthes guianensis* Aubl. SW. var. *Pauciflora*) a micronutrientes, a cobalto e enxofre em latossolo vermelho-amarelo, franco-argilo-arenoso, típico da região do cerrado, obtiveram que o cobre foi o único nutriente estatisticamente significativo. Sua aplicação (2,0 kg/ha) sob a forma de cloreto de cobre, aumentou o rendimento de matéria seca em 877, 370, 1.050 e 727 kg/ha, no primeiro, segundo, terceiro e quarto cortes, respectivamente. A resposta a este micronutriente deveu-se ao seu baixo teor nos solos (traços); por outro lado, comprovou-se o prolongado efeito residual deste micronutriente. Sanzonowicz & Couto (1981), em experimento em casa de vegetação, num latossolo vermelho-escuro (LE) argiloso, constataram que a aplicação do cobre aumentou o rendimento de matéria seca de *Leucaena leucocephala* apenas no tratamento que não recebeu potássio. Galrão & Andrade (1992), trabalhando com estilosantes (*Stylosanthes guianensis* (Aubl.) SW., var. *Pauciflora*, cv. Bandeirante) em latossolo vermelho-amarelo, franco-argilo-arenoso, constataram que a aplicação do cobre aumentou em 8,5 e 40,1 kg/ha o rendimento de sementes, na primeira e segunda colheitas, respectivamente e que o cobre e o enxofre foram os únicos nutrientes que limitaram o rendimento de sementes. Couto *et al.* (1988) não obtiveram efeito da aplicação do cobre num latossolo vermelho-amarelo (LV) argiloso no rendimento de matéria seca de uma pastagem consorciada de *Andropogon gayanus* e *Stylosanthes capitata*.

O trabalho de Britto *et al.* (1971) avalia os efeitos da adubação NPK, associada ou não aos micronutrientes Cu, Zn, Mo, Mn e B, com aplicação de calcário e com presença e ausência de Mg, em solos sob vegetação de cerrado. O solo do experimento era um latossolo vermelho-escuro e as culturas indicadoras foram: milho, soja e algodão. Nas culturas do milho e algodão, o tratamento de mais alta produção foi NPK + B + Mo + Mn + Zn, onde se obteve 2540 kg/ha. Convém notar que este tratamento não contém cobre. Observou-se, também, que a

adubação preponderante é a de macronutrientes associados ao zinco (Zn), resultando pois, em produções mais elevadas, e, que a combinação completa, porém com a substituição do Zn pelo Cu, forneceu nas culturas avaliadas a produção mais baixa.

Ensaio de campo com latossolo vermelho-amarelo fase arenosa e podzólico vermelho-amarelo variação Lavras, do Estado de São Paulo, para estudar a aplicação de micronutrientes (zinco, cobre e manganês) e matéria orgânica foram conduzidos por Rodrigues Filho & Sabino (1984), tendo como cultura de interesse o algodoeiro; neste estudo não foram verificados efeitos significativos pela aplicação de micronutrientes, embora fornecimentos isolados dos elementos, em associação com a adubação básica NPK, tenham proporcionado aumentos de até 30% em relação ao cobre.

2.3. O Cobre na Planta

2.3.1. As Funções do Cobre

A maioria das funções do cobre, como um nutriente vegetal, se baseia na sua participação como componente de enzimas nas reações redox.. Nas oxidases terminais, as enzimas cúpricas reagem diretamente com o oxigênio molecular. A oxidação terminal em células vivas é, portanto, catalisada pelo cobre e não pelo ferro. Sob deficiência de cobre, a atividade dessas enzimas cúpricas decresce nítida e rapidamente, e na maior parte, mas, não em todos os casos, esses decréscimos estão correlacionados com distintas mudanças metabólicas e inibição do crescimento vegetal. A plastocianina é um componente da cadeia transportadora de elétrons do fotossistema I (FS I). Sob deficiência de cobre existe uma íntima relação entre o conteúdo cúprico das folhas e o conteúdo de plastocianina (Marschner,

1993). A enzima superóxido desmutase (CuZnSOD) está diretamente envolvido no mecanismo de detoxificação de radicais superóxidos (O_2^-) gerados na fotossíntese (Elstner, 1982). A citocromo oxidase terminal da cadeia transportadora de elétrons mitocondrial (Blingny & Douce, 1977). A ascorbato oxidase cataliza a oxidação do ácido ascórbico à ácido dihidroascórbico. A enzima ocorre nas paredes celulares e no citoplasma, e pode atuar como uma oxidase respiratória terminal, ou em combinação com polifenóis oxidases (Marschner, 1983). O reabastecimento de cobre para as plantas deficientes pode restaurar a atividade da ascorbato oxidase apenas nas folhas muito jovens, mas não nas maduras, sugerindo que a holoenzima ativa pode apenas ser sintetizada no limbo foliar durante seu desenvolvimento muito inicial. (Droppa *et al.*, 1984). As poliaminas oxidases preferentemente degradam as tri e tetra-aminas que são as principais formas presentes nas espécies gramíneas (Federico *et al.*, 1990). A atividade da diamina oxidase aumenta em resposta à injúria e está intimamente correlacionada com a lignificação da área injuriada (Scalet *et al.*, 1991). Um declínio na atividade da polifenol oxidase com a deficiência de cobre pode ser pelo menos indiretamente responsável pelo atraso na floração e maturação muitas vezes observado em plantas deficientes em cobre (Reuter *et al.*, 1981). A deficiência cúprica levou a uma diminuição no número de botões florais, mas principalmente impediu a abertura das flores (Marschner, 1993).

2.3.2. A Deficiência do cobre

Metabolismo de Carboidrato, Lipídeo e Nitrogênio

Em plantas sofrendo de deficiência de cobre o conteúdo de carboidratos solúveis é consideravelmente mais baixo do que o normal durante o estágio vegetativo (Brown & Clark, 1977; Mizuno *et al.*, 1982). Pequenos conteúdos de carboidratos em plantas deficientes em cobre estão envolvidos na diminuição da formação de pólen e fertilização e são, certamente a principal razão para uma

deprimida nodulação e fixação de N_2 em leguminosas com deficiência em cobre (Cartwright & Hallsworth, 1970). Contudo falta evidência de que o cobre esteja diretamente envolvido na biossíntese de proteínas, com exceção das proteínas que contêm cobre.

Tem sido mostrado repetidamente que a aplicação de nitrogênio acentua a deficiência de cobre, e, quando o suprimento de nitrogênio é alto, a aplicação de fertilizantes cúpricos é requerida para o máximo de rendimento (Robson & Reuter, 1981). Por causa de um alto suprimento de nitrogênio ocorre uma demora na senescência, retardando, também, a retranslocação (Hill *et al.*, 1978).

Lignificação

A diminuição da lignificação das paredes celulares é a mais típica mudança anatômica induzida pela deficiência de cobre nas plantas superiores. Isto origina a distorção característica das folhas jovens, a curvatura do tronco e dos galhos (Oldenkamp & Smilde, 1966; Hopmans, 1990). De acordo com Bussler (1981) a lignificação responde rapidamente ao suprimento de cobre; períodos de transição de deficiência de cobre durante o crescimento podem ser prontamente identificados pelas variações no grau de lignificação em secções de tronco.

Formação de Pólen e Fertilização

A deficiência de cobre afeta a formação de grão, semente e fruto muito mais do que o crescimento vegetativo. A principal razão para o decréscimo na formação de órgãos generativos é a não viabilidade do pólen de plantas com deficiência de cobre (Graham, 1975). Quando o suprimento de cobre é adequado, as anteras contendo pólen e os ovários possuem demanda de cobre mais altas (Knight *et al.*,

1973). O estágio crítico da deficiência de cobre induzida pela esterilidade de pólen é a microesporogênese (Graham, 1975). Dell (1981) descobriu que sementes mal formadas em plantas deficientes em cobre devem ser o resultado da inibição da liberação de pólen pelos estames, desde que a lignificação das paredes celulares da antera é necessária para a ruptura dos estames e a subsequente liberação de pólen.

A deficiência cúprica é muitas vezes observada em plantas que crescem em solos inerentemente pobres em cobre (solos ferralíticos e ferruginosos de textura grosseira ou solos calcários derivados de greda) e em solos ricos em matéria orgânica onde o cobre está complexado com substâncias orgânicas (Alloway & Tills, 1984). Uma alta disponibilidade de nitrogênio pode também acentuar a deficiência cúprica.

2.3.3 O Cobre no tecido vegetal

O nível crítico de deficiência de cobre nas partes vegetativas das plantas fica geralmente na faixa de 1-5 $\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco, dependendo da espécie de planta, do órgão da planta, do estágio de desenvolvimento e do suprimento de nitrogênio (Robson & Reuter, 1981). De acordo com Alloway & Tills (1984) em geral, o nível crítico de deficiência em folha jovem emergente é menos afetado pelos fatores ambientais. As espécies de plantas diferem consideravelmente em sensibilidade à deficiência de cobre, sendo o trigo, a aveia e o espinafre mais sensíveis do que, por exemplo, a ervilha e o centeio. Conforme Rahimi & Bussler (1973) o crescimento atrofiado, a distorção das folhas jovens, necrose do meristema apical, e branqueamento das folhas jovens são sintomas visíveis típicos de deficiência de cobre. O murchamento em folhas jovens, também, característico de plantas com deficiência cúprica, é o resultado da diminuição do transporte de água devido à insuficiente lignificação dos vasos do xilema (Pissarek, 1974) ou é o resultado do enfraquecimento da estrutura da parede celular mais do que de um baixo conteúdo

de água em si (Graham, 1976). A inibição do transporte de cálcio para as novas áreas de crescimento pode ocorrer em plantas deficientes de cobre (Brown, 1979), mas, é provavelmente um sintoma secundário relacionado à alteração no metabolismo do fenol e, deste modo, afeta o transporte de cálcio da base ao ápice da planta.

Segundo Adriano (1986), quando a concentração de cobre na matéria seca de folhas de milho atinge níveis inferiores a 2 mg kg^{-1} , tem-se um quadro de deficiência nutricional, já entre 6 e 50 mg kg^{-1} um quadro de suficiência, e acima de 70 mg/kg , surgem sintomas de toxicidade. A uniformidade na forma como o cobre se distribui na folha do milho foi constatada por Jones (1970), que observou os níveis mais baixos de cobre nos pecíolos, talos e espiga em relação à concentração nas folhas. Aumont *et al.* (1996) discutiram o comportamento do capim pangola (*Digitaria decumbens*) e espécies nativas denominadas pelos autores de savana natural, em três ilhas de Guadeloupe (Índias Francesas Ocidentais). As regiões A, B e C, correspondentes a áreas ecologicamente distintas, possuíam solos tipo: vertisolos, oxisolos e vertisolos, oxisolos e andosolos, respectivamente. Nas três regiões o cobre no tecido vegetal variou entre 6,75 e 8,75 ppm e em média 71% das amostras colhidas nas três ilhas eram inferiores ao nível crítico. O nível crítico para o cobre em *D. decumbens*, segundo Guegen & Lamand (1980) e Underwood (1981), é de 7 mg kg^{-1} .

Por várias razões existe um crescente interesse sobre a toxicidade cúprica na agricultura (Tiller & Merry, 1981). Dentre estas razões estão os altos conteúdos de cobre nos solos causados pelo uso a longo prazo de fungicidas que contêm cobre (em vinhedos), pelas atividades urbanas e industriais (poluição do ar, lixo, e esgoto), e pela aplicação de adubo de aves e porcos que são ricos em cobre.. Marschner (1993) revela que os mecanismos de tolerância ao cobre em plantas são portanto de interesse para a produção de safras em solos poluídos por cobre .

Para a maioria das espécies semeáveis, o nível crítico de toxicidade de cobre nas folhas fica acima de 20-30 $\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco (Robson & Reuter, 1981). Em certas espécies da vegetação natural, tolerantes ao cobre ('metalofitas') o conteúdo de cobre nas folhas pode ser tão alto quanto 1000 $\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco (Morrison *et al.*, 1981). A toxicidade cúprica pode induzir uma deficiência de ferro (Taylor & Foy, 1985). Algumas áreas do norte da Grécia, usadas para a agricultura, possuem solos enriquecidos por minério de cobre conforme foi constatado por Lanaras *et al.* (1993). Sentindo a necessidade de compreender melhor as relações dos níveis de cobre solo e no tecido vegetal, e a capacidade fotossintética do trigo (*Triticum aestivum* L., cultivar vigina), que crescia deficientemente nestas áreas; Verdaka *et al.* (1997) através de suas análises concluíram que as concentrações de cobre nos solos pesquisados variaram entre 103 e 394 mg kg^{-1} ; nas raízes entre 69 e 359 mg kg^{-1} ; no talo entre 6 e 13 mg kg^{-1} ; nas folhas entre 10 e 24 mg kg^{-1} . As correlações foram altas e positivas entre o cobre no solo e o cobre nas raízes ($R = 0,905^{**}$); entre o cobre no solo e o teor de cobre nas folhas ($R = 0,775^{**}$), porém, não houve correlação entre o cobre no solo e o teor de cobre no talo ($R = 0,221$).

2.4. Avaliação da Disponibilidade do Cobre no Solo

Uma das formas de avaliar a disponibilidade do cobre no solo para plantas é através de testes de solo. Estes testes estão baseados em princípios fundamentais de química dos solos, pesquisas de estufa e confirmados através de experimentos de campo. Estes testes têm como finalidade prever a capacidade do solo de prover nutrientes essenciais para uma colheita durante sua estação de crescimento, identificando se existe ou não deficiência do nutriente e, também, o grau de eficiência em termos de perdas antecipadas de rendimento (Mortvedt, 1991).

Os testes de solo, geralmente, fazem uso de soluções que simulam o poder extrator das raízes das plantas. Inicialmente, empregaram-se os ácidos diluídos, ($0.025-0.1 \text{ mol L}^{-1}$) em terras ácidas. Foram evitados ácidos fortes porque eles, geralmente, extraem micronutrientes de fases de sólida não lábil (por exemplo, minerais primários). Soluções ácidas diluídas podem remover micronutrientes a partir da solução do solo, locais de troca em argilas e matéria orgânica e por dissolução parcial de óxidos de metais e de argilas. (Mortvedt, 1991).

Extratores ácidos não possuem uma base teórica segura, mas, devido ao seu uso extensivo em estudos de campo e de laboratório, existe um grande banco de dados que relaciona os extratores ácidos com respostas de culturas para a maioria dos micronutrientes. Os ácidos diluídos mais comumente usados são Mehlich-1 ($\text{H}_2\text{SO}_4 0,0125 \text{ mol L}^{-1} + \text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1}$) e HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Outras soluções ácidas, atualmente em uso, incluem $\text{H}_3\text{PO}_4 0,03 \text{ mol L}^{-1}$ (Mn) e HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Cu) (Mortvedt *et al.*, 1991).

Um dos principais avanços em testes de solos para micronutrientes foi o desenvolvimento de soluções extratoras que contêm os agentes quelantes, principalmente, DTPA e EDTA. Estes quelantes reduzem a atividade de íons metálicos livres em solução através de soluções complexas de quelantes e metais. O reabastecimento da concentração de íons livres na solução do solo, a partir da fase sólida, ocorre em resposta a esta complexação. A quantidade de micronutrientes, extraídos por um agente quelante, reflete tanto a concentração inicial da solução de solo quanto a habilidade do solo em manter esta concentração (Viets & Lindsay, 1973).

O extrator DTPA foi utilizado inicialmente em micronutrientes por Lindsay & Norvel (1969) e Norvel & Lindsay (1972) utilizaram o DTPA para avaliar

quatro micronutrientes catiônicos, posteriormente, como consequência de estudos em casa de vegetação e calibrações em campo, Lindsay & Norvel (1978), tamponaram DTPA $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ com trietanolamina (TEA) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, em pH 7,3 ; visando prevenir a dissolução excessiva de CaCO_3 , como, também, evitar a liberação de micronutrientes indisponíveis e oclusos na fase sólida.

Soltanpour & Schwab (1977) modificaram o teste de DTPA, combinando este com bicarbonato de amônio (AB), para extrair P, K, Ca e Mg, ajustando o pH de 7,3 a 7,6 e encurtando o tempo de extração para 15 min.

Norvel (1984) modificou o extrator DTPA para aumentar sua aplicabilidade para terras ácidas e ricas em metais. Modificações incluíram tamponamento em pH 5,3 aumentando a razão solução/solo de 2:1 para 5:1 para prover maior capacidade de quelatização e controle do pH. Comparando esta solução modificada com outras soluções dentre elas o próprio DTPA (pH 7,3) com uma razão solo/solução de 5:1; foi constatado que, surpreendentemente esta última solução foi a mais efetiva para a maioria dos metais em solos ácidos e em solos contaminados.

Segundo Mortvedt et al.(1991), respostas de planta documentadas para o Cu são raras e acontecem em situações bastante específicas , por exemplo, em altos níveis de matéria orgânica. Como resultado, os testes de cobre nos solos não têm recebido muito esforço individual e o cobre, geralmente, é avaliado pelos mesmos extratores e procedimentos de outros micronutrientes catiônicos. Os métodos, usados, no momento, incluem o DTPA, bicarbonato de amônio-DTPA (AB-DTPA), Mehlich-1, Mehlich-3 e $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Para estes extratores os níveis críticos de cobre no solo variam de 0,12 a $0,25 \text{ mg kg}^{-1}$ para o DTPA, de 0,1 a $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ para Mehlich-1 e Mehlich-3, e de 0,4 a 1,0 para soluções de EDTA.

Sedberry et al. (1988) avaliaram oito extratores para Cu em um estudo com arroz (*Oriza sativa* L.) em casa de vegetação, cultivado sob condições de

inundação, em 19 solos do estado de Louisiana. Os extratores eram HCl 0,5 mol L⁻¹; HCl 0,1 mol L⁻¹; HCl 0,5 mol L⁻¹ + AlCl₃ 0,003 mol L⁻¹ + HCO₃ 0,5 mol L⁻¹; (NH₄)₂CO₃ 0,05 mol L⁻¹ + EDTA 0,01 mol L⁻¹; NH₄OAc 1,0 mol L⁻¹ + EDTA 0,01 mol L⁻¹; NH₄OAc (pH 4,8) 1,0 mol L⁻¹ e DTPA pH (7,3). As correlações entre o cobre extraível do solo e a concentração de cobre e absorção de Cu em arroz (*Oriza sativa* L.) foram melhores para DTPA ($r = 0,56^*$ e $r = 0,67^{**}$, respectivamente) e 1,0 M NH₄Ac (pH4,8) ($r = 0,55^*$ e $r = 0,60^{**}$, respectivamente). Grundon & Best (1982) avaliaram o DTPA como um teste de solo para cobre, em 35 solos da Austrália, e obtendo respostas notáveis para o trigo, tanto emcolheita de grãos como em cobre no interior do grão, quando o cobre extraído pelo DTPA foi menor que 0,4 mg kg⁻¹; estes pesquisadores, também observaram a maior ocorrência de deficiência em solos argilosos, cor cinza-marrom, com valores de pH alcalinos ou próximos à neutralidade.

Karim et al (1976), em experimento em solos do Estado de Louisiana, E.U.A, obtiveram com extrator DTPA, uma variação nos teores de cobre entre 0,10 mg kg⁻¹ e 5,12 mg kg⁻¹, observando, ainda, correlações positivas e significativas com o cobre total e matéria orgânica.

Trabalhando com aveia, sob condições de casa de vegetação, Osiname *et al.* (1973), em 28 solos nigerianos, compara os extratores de cobre disponível EDTA, DTPA, HCl 0,1 mol L⁻¹; HCl 1,0 mol L⁻¹ e NH₄OAc 1,0 mol L⁻¹ pH 7. Seus resultados mostraram correlações significativas entre o cobre absorvido pela aveia e o cobre do solo extraído por EDTA; HCl 1,0 mol L⁻¹ e DTPA ($r = 0,62^{**}$, $0,55^{**}$ e $0,50^{**}$, respectivamente). Nos três métodos o cobre extraído foi altamente correlacionado com o conteúdo de óxido (Fe + Al), mas, não com matéria orgânica ou pH. .

Malewar et al (1978) obtiveram correlações positivas e significativas com o pH e matéria orgânica em solos alcalinos da Índia com teores de Cu situados na

faixa de variação de 1,84 mg kg⁻¹ a 4,56 mg kg⁻¹. Aboul-Ross & Abdel-Wabid (1978), em um estudo com cevada cultivada em 15 solos egípcios, obtiveram níveis críticos de 3,0 e 2,6 mg /kg e coeficientes de correlação de 0,85** e 0,88** para HCl 0,1 mol L⁻¹ e EDTA 0,01 mol L⁻¹ + (NH₄)₂CO₃, respectivamente. Fagbami et al (1985) trabalhando com solos da nigéria e extratores, encontrou teores de cobre no solo variando entre 0,02 e 11,6 mg kg⁻¹ para o DTPA e, também concluiu que o poder de extração do DTPA situa-se em um nível inferior ao do EDTA e do HCl.

Ponanperuma *et al.* (1981), em estudo de estufa, com quatro extratores de Cu e 33 solos cultivados com arroz (*Oriza sativa* L.) sob condição de inundação, e obtiveram coeficientes de correlação significativos entre o cobre absorvido pela cultura e o Cu extraído com HCl 0,05 mol L⁻¹ (r = 0,74**) e 0,1 mol L⁻¹ (r = 0,64**), mas não com (NH₄)₂CO₃ + EDTA ou DTPA. Baseado em correlações da planta, na análise de laboratório, no potencial de toxicidade e nos custos dos reagentes, consideraram HCl 0,05 mol L⁻¹ o melhor extrator para cobre; quando propuseram o nível crítico de 0,1 mg kg⁻¹. Tiwari & Kumar (1982) obtiveram correlações significativas para o cobre absorvido por plântulas de arroz com HCl 0,1 mol L⁻¹ (r = 0,85**) e EDTA 0,05 mol L⁻¹ (r = 0,79**), e, não significativas para NH₄OAc 1,0 mol L⁻¹ (pH 4,8 ou 7,0); NH₄OAc (pH 7,0) 1,0 mol L⁻¹ + EDTA 0,01 mol L⁻¹, sob condições de estufa com solos turfosos, vermelhos e aluviais da Índia. Também, trabalhando com arroz sob inundação, Selvarajah *et al.* (1982) obtiveram coeficientes de correlação significativas entre o cobre absorvido pela cultura e o cobre extraído pelo HCl 0,05 mol L⁻¹ e AAAC-EDTA (r = 0,57* e r = 0,51*, respectivamente). Karamanos *et al.* (1986) determinaram o nível crítico para o extrator DTPA como sendo de 0,4 mg/kg ao estudar por dois anos a aplicação de cobre em solos arenosos de pradaria no Canadá. As culturas envolvidas neste estudo foram trigo, linho, aveia e canela. Para essas mesmas culturas adicionadas de

nabo, cevada e alfafa; Kruger et al (1985) obtiveram o mesmo valor para o nível crítico ($0,4 \text{ mg kg}^{-1}$) para o DTPA.

Dhane & Shukla (1995) estudaram 25 amostras de solos superficiais (0 a 15 cm) de grupos de solos, pertencentes aos Vertisolos, Inceptissolos e Entisolos, em Maharashtra, Índia, tendo como objeto da pesquisa os nutrientes catiônicos (Zn, Cu, Mn e Fe) e suas relações com as propriedades dos solos. As frações disponíveis de plantas foram extraídas por DTPA $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ + CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ + Trietanolamina $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, ajustado a pH 7,3. O conteúdo de cobre disponível por DTPA nos solos variou de 0,9 a $2,1 \text{ mg/kg}$.

Quereshi & Anjum (1977), em sete séries de solos do estado do Punjab - Índia, estudaram a distribuição dos micronutrientes disponíveis (Cu, Zn, Fe e Mn) e a relação com as características do solos cultivados com arroz, sendo o extrator usado o HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Na série Pindorian, formada por cambisolos calcários, misturados com aluvião franco arenoso, os conteúdos de cobre nas amostras de superfície variaram de 0,0 a $2,3 \text{ mg kg}^{-1}$, diminuindo com a profundidade. Em outra série, formada por Inceptissolos, os conteúdos de cobre nas amostras superficiais foram em média $2,4 \text{ mg kg}^{-1}$ e a matéria orgânica apresentou uma correlação altamente significativa com o cobre. Noutra série, composta por aridsolos, fase álcali-salina, tinha conteúdo de cobre no horizonte superficial variando entre 0,0 a $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo que nenhum cobre ou zinco foi extraído das amostras possuindo conteúdos de $\text{CaCO}_3 > 2\%$; em outra série, chamada Feroz, o cobre diminuiu para $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ a uma profundidade abaixo de 15 cm..

Lucena & Bascones (1993), avaliaram as correlações entre NH_4OAc $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0), AB-DTPA (pH 7,6) e TEA-DTPA (pH 7,3) em 28 solos espanhóis, para quatro micronutrientes (Fe, Mn, Cu e Zn) e quatro macronutrientes (K, Na, Ca e Mg). As correlações entre AB-DTPA (pH 7,6) e TEA-DTPA (pH 7,3), para os quatro micronutrientes foram altamente significativas; o cobre obteve a maior

correlação entre os micronutrientes ($r = 0,992^{**}$). Dentre os macronutrientes, apenas o cálcio obteve correlações baixas e não significativas. As concentrações de cobre, obtidas por TEA-DTPA, variaram entre 0,7 a 6,3 mg kg⁻¹, e, em AB-DTPA, os valores foram de 1,0 a 31,7 mg kg⁻¹. As correlações entre os três extratores foram satisfatórias para os solos espanhois. No entanto, os pesquisadores optaram pelo AB-DTPA, pela sua maior simplicidade, rapidez (15 min.) e viabilidade em solos calcários, sem que se mude a solução de extração.

3 - MATERIAL E MÉTODOS

3.1 - Seleção e Coleta dos Solos

Para a realização deste estudo foram selecionadas e coletadas 41 amostras de diferentes classes de solos do estado do Ceará. A seleção foi realizada com base no Levantamento - Exploratório - Reconhecimento de Solos do Estado do Ceará (Jacomine *et al.*, 1973) e incluídos solos cultivados e não cultivados. No campo, após a identificação da unidade de mapeamento, foram coletadas as amostras de solo a uma profundidade de 0-20 cm, e os pontos de amostragem identificados através de fichas individuais quanto a município, localização, cobertura vegetal, exploração anterior e atual. Todas as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos, etiquetadas e levadas ao Departamento de Ciências do Solo da Universidade Federal do Ceará. Posteriormente, estas amostras foram secas ao ar, destorroadas, passadas em peneiras de 2mm de malha e retiradas subamostras para análises físico-químicas. O restante das amostras de solo foi destinado para experimento em casa de vegetação.

3.2 - Localização e Classificação dos Solos

No Quadro 01 são apresentadas a localização, classificação e uso atual dos solos estudados, de acordo com a nomenclatura do Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solo (SNLCS), enquanto que as zonas fisiográficas com os locais aproximados de coleta das amostras se encontram representados na Figura 01.



Figura 01 - Zonas Fisiográficas do estado do Ceará e indicação aproximada dos locais (O) de coleta das amostras de solos.

Quadro 01 - Classificação, localização e uso atual dos solos estudados

Nº	Unid.*	Classificação	Localização	Uso atual
01	AQd ₂	Areias quartzosas distróficas A fraco e mod. rel. pl. e s ond. fase flor, Caat.	Cupim Município de Trairi	Coqueiro
02	AQd ₂	Areias quartzosas distróficas A fraco e mod. rel. pl. e s. ond. fase flor. caat.	EPACE Município de Viçosa do Ceará	Laranja
03	AQd ₂	Areias quartzosas distróficas A fraco e mod. fase caat. hipox. e flor. caat. rel. pl. e s. ond.	Caranaubal Município de Caranaubal	Maracujá
04	AQd ₄	Areias quartzosas distróficas A fraco e mod. fase caat. hipox. e flor. caat. rel. pl. e s. ond.	Fazenda Estrela Município de Pacajus	Mandioca Caju
05	AQd ₄	Areias quartzosas distróficas A fraco e mod. fase caat. hipox. flor. caat. rel. pl. e s. ond.	Município de Horizonte	Coco Caju
06	AQd ₄	Areias quartzosas distróficas A fraco e mod. fase caat. hipox. e flor. caat. rel. pl. e s. ond.	Município de Horizonte	Caju
07	AQd ₇	Areias quartzosas distróficas fase rel. pl. e s. ond.	Epace Município de Tianguá	Tomate
08	LVd ₁	Latossolo vermelho - amarelo distrófico húmico text. arg. e med. fase flor. subperen. rel. pl. e s. ond.	Belmonte Município de Crato	Cana-de- açúcar
09	LVd ₁	Latossolo vermelho - amarelo distrófico húmico text. arg. e med. fase flor. subperen. rel. pl. e s. ond.	Santa Teresa Município de Crato	Banana e Palma

Quadro 01 - Classificação, localização e uso atual dos solos estudados (CONT.)

Nº	Unid.*	Classificação	Localização	Uso atual
10	LVd ₆	Latossolo vermelho-amarelo distrófico A proem. text. arg. e med. fase flor. subperen. rel. pl. e s. ond.	Agave Munic.de Santana do Cariri	Pastagem Capim
11	LVd ₇	Latossolo vermelho-amarelo distrófico A mod. text. med. fase flor. subperen. rel. pl. e s. ond.	Buriti Município de Ubajara	Banana
12	LVd ₇	Latossolo vermelho-amarelo distrófico A mod. text. med. fase flor. subperen. rel. pl. e s. ond.	EPACE Município de Ubajara	Laranja
13	LVd ₇	Latossolo vermelho-amarelo distrófico A mod. text. med. fase flor. subperen. rel. pl. e s. ond.	EPACE Município de Ubajara	Laranja
14	LVd ₇	Latossolo vermelho-amarelo distrófico A mod. text. med. fase flor. subperen. rel. pl. e s. ond.	Sítio Agudo Município de Ibiapina	Café
15	LVd ₇	Latossolo vermelho-amarelo distrófico A mod. text. med. fase flor. subperen. rel. pl. e s. ond.	Picadinho Município de Guaraciaba	Chuchu
16	LVd ₁₀	Latossolo vermelho-amarelo distrófico ext. med. fase caat. hipox. rel. pl. e s. ond.	Curu Município de Paraipaba	Coqueiro Feijão
17	PV ₁	Podzólico vermelho-amarelo A mod. text. arg. fase flor. subperen. rel. f. ond. e mont.	Veneza Município de Pacotí	Chuchu Tomate Gerimum
18	PV ₃	Podzólico vermelho-amarelo abrupt. A fraco text. are./med. fase caat. hipox. rel. pl. e s. ond. hiperx. rel. pl.	São José Município de Russas	Caju

Quadro 01 - Classificação, localização e uso atual dos solos estudados (CONT.)

Nº	Unid.*	Classificação	Localização	Uso atual
19	PV ₇	Podzólico vermelho-amarelo abrupt. A fraco e mod. fase caat. hipox. e flor. caat. rel. pl. e s. ond.	Sabiá Município de Acarau	Cajueiro 5 anos
20	PE ₄	Podzólico vermelho-amarelo abrupt. A fraco text. are./me fase caat. hiperx. rel. pl. e s. ond.	Contenda Município de Palmácea	Banana
21	PE ₆	Podzólico vermelho-amarelo equivalente eutrófico A mod. text. arg. fase flor. cad. rel. mont.	São Jerônimo Município de Itapipoca	Caju
22	PE ₁₀	Podzólico vermelho-amarelo eutrófico A. fraco text. arg. fase flor. caat. rel. pl. e s. ond.	São Francisco Município de Aracoiaba	Caju
23	PE ₂₅	Podzólico vermelho-amarelo eutrófico A fraco e mod. text. med./arg. fase ped. e roch. c. hiper. rel. ond.	Lamero Município de Crato	Banana
24	PE ₂₅	Podzólico vermelho-amarelo eutrófico fraco e mod. text. med./arg. fase ped. e roch. c. hiper. rel. ond.	Escola Agrotec. Fed. do Crato Município de Crato	Maracujá
25	PE ₂₅	Podzólico vermelho-amarelo eutrófico fraco e mod. text. med./arg. fase ped. e roch. c. hiper. rel. ond.	Escola Agrotec. Fed. do Crato Município de Crato	Maracujá
26	PE ₂₈	Podzólico vermelho-amarelo eutrófico A abrupt. text. méd arg. casc. fase caat. hiperx. rel. pl. s. ond.	Lagoa do João Lobo Município de Ipú	Caju
27	Ae ₁	Aluvial eutrófico A fraco mod. e chernoz. Text indisc. fase flor. cad. de várz. rel. pl.	Cachoeira Município de Missão Velha	Pastagem

Quadro 01 - Classificação, localização e uso atual dos solos estudados (CONT.)

Nº	Unid.*	Classificação	Localização	Uso atual
28	Ae ₃	Aluvial eutrófico A fraco text. indisc. fase flor. Cil. de carn.e caat.hiperx. rel.pl.	Município de Chorozinho	Pastagem Nativa
29	Ae ₄	Aluvial eutrófico A fraco text. indisc. fase flor. Cil. de carn.e caat.hiperx. rel.pl. e s. ond.	Peixe Gordo Município de Taboleiro do Norte	Feijão
30	Ae ₄	Aluvial eutrófico A fraco text. indisc. fase flor. Cil. de carn.e caat.hiperx. rel. rel.pl. e s.ond.	Município de Quixeré	Feijão
31	Ae ₄	Aluvial eutrófico A fraco fraco text. indisc. fase flor . Cil. de carn.e caat.hiperx . rel.pl. e s.ond.	Município de Limoeiro do Norte	Jurema preta
32	Ae ₄	Aluvial eutrófico A fraco text. indisc. fase flor. Cil. Cil. de carn.e caat.hiperx . rel.pl. e s.ond.	Pedro Ribeiro Município de Russas	Feijão
33	Ce	Cambissolo eutrófico A A fraco e mod . text.arg . subst. calc. fase caat. hiperx. rel. pl..	Chapada do Apodí Município de Tabuleiro do Norte	Feijão
34	Ce	Cambissolo eutrófico A fraco e mod . text.arg . subst. calc. fase caat. hiperx. rel. pl.	Chapada do Apodí Município de Tabuleiro do Norte	Tomate
35	Ce	Cambissolo eutrófico A fraco e mod . text.arg . subst. calc. fase caat. hiperx. rel. pl..	Chapada do Apodí Município de Tabuleiro do Norte	Algodão Caju
36	Re ₂	Solos litólicos eutróficos A fraco e mod. text. med. e e silt. fase ped. e roch. caat. hiperx. rel. ond.e f. ond.	Xique-xique Município de Barro	Milho

Nº	Unid.*	Classificação	Localização	Uso atual
37	Re ₁₅	Solos litólicos eutróficos text. aren. med. e arg. fase ped. e roch. caat. hiperx. rel. pl. e s. ond.	Sapó Município de Santana do Acaraú	Caatinga
38	NC ₄	Bruno não cálcico text. arg. fase ped. rel.s.ond.	Iara Município de Barro	Feijão
39	V ₃	Vertissolo A fraco mod. e chernoz. fase caat. hipox. flor. cad. de varz. rel. pl. e s. ond.	Pilar Município de Milagres	Banana
40	PL ₁	Planossolo sódico A fraco text. aren./med. e arg. fase flor. cil. de carn. rel. rel. pl. e s. ond.	Barra da Taboca Município de Itapipoca	Mata baixa Carnaúba
41	PL ₁	Planossolo sódico A fraco text. aren./med. e arg. fase flor. cil. de carn. rel. pl. e s. ond.	Cemoaba Município de Tururu	Carnaúba

(*) Unidades de mapeamento de acordo com o Levantamento exploratório-reconhecimento de solos do Estado do Ceará, JACOMINE *et al.*, 1973.

3.3 - Características Físicas e Químicas dos Solos

Com a terra fina, seca ao ar (TFSA), foram realizadas as análises de caracterização física e química de todas as amostras no Laboratório de Solos do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Ceará (Quadros 2 e 3). Todas as determinações foram realizadas pelos métodos preconizados pelo Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (Embrapa, 1979), indicados a seguir: a análise granulométrica da fração mineral foi determinada pelo método da pipeta, utilizando-se o hidróxido de sódio a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ como dispersante e classificado texturalmente seguindo a classificação americana. A umidade gravimétrica foi determinada a tensões de 0,03 MPa e 1,5 MPa, em amostras deformadas, empregando-se extratores de placa porosa. Foi determinado o pH potenciométricamente na relação solo:água de 1:20, e a condutividade elétrica (CE) no extrato de saturação. O carbono orgânico foi determinado por oxidação com dicromato de potássio na relação 1:20, estimando-se a matéria orgânica pelo fator 1,724. As bases trocáveis foram extraídas com acetato de amônio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0 e determinações de cálcio e magnésio com EDTA, enquanto que o sódio e o potássio por fotometria de chama. O alumínio trocável foi extraído com KCl e dosado por titulação com $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando como indicador o azul de bromotimol. O hidrogênio mais alumínio trocáveis ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$) foram extraídos com acetato de cálcio 1,0 N pH 7,0 e titulado com NaOH , usando a fenolftaleína como indicador. O H^+ trocável foi obtido pela diferença entre $(\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}) - \text{Al}^{3+}$. A capacidade de troca de cátions (T) foi obtida pela somatória dos cátions trocáveis (S) e a saturação de bases (V), pela fórmula $V = S \times 100/T$.

Quadro 02 - Características químicas dos solos estudados

Nº Solo	pH (H ₂ O)	C.E.	Cátions Trocáveis						S	T	V	M.O
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	H ⁺ +Al ²⁺	Al ²⁺				
cmol _c kg ⁻¹									-%			g/kg
01	6,7	0,63	1,5	0,9	0,19	0,08	0,3	0,0	2,7	2,8	96	7,2
02	4,9	0,24	0,4	0,3	0,11	0,09	2,3	0,4	0,9	3,2	28	18,1
03	6,7	0,85	1,2	0,9	0,16	0,07	0,2	0,0	2,3	2,5	92	3,1
04	5,6	0,27	0,6	0,4	0,07	0,05	1,0	0,1	1,1	2,1	52	5,0
05	5,9	0,23	1,0	0,7	0,08	0,05	1,0	0,0	1,8	2,8	64	6,4
06	6,1	0,37	1,0	0,6	0,09	0,15	1,0	0,0	1,8	2,8	64	4,8
07	5,0	0,28	0,7	0,4	0,08	0,22	2,0	0,2	1,4	3,4	41	8,3
08	5,6	0,39	6,9	1,3	2,37	2,76	3,1	0,3	13,3	16,4	81	8,6
09	5,7	0,31	1,9	1,0	0,08	0,14	0,7	0,0	3,1	3,8	81	4,5
10	5,9	0,43	16,6	5,6	0,28	1,17	2,8	0,0	23,6	26,4	89	26
11	5,0	0,17	1,0	0,8	0,08	0,12	2,6	0,1	2,0	4,60	43	78
12	4,6	0,35	0,4	0,4	0,07	0,22	4,5	0,5	1,1	5,6	20	26
13	5,5	0,25	1,9	1,0	0,09	0,10	2,3	0,1	3,1	5,4	57	14,3
14	4,5	0,37	1,1	1,0	0,07	0,03	4,3	0,3	2,5	6,8	37	9,8
15	6,1	0,72	2,9	2,4	0,11	0,63	1,6	0,0	6,0	7,6	79	17,6
16	6,7	0,63	1,5	0,9	0,19	0,08	0,3	0,0	2,7	2,8	96	7,2
17	6,8	1,48	4,1	1,5	0,44	0,68	0,8	0,0	6,7	7,5	89	17,1
18	5,2	0,16	0,4	0,3	0,07	0,15	0,7	0,1	0,9	1,6	56	2,1
19	5,8	0,14	0,7	0,4	0,06	0,08	0,7	0,0	1,2	1,9	63	5,0
20	5,9	1,18	14,5	4,5	0,22	0,77	3,3	0,0	20,0	23,3	86	55,9
21	4,5	0,23	0,3	0,2	0,09	0,18	1,6	0,5	0,8	2,4	33	8,1
22	5,6	0,52	2,2	1,0	0,11	0,34	1,2	0,1	3,6	4,8	75	10,5
23	6,2	0,47	6,8	0,7	0,13	0,23	1,2	0,0	7,9	9,1	87	21,2
24	5,3	0,42	9,8	1,7	0,23	0,79	2,3	0,1	12,5	14,8	84	20,7
25	5,5	0,24	7,5	4,2	0,23	0,47	2,0	0,1	12,4	14,4	86	7,9
26	5,1	0,29	1,0	0,6	0,07	0,20	1,5	0,1	1,9	3,4	56	7,4
27	6,1	1,77	6,8	2,6	0,32	2,43	1,5	0,0	12,1	13,6	89	25,2
28	5,7	0,28	4,0	1,1	0,18	0,20	1,6	0,0	5,5	7,1	77	9,1
29	5,8	0,93	2,6	1,8	0,20	0,14	0,7	0,0	4,7	5,4	87	8,4
30	7,4	3,04	15,6	9,1	0,47	0,69	0,2	0,0	25,9	26,1	99	13,3
31	6,2	0,41	2,3	1,6	0,09	0,22	0,5	0,0	4,2	4,7	89	2,6
32	6,3	1,93	8,8	3,8	0,77	0,64	0,7	0,0	14,0	14,7	95	15,3
33	6,5	1,65	5,7	4,1	0,45	0,88	1,3	0,0	11,1	12,4	89	21,7
34	7,8	0,65	8,3	2,8	0,62	0,83	0,0	0,0	12,5	12,5	100	19,7
35	7,1	0,55	4,1	2,9	0,15	1,26	0,7	0,0	8,4	9,1	92	9,3
36	5,8	0,65	2,9	0,8	0,16	0,72	1,2	0,0	4,6	5,8	79	13,8
37	5,0	0,48	2,4	1,2	0,18	0,12	2,1	0,1	3,9	6,0	65	14,3
38	5,8	0,40	4,2	2,5	0,13	0,66	2,3	0,0	7,5	9,8	76	32,6
39	6,6	0,57	4,9	1,2	0,13	0,79	0,7	0,0	7,0	7,7	91	8,4
40	5,4	0,38	2,0	1,1	0,11	0,18	1,5	0,1	3,4	4,9	69	0,43
41	5,0	0,28	0,7	0,4	0,08	0,22	2,0	0,2	1,4	3,4	41	8,3

S = soma de bases, T = CTC, V = Percentagem de saturação de bases,
M.O. = matéria orgânica, C.E. = condutividade elétrica a 25° C.

Quadro 03 - Características físicas dos solos estudados

Nº Solo	Granulometria			Classificação textural	Umidade gravimétrica	
	Areia	Silte	Argila		0,03MPa	1,5 MPa
-----%-----				-----%-----		
01	91	06	01	Areia franca	4,0	2,4
02	80	11	09	Areia franca	2,5	4,3
03	64	04	02	Areia	3,8	1,6
04	43	53	04	Franco siltoso	2,6	1,6
05	95	03	02	Areia	2,3	1,7
06	92	05	03	Areia	2,5	1,8
07	74	15	11	Franco arenoso	9,6	3,9
08	48	18	34	Franco argilo arenoso	21,9	12,1
09	80	11	09	Areia franca	11,4	3,8
10	30	38	32	Franco argiloso	27,4	17,5
11	80	11	09	Areia franca	10,0	3,5
12	79	10	11	Franco arenoso	10,5	5,0
13	84	08	08	Franco arenoso	10,3	3,6
14	69	11	20	Franco argilo arenoso	15,7	7,4
15	75	11	14	Franco arenoso	11,4	6,1
16	91	06	01	Areia	4,0	2,4
17	80	14	06	Areia franca	10,6	6,8
18	93	04	03	Areia	2,7	1,6
19	87	09	04	Areia franca	7,6	3,1
20	60	25	15	Franco arenoso	31,1	14,3
21	74	19	07	Franco arenoso	15,9	3,6
22	75	16	09	Franco arenoso	12,7	4,8
23	73	13	14	Franco arenoso	12,5	7,1
24	63	18	19	Franco arenoso	19,4	9,4
25	62	17	21	Franco arenoso	19,1	9,9
26	79	10	11	Franco arenoso	9,2	4,3
27	69	18	13	Franco arenoso	19,8	7,5
28	73	21	07	Franco arenoso	17,4	4,1
29	87	09	04	Areia franca	7,6	3,1
30	39	48	13	Franco	20,5	10,6
31	87	11	02	Areia	4,4	3,3
32	47	36	17	Franco	18,0	8,4
33	53	19	28	Franco argilo arenoso	19,3	10,6
34	55	24	18	Franco arenoso	17,8	10,5
35	71	07	22	Franco argilo arenoso	19,1	10,8
36	45	44	11	Franco	16,6	5,6
37	50	41	09	Franco	22,3	4,7
38	62	26	12	Franco arenoso	16,0	6,4
39	85	10	05	Areia franca	8,5	3,5
40	82	12	06	Areia franca	9,8	2,9
41	74	15	11	Franco arenoso	9,6	3,9

Laboratório de Análise de Solos / UFC .

3.4 - Planta Indicadora

Como planta indicadora foi usada o milho cultivar BR-106, dentado composto, desenvolvido pela EMBRAPA através do cruzamento das variedades Maya, Centralmex e Tuxpeno I.E, e tem, como características, um ciclo médio de 132 dias do plantio à maturação fisiológica, apresentando um rendimento médio, quando em boas condições de manejo e fertilidade de aproximadamente 5000 kg/ha. Sementes desta cultivar são distribuídas pelo governo do Estado do Ceará, em seus programas de apoio aos pequenos produtores .

3.5 - Tratamentos

Todos os solos foram submetidos a dois tratamentos de adubação com e sem cobre . O tratamento com cobre recebeu 4 mg/kg, utilizando-se como fonte o sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), aplicado em solução, fracionando-se em duas doses de 2 mg/kg: a primeira após o desbaste, em 05/11/1996 e a segunda, 15 dias após a primeira dose.

3.6 - Condução do Experimento

As unidades experimentais consistiram de sacos de polietileno com 2,5 kg de solo (TFSA), cultivados com sementes de milho variedade BR-106 em condições de casa de vegetação. Para cada solo selecionado, foram preparadas 6 unidades experimentais, destinando-se 03 para o tratamento sem Cu e 03 para o com Cu.

Nos solos muito ácidos, correspondentes às amostras coletadas nos municípios de Paraipaba, Itapipoca, Santana do Acaraú, Viçosa do Ceará ,Tianguá,

Ibiapina, Crato e Palmácea, foi aplicado o calcário em quantidade suficiente para elevar a saturação de bases à 65%. Como fonte de calcário usou-se uma mistura de CaCO_3 e MgCO_3 , grau reagente, na proporção 3:1 em peso. Após sua aplicação, os solos foram homogeneizados, umedecidos, até próximo de sua capacidade de campo, e incubados durante 30 dias. Após este período, os solos foram novamente destorroados e recolocados em sacos de polietileno, previamente identificados e realizada a semeadura.

Em cada unidade experimental foram semeadas 06 sementes e, após a germinação, foi realizado o desbaste, deixando-se quatro plantas por unidade experimental. Todas as unidades experimentais foram irrigadas com água destilada e receberam igual adubação básica com macro e micronutrientes, exceto cobre. As quantidades dos nutrientes aplicados foram: 1200 mg/vaso de nitrogênio [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_2\text{CO.NH}_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2.4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O}$]; 80 mg/vaso de Magnésio [$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O}$]; 400 mg/vaso de fósforo [KH_2PO_4]; 800 mg/vaso de potássio [KH_2PO_4 , KCl]; 160 mg/vaso de cálcio [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2.4\text{H}_2\text{O}$]; 80 mg/vaso de enxofre [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] distribuídos em uma aplicação semanal, durante as três primeiras semanas dos 45 dias do experimento. No caso dos micronutrientes foram aplicados: 6,25 mg/vaso de zinco ($\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$); 3,75 mg/vaso de manganês ($\text{MnCl}_2.4\text{H}_2\text{O}$); 3,75 mg/vaso de boro (H_3BO_3); 0,25 mg/vaso de molibdênio ($\text{H}_2\text{MoO}_4.\text{H}_2\text{O}$) e 10 mg/vaso de ferro ($\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$) distribuídos em quatro aplicações, uma por semana.

Após quarenta e cinco dias de plantado, foi realizada a coleta da parte aérea das plantas, a uma altura de 0,5 cm do solo, e o material coletado foi acondicionado em sacos de papel e identificados por: solos, tratamentos e repetições. Em seguida, o material foi levado aos laboratórios do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal do Ceará para secagem e determinação das características estudadas.

3.7 – Características estudadas.

3.7.1 – O cobre no solo

Em todas as amostras de solo o cobre disponível foi avaliado por quatro extratores químicos :

a) **HCl (ácido clorídrico) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$** , para 10 cm^3 de solo foram adicionados 20 ml de solução extratora, colocados em um agitador mecânico por 5 minutos, filtrada a suspensão e determinado o teor de cobre em espectrofotometria de absorção atômica (Wear & Evans, 1968).

b) **Mehlich-1 (HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,025 \text{ mol L}^{-1}$)**, para 10 cm^3 de solo foram adicionados 20 ml de solução extratora, agitados por 15 minutos em agitador elétrico, posteriormente filtrada a suspensão e determinado o teor de cobre por espectrofotometria de absorção atômica (Coffman & Miller, 1973).

c) **DTPA (Dietilenotriaminopentacético)** , para 10 cm^3 de solo foram adicionados 20 ml de solução extratora e agitados por 60 min. Após filtrada a suspensão, foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica os teores de cobre (Lindsay & Norvell, 1978).

d) **AB-DTPA (Bicarbonato de amônia – Dietilenotriaminopentacético)**, para 10 cm^3 de solo foram adicionados 20 ml de solução extratora e agitados mecanicamente. Após filtrada a suspensão e efetuadas as diluições quando necessárias, foi determinado o cobre em espectrofotômetro de absorção atômica. (Soltanpour & Workman, 1979).

3.7.2 – Matéria seca, teor de cobre na planta, produção relativa e absorção relativa.

a) **Matéria Seca (MS):** Foi determinada na parte aérea da planta, após desidratação aos 65°C, do material colhido até que atingisse peso constante.

b) **Produção Relativa (PR):** A produção relativa e o incremento da produção relativa (IP) de matéria seca de milho foram calculados para cada unidade de solo, obedecendo a seguinte fórmula :

$$PR = \frac{\text{Produção de MS sem cobre}}{\text{Produção de MS com cobre}} \times 100$$

$$IP = 100 - PR$$

c) **Teor de cobre na planta:** Foi determinado em extratos obtidos por via seca, por espectrofotometria de absorção atômica (Malavolta et.al.,1989). Os extratos foram preparados usando-se um grama de matéria seca (processada em moinho tipo Wiley e passado em peneiras de 0,84 mm de abertura), incinerada em mufla a 550°C por um período de 06 horas. As cinzas obtidas foram dissolvidas com 2 ml de HCl 1,0 mol L⁻¹ e completadas a volume de 50 ml.

d) **Absorção Relativa (AR) :** A Absorção relativa da matéria seca foi calculada para cada unidade de solo, obedecendo a seguinte fórmula :

$$AR = \frac{\text{Absorção do tratamento sem cobre}}{\text{Absorção do tratamento com cobre}} \times 100$$

$$\text{Absorção de cobre} = \text{Produção de MS} \times \text{Teor de Cu no tecido}$$

3.7.3 - Análise Estatística

Os quarenta e um solos, dois tratamentos e três repetições, em disposição fatorial (41x2x3), foram conduzidas de acordo com o delineamento inteiramente casualizados. Nas características avaliadas: matéria seca, teor de cobre na planta e os teores de cobre disponíveis no solo (HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich-1, DTPA e AB-DTPA) as análises de variâncias, seguiram um delineamento inteiramente casualizado e as médias comparadas pelo teste de Tuckey a 1 % e a 5 %.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Comparação Entre Extratores

De maneira geral, os resultados do cobre solúvel nos extratores HCl, Mehlich-1, DTPA e AB-DTPA (Quadro 04) estão de acordo com a literatura que indica que o cobre disponível varia entre 0,1 a 10 mg kg⁻¹, embora as variações em grande parte sejam causadas pelas diferenças entre extratores e técnicas de extração empregadas. (Baker,1974).

Ao analisar a distribuição dos teores de cobre do solo, através do Teste de Kolmogoroff-Smirnof (Quadro 05), verificou-se que os teores obtidos com o HCl 0,1 mol L⁻¹ e Mehlich-1 não apresentaram uma distribuição do tipo Normal. Isto indica que o teor médio para estes extratores não coincidem com o valor modal. Com o HCl, 61% dos solos apresentaram teores de cobre inferiores a 0,96 mg L⁻¹ abaixo da faixa de nível crítico para o cobre (1,0 - 2,0 mg/kg) indicada por Sims & Johson (1991), surgerindo que os mesmos apresentam uma alta probabilidade de resposta a aplicação de cobre., enquanto que 49% dos solos apresentaram teores entre 0,96 e 4,73 mol L⁻¹, (Figura.02) com baixa probabilidade de resposta a adubação com cobre. Com o extrator Mehlich-1, 56% dos solos apresentaram teores de cobre menores que 0,35 mg kg⁻¹ (Figura 03) próximo ao valor mais baixo da faixa de níveis críticos (0,1 - 10 mg kg⁻¹) indicada por Sims & Johson (1991).

Com relação aos extratores complexantes DTPA e AB-DTPA, os teores de cobre seguiram uma distribuição Normal, apenas em relação ao DTPA indicando que o teor médio de cobre no solo, neste extrator se aproxima do valor modal (Quadro 05). Com o DTPA 39,1 % dos solos apresentaram teores entre 0,1 e 0,41 mg L⁻¹; 39,8% entre 0,46 e 1,45 mg L⁻¹ e os 21,1% restantes entre 1,46 e 4,54 mg L⁻¹ (Figura 04). Com o AB-DTPA (Figura 05), 58,6 % apresentaram teores entre

Quadro 04 - Teores de cobre extraídos pelas soluções HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich-1, DTPA e AB - DTPA, em 41 amostras de solo do Estado do Ceará.

Solo		Cobre extraível			
Nº	Unid.*	HCl	Mehlich - 1	DTPA	AB - DTPA
----- mg L ⁻¹ -----					
01	AQd ₂	0,19	0,06	0,10	0,42
02	AQd ₂	0,74	0,48	0,82	5,08
03	AQd ₂	1,59	0,73	0,89	5,91
04	AQd ₄	0,37	0,17	0,29	1,64
05	AQd ₄	0,29	0,10	0,24	1,64
06	AQd ₄	0,37	0,14	0,32	2,11
07	AQd ₇	0,21	0,11	0,14	0,71
08	LVd ₁	0,76	0,43	1,03	4,98
09	LVd ₁	0,83	0,32	0,37	2,73
10	LVd ₇	3,25	1,14	4,54	24,40
11	LVd ₇	0,27	0,11	0,34	1,69
12	LVd ₇	0,60	0,34	0,87	5,10
13	LVd ₇	0,97	0,41	0,95	8,22
14	LVd ₇	0,56	0,10	0,10	0,73
15	LVd ₇	2,52	0,96	2,14	12,22
16	LVd ₁₀	0,21	0,14	0,17	1,27
17	PV ₁	4,73	2,21	2,93	12,97
18	PV ₃	0,35	0,19	0,19	0,93
19	PV ₇	0,27	0,05	0,14	0,47
20	PE ₄	1,26	0,42	2,26	9,04
21	PE ₆	0,60	0,24	0,66	3,89
22	PE ₁₀	2,42	0,99	1,67	10,90
23	PE ₂₅	0,39	0,21	0,44	1,54
24	PE ₂₅	0,52	0,16	0,64	2,29
25	PE ₂₅	0,39	0,21	0,44	1,54
26	PE ₂₈	0,72	0,25	0,35	3,38
27	Ae ₁	1,98	0,86	1,40	6,96
28	Ae ₃	2,13	0,92	1,44	11,75
29	Ae ₄	1,45	0,61	1,23	3,79
30	Ae ₄	0,79	0,19	1,24	7,90
31	Ae ₄	0,79	0,19	1,24	7,90
32	Ae ₆	1,98	0,73	2,35	10,48
33	Ce	2,77	0,92	2,38	15,82
34	Ce	1,74	0,43	1,71	13,74
35	Ce	2,23	0,89	1,83	11,20
36	Re ₂	1,67	0,71	0,99	6,83
37	Re ₁₅	0,62	0,15	0,21	0,58
38	NC ₄	0,74	0,22	0,56	4,13
39	V ₃	0,62	0,25	0,54	4,11
40	PL ₁	0,35	0,12	0,19	0,91
41	PL ₁	0,41	0,30	0,42	2,02
Médias		1,13	0,45	1,00	5,76

(*) Unidade de mapeamento

Quadro 05 - Teste de Kolmogoroff-Smirnof para testar a normalidade da distribuição das variáveis analisadas.

Variável	K-S ¹	g.l.	p	Conclusão ²
HCl	0,2347	41	0,0000	NN **
Mehlich - 1	0,1834	41	0,0013	NN **
DTPA	0,1356	41	0,0556	N ns
AB-DTPA	0,1426	41	0,0354	NN *

(1) Constante de Kolmogoroff-Smirnof

(2) N = Normal ; NN = Não Normal; n s = não significativa ; * e ** = significativa à 5% e 1% de probabilidade, respectivamente.

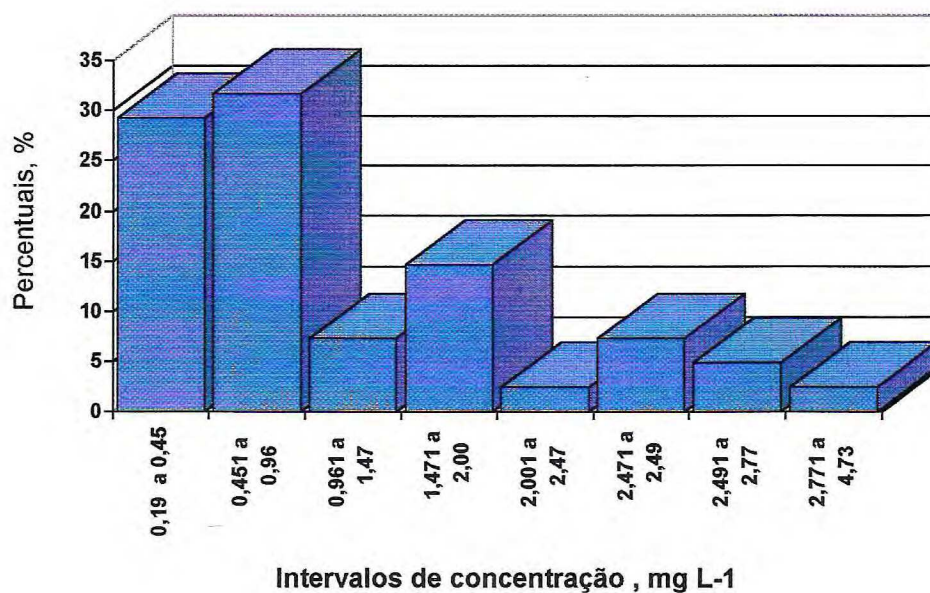


Figura 02 – Frequência (%) dos intervalos de concentração de cobre extraído pelo HCl

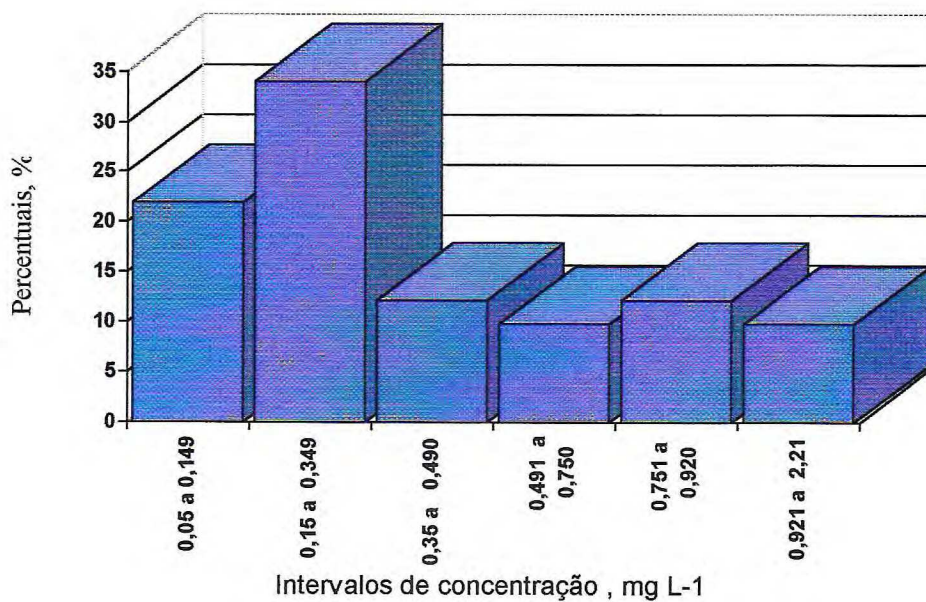


Figura 03 - Frequência (%) dos intervalos de concentração de cobre extraído pelo Mehlich - 1.

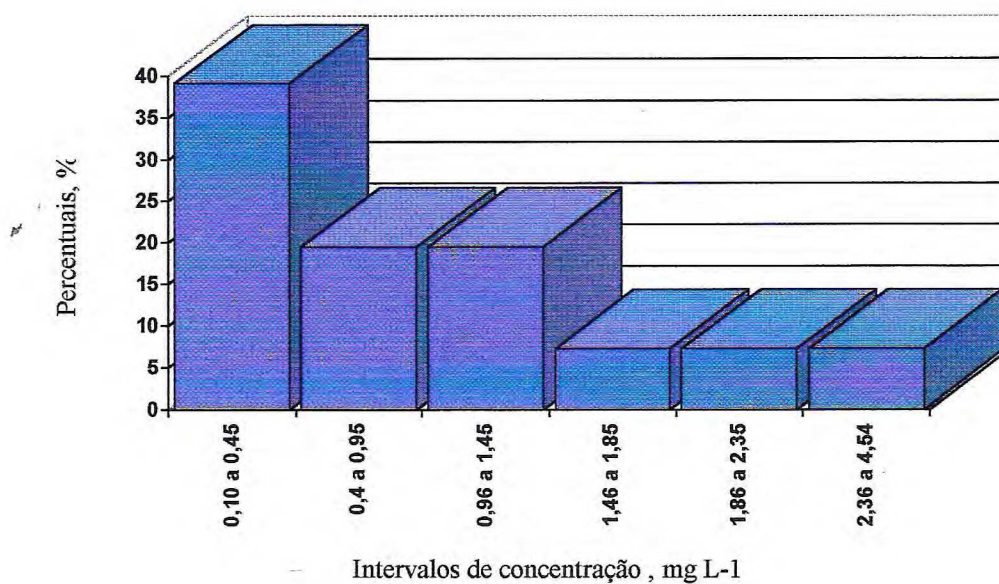


Figura 04 - Frequência (%) dos intervalos de concentração de cobre extraído pelo DTPA.

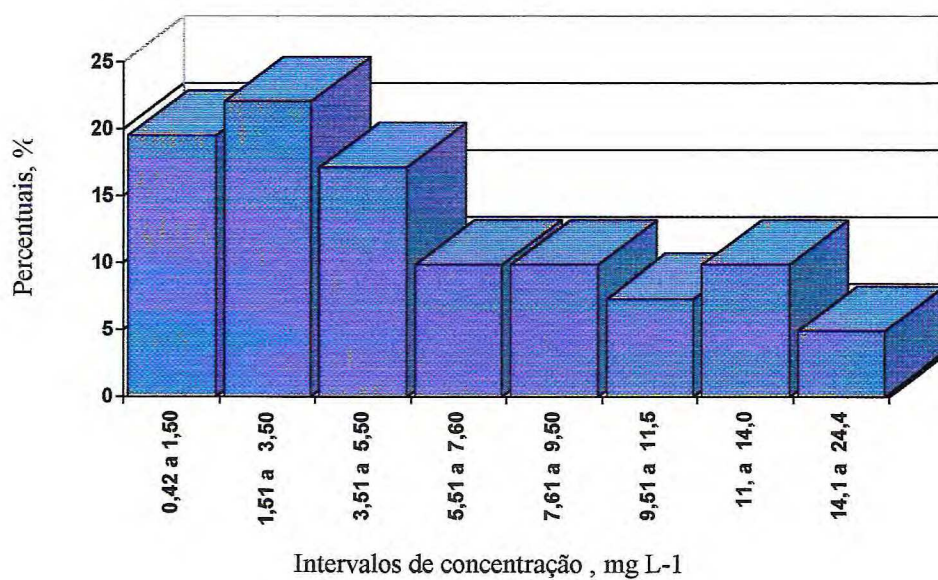


Figura 05 - Frequência (%) dos intervalos de concentração de cobre extraído pelo AB - DTPA.

0,42 e 5,5 mg L⁻¹ ; 19,6% teores entre 5,6 e 9,50 mg L⁻¹ ; e os 22% restantes teores entre 9,60 e 24,4 mg L⁻¹.

Considerando todos os solos sem distinção de classes, verifica-se que para o extrator HCl 0,1 mol L⁻¹ os teores de cobre no solo variaram entre 0,21 e 4,73 mg L⁻¹ com média de 1,13 mg L⁻¹; para o Mehlich-1 os valores situaram-se entre 0,05 e 2,21 mg L⁻¹ com média de 0,451 mg L⁻¹ ; para o AB-DTPA variou entre 0,42 e 24,40 mg L⁻¹ com média 5,76 mg L⁻¹ ; para o DTPA variou entre 0,10 e 4,54 mg L⁻¹ com média 1,00 mg L⁻¹ .

Estes resultados se aproximam da faixa de teores encontrados com HCl 0,1 mol L⁻¹ por Horowitz & Dantas (1973) em solos na zona Litoral - Mata - PE (0,4 a 1,4 mg kg⁻¹) ; por Dantas et.al. (1978), em solos do Agreste-PE (0,25 a 2,25 mg kg⁻¹) e por Santana & Igue (1972), em solos da região cacauzeira- BA (1,3 a 5,2 mg kg⁻¹). Em um estudo de fracionamento do cobre em solos do Estado do Ceará, utilizando o extrator DTPA, Romero (1994) encontrou teores entre 0,14 e 2,65 mg kg⁻¹ . Dhane & Shukla (1995), ao avaliarem o cobre disponível em solos indianos, com o mesmo extrator (DTPA), obtiveram valores variando entre 0,9 a 2,1 mg kg⁻¹ .

Dentre os quatro extratores utilizados, o AB-DTPA (misto salino-complexante) foi o que extraiu maiores quantidades de cobre (média 5,76 mol L⁻¹) e o Mehlich-1 as menores quantidades (média 0,45 mol L⁻¹). O HCl e o DTPA extraíram quantidades de cobre similares (média de 1,13 e 1,00 mg L⁻¹, respectivamente) e aproximadamente cinco vezes menores do que as extraídas pelo AB- DTPA. Entre os extratores ácidos, o HCl 0,1 mol kg⁻¹ extraiu em média 3,1 vezes mais cobre que o Mehlich-1.

As correlações lineares entre os extratores evidenciaram uma afinidade maior entre os extratores ácidos HCl e Mehlich-1 (Figura 06) e entre os extratores com agentes quelantes DTPA e AB-DTPA (Figura 07) cujos coeficientes de

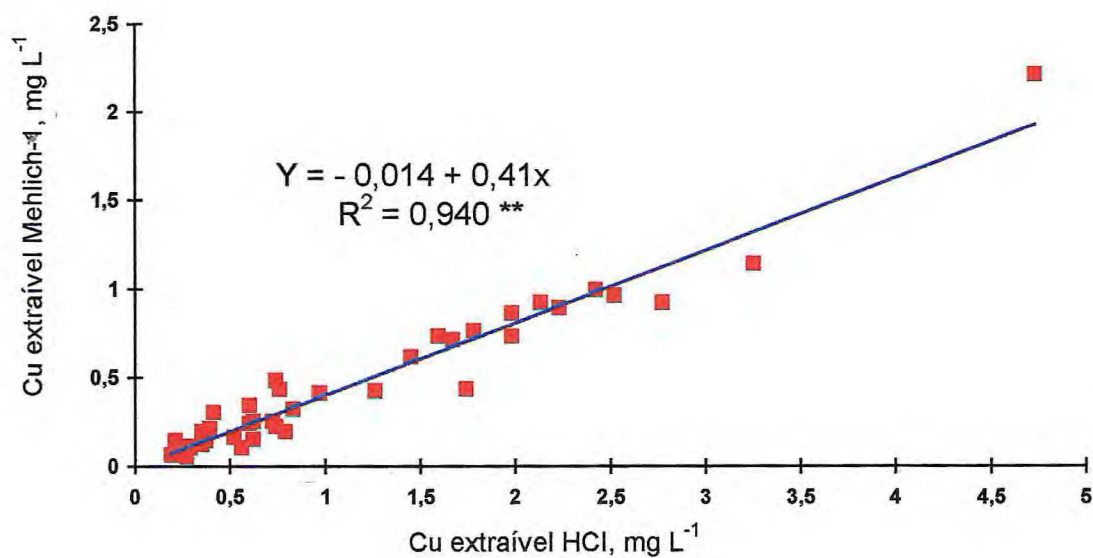


Figura 06 – Relação entre teores de cobre extraídos pelo HCl 0,1 mol L⁻¹ e pelo Mehlich-1.

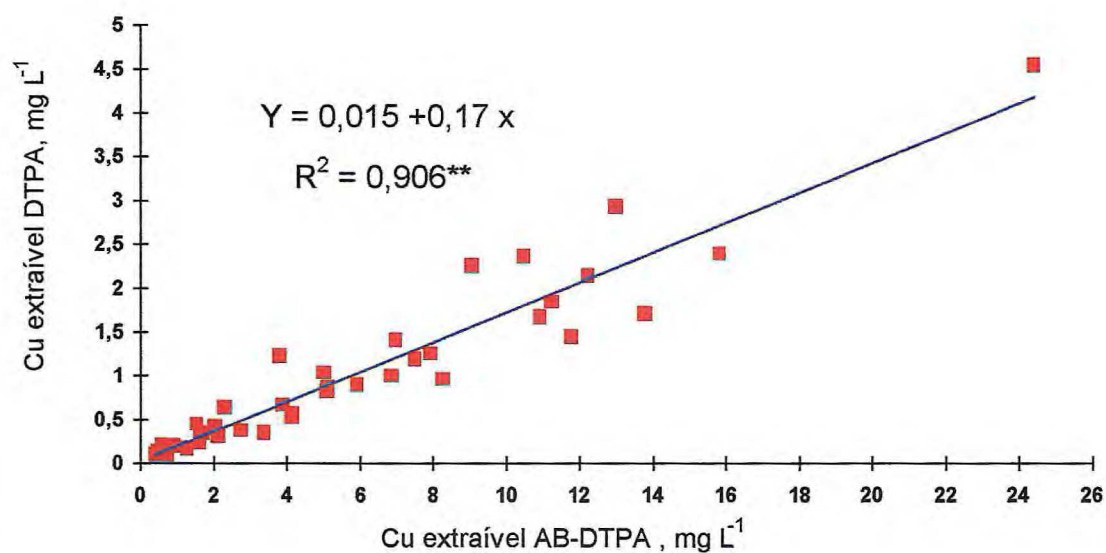


Figura 07 - Relação entre teores de cobre extraídos pelo AB-DTPA e pelo DTPA.

determinação foram altamente significativos ($R^2 = 0,940$ e $0,906$, respectivamente). A relação entre extratores ácidos e complexantes apresentaram coeficientes de correlação inferiores, embora também altamente significativos. Os coeficientes de determinação do HCl com DTPA e AB-DTPA, $R^2 = 0,755$ e $0,720$, respectivamente (Figura.08 e 09) foram superiores aos de Mehlich-1 com estes extratores complexantes, $R^2 = 0,629$ e $0,556$, respectivamente (Figura. 10 e 11).

Os altos valores dos coeficientes de correlação entre extratores ácidos e extratores complexantes sugerem que os mesmos extraem quantidades proporcionais das mesmas formas ou frações de cobre no solo. Enquanto que a redução nos valores de r , quando se relaciona um extrator ácido com um complexante indica que os mesmos se diferenciam ao extraírem diferentes frações do solo.

Analisando os valores do cobre disponível, dados pelos diferentes extratores, foram observadas variações entre as classes dos solos e dentro da mesma classe de solo (Quadro 04). Assim, no AB-DTPA, os mais altos teores, foram observados nos cambissolos (média de $13,58 \text{ mg L}^{-1}$), seguidos dos aluviais eutróficos (média de $8,13 \text{ mg L}^{-1}$) e pelos latossolos vermelho-amarelo (média de $6,81 \text{ mg L}^{-1}$). Os teores menores foram observados nos podzólicos eutróficos (média de $5,01 \text{ mg L}^{-1}$) seguidos dos podzólicos vermelho-amarelo (média de $4,79 \text{ mg L}^{-1}$), pelo bruno não cálcico e pelo vertissolo (ambos com média em torno de $4,13 \text{ mg L}^{-1}$), pelo solos litólicos (média de $3,70 \text{ mg L}^{-1}$), pelos planossolos e pelas areias quartzosas (média de $0,53 \text{ mg L}^{-1}$).

No Mehlich-1, que extraiu menores quantidades de cobre, os maiores teores foram observados nos cambissolos (média de $0,74 \text{ mg L}^{-1}$), seguidos pelos aluviais eutróficos (média de $0,58 \text{ mg L}^{-1}$) e pelos solos litólicos e latossolos vermelhos eutróficos (ambos com média de $0,43 \text{ mg L}^{-1}$). Os teores menores foram observados nos podzólicos eutróficos (média de $0,35 \text{ mg L}^{-1}$) seguidos dos

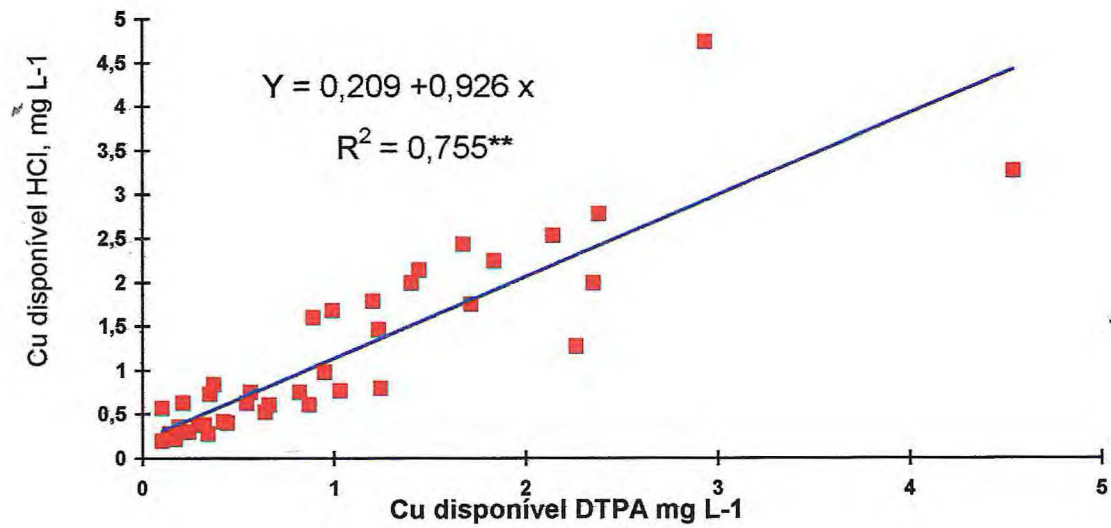


Figura 08 - Relação entre teores de cobre disponível extraído pelo DTPA e HCl

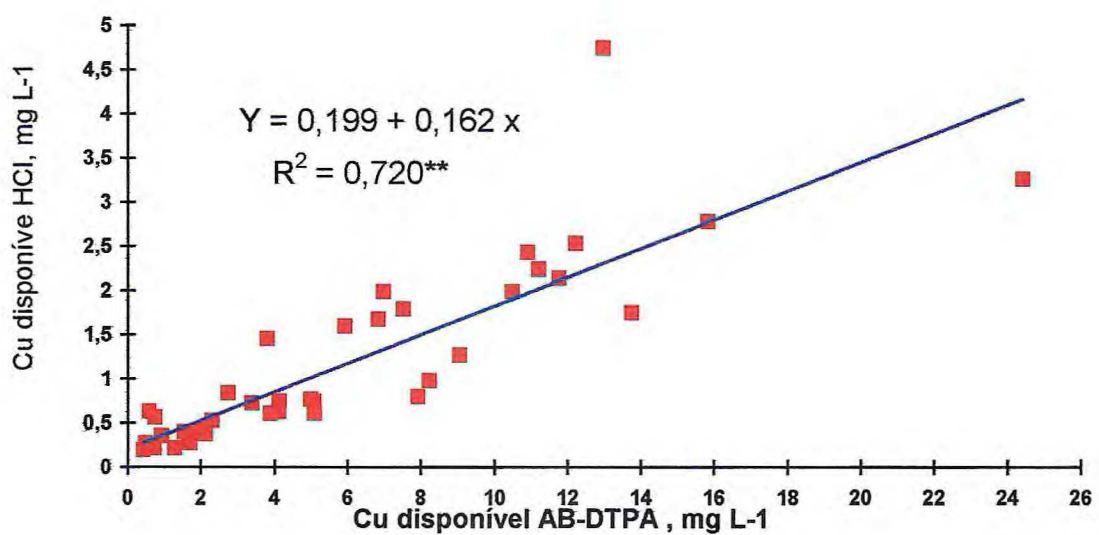


Figura 09 - Relação entre teores de cobre disponível extraído pelo AB-DTPA e HCl .

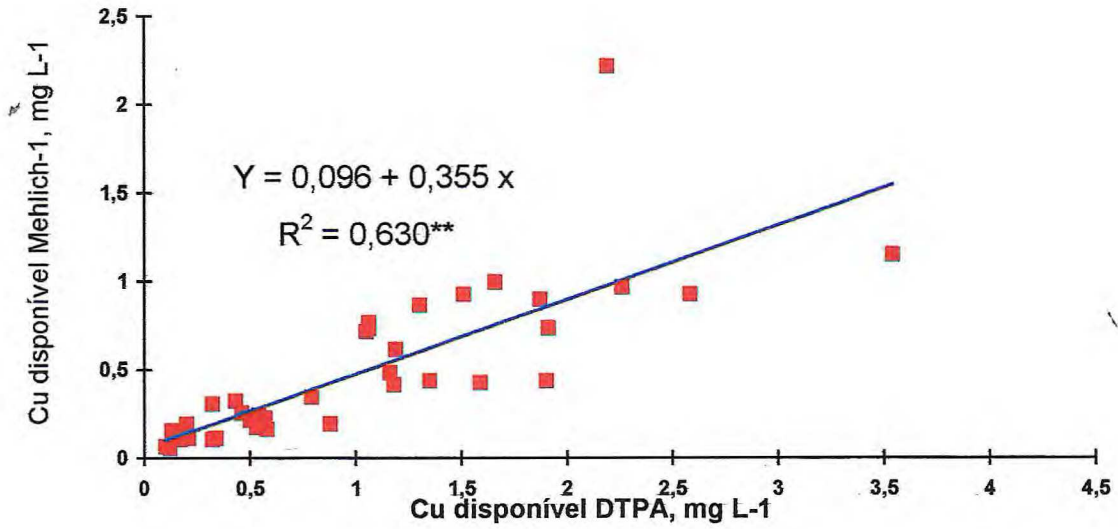


Figura 10 - Relação entre teores de cobre disponível extraído pelo DTPA e Mehlich-1

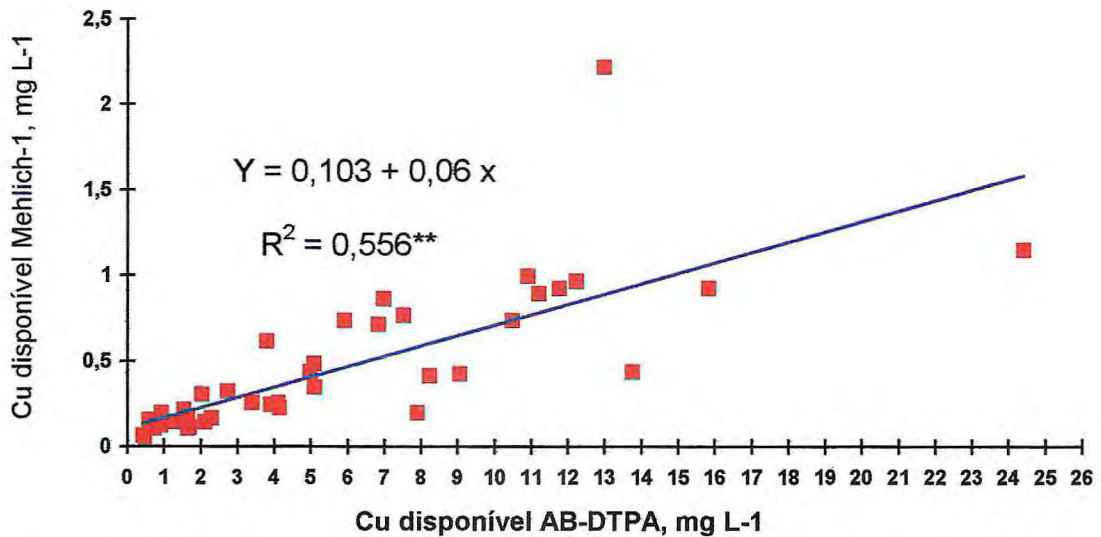


Figura 11 - Relação entre teores de cobre disponível extraído pelo AB-DTPA e Mehlich-1.

vertissolos e areias quartzosas (ambos com média de $0,25 \text{ mg L}^{-1}$), pelo bruno não cálcico e planossolos (ambos com média de $0,22 \text{ mg L}^{-1}$).

No caso dos extratores HCl e DTPA, embora tenham sido extraídas quantidades médias similares de cobre, diferenciaram-se na disposição das classes de solos, segundo a sequência decrescente dos teores obtidos pelos extratores. No caso do HCl, as sequências dos teores nos solos se aproximam à obtida com o extrator Mehlich-1, enquanto que o DTPA se assemelha à sequência seguida no AB-DTPA. Este fato, está de acordo com as correlações observadas entre os teores de cobre extraível obtidas entre os dois extratores ácidos (Figura 06) e os dois extratores com complexantes (Figura 07).

A relação entre o cobre disponível e as propriedades do solo, nos quatro extratores estudados, de modo geral, apresentaram coeficientes de correlação baixos e não significativos (Quadro 06). Este comportamento foi observado tanto nas correlações lineares simples entre os teores de cobre e as propriedades individuais, quanto nas correlações múltiplas, entre o teor de cobre e duas ou três propriedades simultaneamente. Os baixos valores das correlações indicam que as propriedades dos solos estudados não explicam satisfatoriamente o conteúdo de cobre disponível, possivelmente, pela predominância de amostras com baixos teores de cobre disponível. Por outro lado, a maioria dos solos estudados apresenta baixos teores de matéria-orgânica, baixa CTC, baixos teores de argila e, também os valores de pH e CE estão em uma estreita faixa de variação (Quadro 2 e 3) fatos que podem ter contribuído para a falta de significância nas correlações estudadas.

4.2 Respostas Das Plantas à adubação com cobre

4.2.1 Produção de Matéria Seca

A produção de matéria seca em função dos tratamentos de adubação com cobre para os 41 solos estudados são apresentados no quadro 07 e a análise de variância no quadro 08. No tratamento que não foi adubado com cobre, a matéria

Quadro 06 - Coeficiente de correlação⁽¹⁾ simples e múltipla entre os teores de cobre disponível extraído por quatro extratores, e algumas propriedades do solo.

Propriedades ⁽²⁾	Extratores			
	Mehlich-1	HCl 0,1 mol L ⁻¹	DTPA	AB - DTPA
pH	-0,037 ns	0,011 ns	0,099 ns	0,04 ns
Matéria Org.	0,134 ns	0,123 ns	0,131 ns	0,171 ns
Argila	-0,059 ns	-0,095 ns	-0,051 ns	-0,066 ns
Silte	0,193 ns	0,167 ns	0,077 ns	0,064 ns
Areia	-0,064 ns	-0,025 ns	0,011 ns	0,034 ns
CTC	-0,010 ns	-0,117 ns	-0,033 ns	-0,029 ns
V	0,053 ns	0,092 ns	0,090 ns	0,045 ns
CE	-0,093 ns	-0,043 ns	0,017 ns	0,042 ns
pH + M. O.	0,145 ns	0,123 ns	0,155 ns	0,172 ns
pH + Argila.	0,069 ns	0,096 ns	0,112 ns	0,081 ns
pH + CE.	0,094 ns	0,052 ns	0,100 ns	0,054 ns
pH + V.	0,129 ns	0,126 ns	0,102 ns	0,049 ns
M. O. + Argila	0,165 ns	0,180 ns	0,157 ns	0,205 ns
CTC + V	0,149 ns	0,197 ns	0,120 ns	0,171 ns
pH + M. O. + Argila	0,175 ns	0,180 ns	0,177 ns	0,206 ns

(1) Estatisticamente não significativo .

(2) M. O. = matéria orgânica; CTC = capacidade de troca de cátions; V = Percentagem de bases; CE = condutividade elétrica.

Quadro 07 -Rendimento de matéria seca nos tratamentos (média de três repetições) sem Cobre (Cu₀) e com cobre (Cu₁), produção relativa e incremento de produção do milho cultivado em quarenta e um solos do estado do Ceará.

Solos		Matéria Seca			Produção Relativa	Incremento de Produção
Nº	Unid. ¹	Cu ₀	Cu ₁	Média		
		-g/ vaso-			-%	
01	AQd ₂	17,47 A	21,05 A	19,26 abc	83,01	17,00
02	AQd ₂	35,94 A	37,35 A	36,64 efghijk	96,23	3,77
03	AQd ₂	22,87 A	24,73 A	23,80 abcd	92,48	7,52
04	AQd ₄	35,25 A	38,11 A	36,68 defghij	92,50	7,50
05	AQd ₄	33,60 A	37,79 A	35,69 defghij	88,91	1,09
06	AQd ₄	38,97 A	38,63 A	38,80 efghijk	100,88	-0,88
07	AQd ₇	24,08 A	38,26 B	31,17 abcd	62,94	37,06
08	LVD ₁	41,06 A	50,08 B	45,57 fghijkl	82,00	18,00
09	LVD ₁	41,12 A	40,62 A	40,87 ghijkln	101,23	-1,23
10	LVD ₇	44,82 A	46,76 A	45,79 jkln	95,84	4,16
11	LVD ₇	27,43 A	33,63 A	30,53 bcd	81,57	18,43
12	LVD ₇	33,12 A	37,02 A	35,07 defghij	89,46	10,54
13	LVD ₇	29,98 A	29,23 A	29,60 cdefg	102,55	-2,55
14	LVD ₇	12,19 A	35,42 B	23,80 a	34,42	65,58
15	LVD ₇	39,80 A	43,93 A	41,89 efghijkl	90,73	9,27
16	LVD ₁₀	32,87 A	36,61 A	34,74 defghij	89,78	10,22
17	PV ₁	38,41 A	41,34 A	39,87 efghijk	92,90	7,10
18	PV ₃	30,98 A	33,83 A	32,40 defgh	91,57	8,43
19	PV ₇	16,53 A	19,24 A	17,88 ab	85,93	14,07
20	PE ₄	52,18 A	47,44 A	49,81 ln	109,98	-9,98
21	PE ₆	22,62 A	23,96 A	23,29 abcd	94,41	5,59
22	PE ₁₀	41,00 A	42,56 A	41,78 fghijkl	96,33	3,67
23	PE ₂₅	39,06 A	40,83 A	39,94 efghijk	95,67	4,33
24	PE ₂₅	39,44 A	40,46 A	39,95 efghijkl	97,48	2,52
25	PE ₂₅	31,09 A	38,21 B	34,65 defgh	81,36	18,64
26	PE ₂₈	32,21 A	32,39 A	32,30 defghi	99,44	0,56
27	Ae ₁	39,55 A	39,64 A	39,59 efghijkl	99,77	0,23
28	Ae ₃	44,63 A	42,21 A	43,52 ijkl	105,23	-5,23
29	Ae ₄	48,65 A	47,00 A	47,82 kln	103,51	-3,51
30	Ae ₄	54,39 A	45,85 B	50,12 n	118,63	-18,63
31	Ae ₄	38,95 A	38,60 A	38,77 efghijk	100,91	-0,91
32	Ae ₆	48,73 A	48,75 A	48,74 ln	99,96	0,04
33	Ce	41,76 A	41,83 A	41,79 ghijkl	99,83	0,17
34	Ce	28,28 A	26,57 A	27,42 bcde	106,44	-6,44
35	Ce	35,22 A	35,62 A	35,42 defghij	98,87	1,13
36	Re ₂	44,08 A	43,92 A	44,00 ijkl	100,35	-0,35
37	Re ₁₅	24,58 A	42,23 B	33,40 bcdef	58,22	41,78
38	NC ₄	40,99 A	41,70 A	41,34 fghijkl	98,31	1,69
39	V ₃	36,24 A	33,25 A	34,74 efghijk	108,99	-8,99
40	PL ₁	30,57 A	28,91 A	29,74 cdefgh	105,68	-5,68
41	PL ₁	42,30 A	43,27 A	42,78 hijkl	97,76	2,24
Média		35,44 A	37,78 A	36,00	90,96	5,80

(1) Unidade de mapeamento

(2) Médias seguidas de letras minúsculas iguais, na mesma coluna e por letras maiúsculas iguais nas fileiras, não diferem pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Quadro 08 – Análise de variância da produção média de matéria seca em função da adubação com cobre (tratamento sem e com cobre) em 41 solos do estado do Ceará.

FV	gl	SQ	QM	F_o
Solo (S)	40	15336,524	383,413	23,797 * *
Tratamento (T)	1	303,696	303,696	148,849 * *
S x T	40	1688,301	42,208	2,620 * *
Resíduo	164	2642,339	16,112	---
Total	245	19970,860	81,514	CV = 10,95 %

* * significativo a 1% de probabilidade.

seca variou entre 12,90 e 54,39 g/vaso com média 35,44g/vaso; enquanto que no tratamento que recebeu cobre a matéria seca variou entre 19,24 e 50,08 g/vaso com média de 37,78g/vaso (Quadro 07). Com relação à produção de matéria seca, a análise de variância (Quadro 08) mostrou diferenças altamente significativas para as variáveis tratamentos, solos e para a interação solo - tratamento. O coeficiente de variação do experimento que foi de 10,96 %, sugerindo que para condições de casa de vegetação os resultados do experimento são confiáveis (Gomes,1985). Nestes solos durante o desenvolvimento do milho, foram observados, no tratamento sem cobre, sintomas visuais de deficiência deste nutriente (Figura 12), tais como: amarelecimento, redução na altura, folhas jovens deformadas, curvatura da haste, e consequente tendência ao acamamento. Esses últimos sintomas podem ser atribuídos à diminuição de lignificação das paredes celulares por deficiência de cobre (Oldenkamp & Smilde,1966; Hopmans,1990).

A alta significância estatística apresentada para a interação solo-tratamento indica que, na produção de matéria seca, a resposta das plantas de milho à adubação com cobre diferiu entre os solos estudados. Assim, dentre os 41 solos estudados, 30 apresentaram resposta positiva e 11 solos não apresentaram resposta ou foi negativa. No entanto, apenas 06 solos apresentaram resposta estatisticamente significativa à adubação com cobre, sendo 05 solos com resposta positiva e 01 com resposta negativa (Quadro 07 e Figura 13). Os solos que apresentaram resposta estatisticamente significativa e positiva foram: um solo litólico do município de Santana do Acaraú (37- Re₁₅), uma areia quartzosa distrófica do município de Tianguá (07- AQd₇), dois latossolos vermelhos distróficos dos municípios de Ibiapina (14-LVd₇) e Crato (08 - LVd₁), um podzólico eutrófico do município de



Figura 12 - Efeito da adubação com cobre no desenvolvimento do milho em Areia quartzosas distróficas (AQd₇) no Município de Tiangú-Ce.

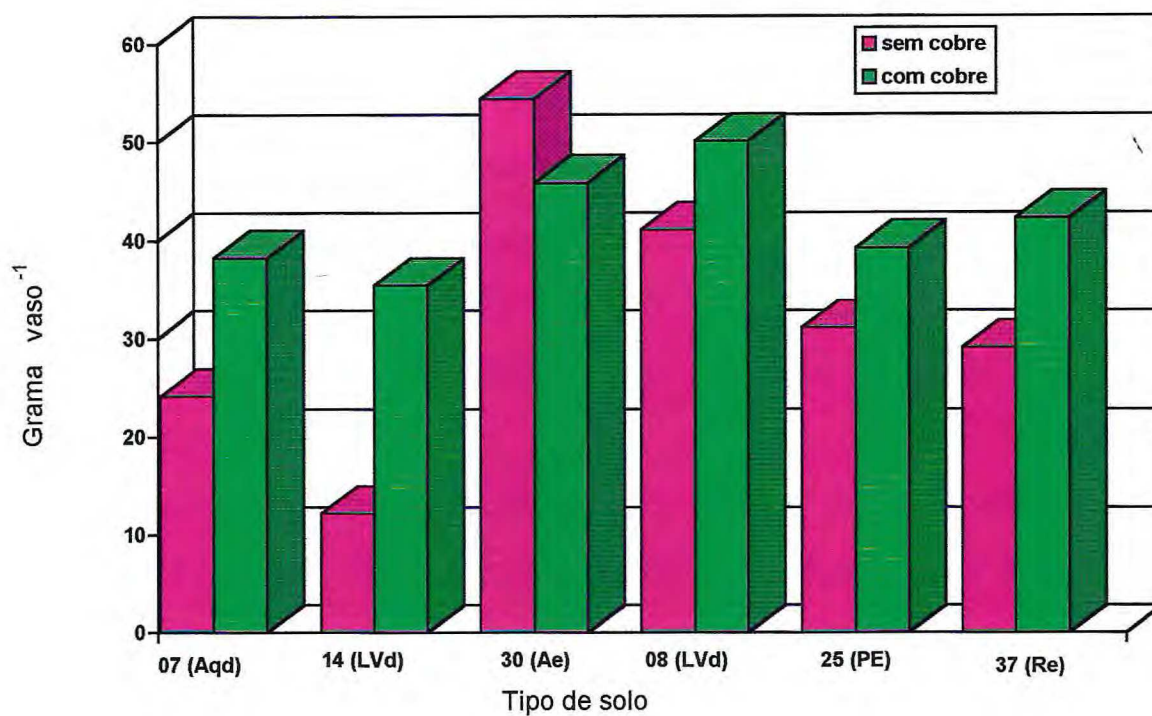


Figura 13 - Produção média de matéria seca do milho em função da adubação com cobre nos solos que apresentaram resposta significativa a 5% de probabilidade.

Crato (25 - PE₂₅) ; a resposta significativa negativa foi apresentada para um solo aluvial eutrófico do município de Quixeré (30 - Ae₄).

Quando as produções de matéria seca do tratamento sem cobre, expressas em forma relativa, foram relacionadas com o cobre disponível do solo, seguindo os modelos linear, quadrático, exponencial e logarítmico (Quadro 09) verificou-se que as mais altas correlações foram obtidas com o modelo logarítmico. Os quatro extratores testados apresentaram correlações estatisticamente significativas para o modelo logarítmico, embora, os valores dos coeficientes de correlação terem sido relativamente baixos. Os resultados também mostraram que os extratores com complexantes DTPA ($r = 0,545^*$) e AB-DTPA ($r = 0,576^*$) melhor avaliaram o cobre disponível do solo, comparados com os extratores ácidos HCl ($r = 0,349^*$) e Mehlich-1 ($r = 0,383^*$).

As relações entre a produção relativa, e o teor de cobre extraível do solo, pelo extrator DTPA e AB-DTPA são ilustradas nas figuras 16 e 17. As relações foram ajustadas a uma equação logarítmica mostrada em cada figura. Para o DTPA, (figura 16) pode-se estimar que para teores de cobre disponível acima de 1,49 mg L⁻¹ (PR = 100%) a adubação com cobre não terá efeito sobre a produção de matéria seca pelo milho. Similarmente pode-se estimar que para teores de cobre extraível acima de 2,41 mg L⁻¹ (PR = 100%) para o HCl (figura 14) e de 0,88 mg L⁻¹ para o Mehlich-1 (figura 15), a adubação com cobre não terá efeito sobre a produção de matéria seca.

Para uma produção relativa de 90%, o nível crítico de cobre no solo foi de : 0,424 mg L⁻¹ para o DTPA (Figura 16) e de 2,37 mg L⁻¹ para o AB-DTPA (Figura 17). Para o HCl (Figura 14) e Mehlich-1 (Figura 15) os níveis críticos de cobre no solo para 90% de PR foram : 0,46 e 0,18 mg L⁻¹, respectivamente. A seleção de 90% de PR para o estabelecimento de níveis críticos de cobre no solo foi devido

Quadro 09 - Coeficientes de correlação (r) da produção relativa de matéria seca do Milho em função do cobre extraível pelo: HCl, Mehlich-1, DTPA e AB-DTPA, para quatro modelos de relação estatística.

Relações	Extrator			
	HCl	Mehlich-1	DTPA	AB-DTPA
Linear	0,242 ns	0,224 ns	0,337 *	0,385 *
Quadrática	0,366 ns	0,358 ns	0,492 *	0,529 *
Exponencial	0,230 ns	0,230 ns	0,319 *	0,358 *
Logarítmica	0,349 *	0,383 *	0,545 *	0,576 *

* = estatisticamente significativo a 5 % de probabilidade.
 ns = estatisticamente não significativo

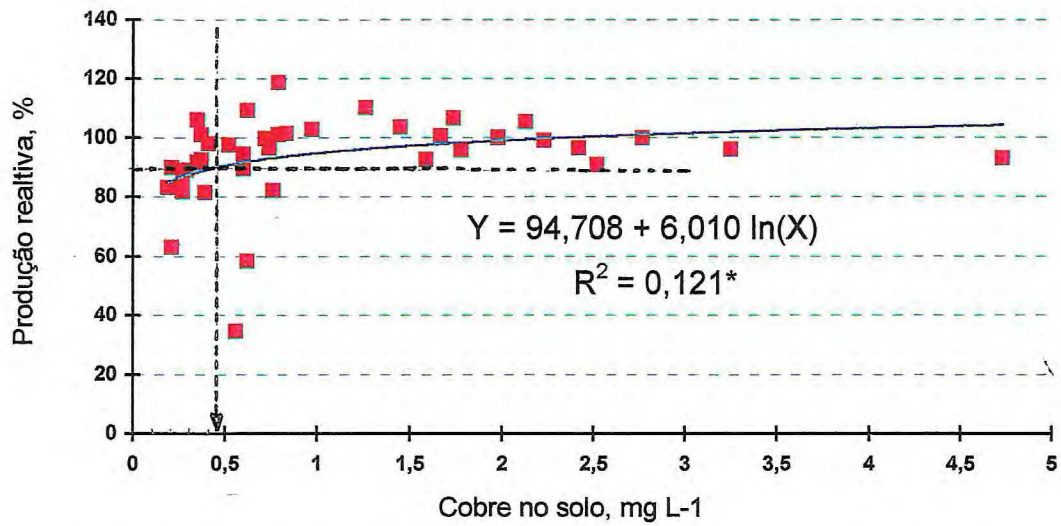


Figura 14 – Produção relativa (PR) de matéria seca do milho em função do cobre extraído pelo HCl 0,1 mol L⁻¹, indicando o nível crítico de Cu no solo para 90% de PR.

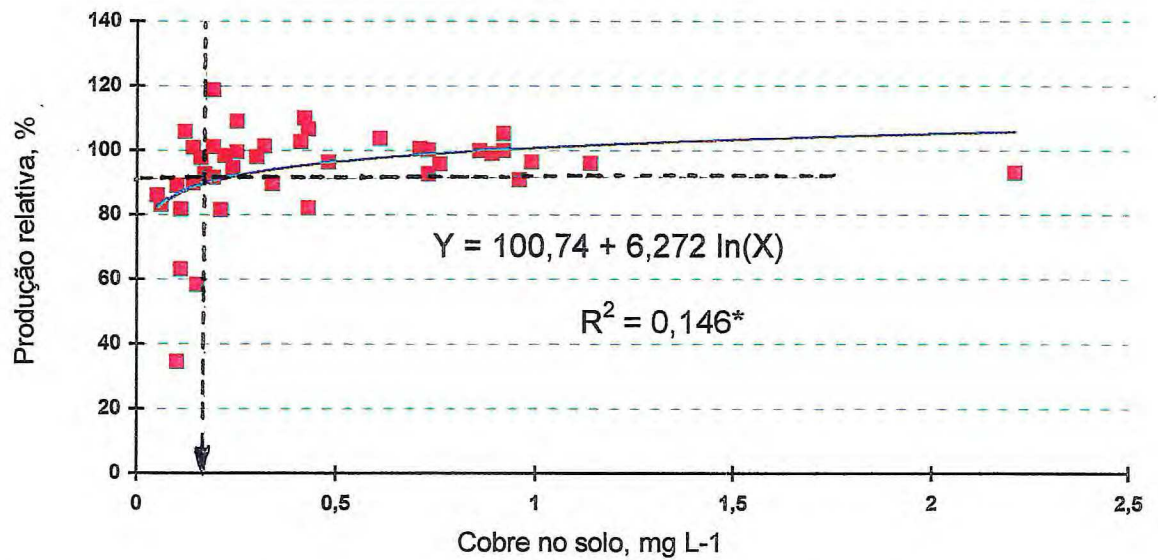


Figura 15 – Produção relativa (PR) de matéria seca do milho em função do cobre extraído pelo Mehlich-1, indicando o nível crítico de Cu no solo para 90% de PR.

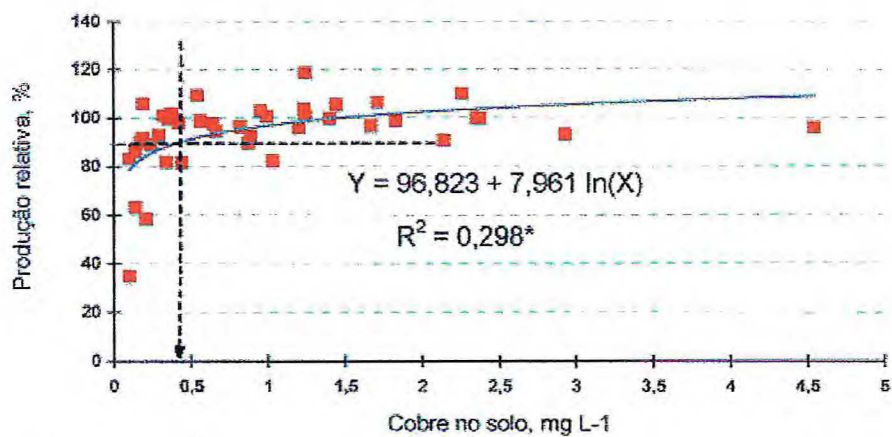


Figura 16 - Produção relativa (PR) de matéria seca do milho em função do cobre extraído pelo DTPA, indicando o nível crítico de Cu no solo para 90% de PR.

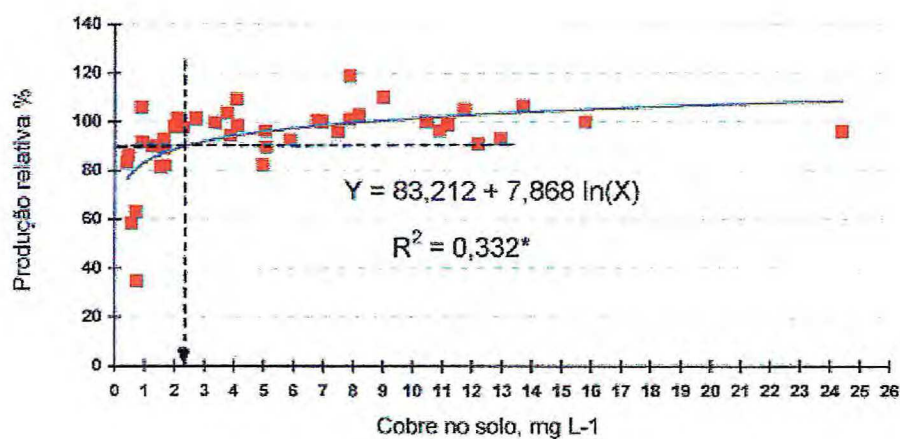


Figura 17 - Produção relativa (PR) de matéria seca do milho em função do cobre extraído pelo AB-DTPA, indicando o nível crítico de Cu no solo para 90% de PR.

ao fato de que, abaixo deste valor, pequenas reduções do cobre disponível do solo acarretam grandes variações na produção relativa, por se tratar de uma relação logarítmica.

4.3 Teores de cobre e cobre absorvido pela parte aérea da planta.

No quadro 10 são apresentados os teores de cobre na matéria seca e a quantidade de cobre absorvido pela parte aérea do milho cultivado nos 41 solos com e sem adubação com cobre, e nos quadros 11 e 12 estão as respectivas análises de variância.

O teor de cobre na matéria seca variou entre 1,9 e 8,1 mg Kg⁻¹ (média de 4,6 mg kg⁻¹) no tratamento sem cobre e entre 3,7 e 9,8 mg kg⁻¹ (média de 6,1 mg kg⁻¹) no tratamento com cobre. As quantidades de cobre absorvido pela parte aérea das plantas variaram entre 35 e 341 µg/vaso (média 170 µg/vaso) nos solos sem adubação com cobre e entre 94 e 426 µg/vaso (média de 232 µg/vaso) nos solos adubados. A análise de variância mostrou que houve diferenças altamente significativas entre os solos, entre os tratamentos de adubação com cobre e na interação solo adubação, tanto para os teores na matéria seca (Quadro 11) como para a quantidade de cobre absorvido pela parte aérea das plantas (Quadro 12). Os coeficientes de variação foram de 18,24 e 22,12% para as concentrações e absorções de cobre, respectivamente. O valor do CV obtido na absorção, acima do limite máximo de 20% estabelecido por Gomes (1985) para experimentos em casa de vegetação, é explicável devido a que esta característica inclui as variações obtidas com produção de MS e concentrações de cobre.

A adubação com cobre aumentou os teores de cobre na matéria seca e o cobre absorvido pelo milho, observando-se um efeito variável nas diferentes classes de solos e dentro de uma mesma classe. Em geral, os maiores aumentos, em ambas

Quadro 10 - Teor de cobre e quantidade de Cu absorvida pela parte aérea do milho, em função dos tratamentos sem cobre (Cu₀) e com cobre (Cu₁) dos solos estudados.

Solos		Cu no Tecido			Cu Absorvido		
Nº	Unid. ¹	Cu ₀	Cu ₁	Média	Cu ₀	Cu ₁	Média
		-----mg Kg ⁻¹ -----			-----µ g/ Vaso-----		
01	AQd ₂	1,9 A	5,2 B	3,5	33 A	105 B	147
02	AQd ₂	2,6 A	7,5 B	4,8	95 A	283 B	189
03	AQd ₂	8,0 A	8,4 A	8,2	193 A	164 A	178
04	AQd ₄	3,9 A	4,4 A	4,1	139 A	167 A	153
05	AQd ₄	3,8 A	4,2 A	4,0	130 A	164 A	147
06	AQd ₄	4,1 A	4,1 A	4,1	164 A	184 A	174
07	AQd ₇	2,7 A	6,3 B	4,5	73 A	241 B	157
08	LVd ₁	3,5 A	6,3 B	4,9	145 A	316 B	230
09	LVd ₁	3,7 A	5,4 B	4,5	152 A	219 A	185
10	LVd ₇	7,6 A	9,2 B	8,4	341 A	426 B	383
11	LVd ₇	3,4 A	7,5 B	5,4	84 A	253 B	168
12	LVd ₇	2,6 A	5,2 B	2,0	88 A	196 B	142
13	LVd ₇	3,9 A	8,6 B	2,0	120 A	246 B	183
14	LVd ₇	2,9 A	5,0 B	3,9	35 A	175 B	105
15	LVd ₇	6,7 A	7,4 A	7,0	270 A	326 A	298
16	LVd ₁₀	2,8 A	3,7 A	3,2	89 A	134 A	111
17	PV ₁	6,9 A	6,9 A	6,9	265 A	285 A	275
18	PV ₃	3,1 A	5,7 B	4,4	97 A	193 B	145
19	PV ₇	3,4 A	4,8 A	4,1	56 A	94 A	75
20	PE ₄	5,8 A	6,3 A	6,0	309 A	299 A	304
21	PE ₆	3,5 A	5,1 B	4,3	72 A	123 A	97
22	PE ₁₀	6,1 A	6,0 A	6,0	250 A	260 A	255
23	PE ₂₅	4,8 A	5,2 A	5,0	188 A	214 A	201
24	PE ₂₅	4,1 A	4,2 A	4,1	162 A	171 A	166
25	PE ₂₅	3,0 A	4,1 A	3,5	95 A	157 A	126
26	PE ₂₈	4,3 A	5,2 A	4,7	138 A	167 A	152
27	Ae ₁	4,6 A	5,1 A	4,8	185 A	203 A	194
28	Ae ₃	4,9 A	6,9 B	2,0	223 A	295 B	259
29	Ae ₄	4,7 A	5,8 A	5,2	228 A	276 A	252
30	Ae ₄	5,6 A	7,0 A	6,3	307 A	316 A	311
31	Ae ₄	3,5 A	4,8 B	4,1	140 A	187 A	163
32	Ae ₆	6,3 A	6,6 A	6,4	309 A	322 A	315
33	Ce	8,3 A	9,8 A	9,0	353 A	411 A	382
34	Ce	7,4 A	8,0 A	7,7	208 A	220 A	214
35	Ce	6,9 A	8,6 B	7,7	247 A	310 A	278
36	Re ₂	6,5 A	6,4 A	6,4	287 A	284 A	285
37	Re ₁₅	3,9 A	6,8 B	5,3	113 A	284 B	198
38	NC ₄	5,7 A	6,9 A	6,3	231 A	291 A	261
39	V ₃	4,5 A	5,2 A	4,8	165 A	174 A	169
40	PL ₁	2,2 A	6,3 B	4,2	68 A	185 B	126
41	PL ₁	2,9 A	4,2 A	3,5	111 A	184 B	147
Médias		4,6 A	6,1 B	5,0	170 A	232 B	200

(1) Unidade de mapeamento.

Quadro 11 – Análise de variância da concentração de cobre na matéria seca de plantas de milho em função da adubação com cobre (tratamento sem e com cobre) em 41 solos do Estado do Ceará.

FV	gl	SQ	QM	F_o
Solo (S)	40	523,274	13,082	13,555 * *
Tratamento (T)	1	153,848	153,848	159,416 * *
S x T	40	109,585	2,740	2,839 * *
Resíduo	164	158,271	0,965	---
Total	245	9444,978	3,857	CV = 18,24 %

* * significativo a 1% de probabilidade.

Quadro 12 – Análise de variância do cobre absorvido pela parte aérea da planta de milho em função da adubação com cobre (tratamento sem e com cobre) em 41 solos do Estado do Ceará.

FV	GI	SQ	QM	F_o
Solo (S)	40	14444688,7	41036,7	20,669 * *
Tratamento (T)	1	237816,1	237816,1	119,781 * *
S x T	40	187233,56	4680,83	2,358 * *
Resíduo	164	325610,23	1985,42	---
Total	245	2195348,6	8960,60	CV = 22,12 %

* * significativo a 1% de probabilidade.

as características, foram observados quando teores de cobre na matéria seca das plantas dos solos sem adubação eram baixos.

No quadro 10, também se comparam os teores de cobre e o absorvido pelas plantas em função da adubação em cada solo. Embora, para estas características tenham sido observadas respostas positivas, somente 17 solos apresentaram diferenças significativas no teor de cobre na matéria seca e 14 solos na quantidade de cobre absorvido. Os solos que apresentaram diferenças significativas para o teor de cobre foram: três areias quartzosas (01,02 e 07); sete latossolos vermelho-amarelo (07,08,09,10,11,12,13,14) um podzólico vermelho-amarelo (18); um podzólico vermelho-amarelo eutrófico (21); dois aluviais eutróficos (28 e 31); um cambissolo (35); um solo litólico (37) e um planossolo (40). Em relação ao cobre absorvido, os solos que apresentaram diferenças significativas foram: três areias quartzosas (01,02,07); seis latossolos (08, 10,11,12,13,14); um podzólico vermelho-amarelo (18); um aluvial eutrófico (28); um solo litólico (37); dois planossolos (40,41).

A relação do teor de cobre na matéria seca e do cobre absorvido com o cobre extraível nos solos pelos extratores: HCl, Mehlich-1, DTPA e AB-DTPA, seguindo os modelos: linear, quadrático, exponencial e logarítmico são apresentados nos quadros 13 e 14, respectivamente. Nos referidos quadros observa-se que os quatro modelos testados apresentam coeficiente de correlação altamente significativos para ambas as características. O modelo quadrático foi o que apresentou as melhores correlações para os quatro extratores de cobre disponível, tanto nos teores de cobre na planta (Figura 18,19,20,21) quanto no cobre absorvido (Figura 22,23,24,25)..

Na estimativa dos teores de cobre na planta para os modelos quadrático (quadro 13) os extratores de cobre disponível seguiram a ordem: HCl ($R^2 = 0,717^{**}$) > AB-DTPA ($R^2 = 0,662^{**}$) > DTPA ($R^2 = 0,622^{**}$) > Mehlich-1 ($R^2 =$

Quadro 13 – Coeficientes de correlação (r) entre a concentração do cobre na matéria seca do milho e o cobre extraível encontrado pelos extratores: HCl, Mehlich-1, DTPA e AB-DTPA.

Relações	Extrator			
	HCl	Mehlich - 1	DTPA	AB-DTPA
Linear	0,788 **	0,670 **	0,754 **	0,795 **
Quadrática	0,847 **	0,751 **	0,789 **	0,814 **
Exponencial	0,762 **	0,659 **	0,755 **	0,762 **
Logarítmica	0,829 **	0,726 **	0,763 **	0,767 **

** = estatisticamente significativo a 5 e 1% de probabilidade .

Quadro 14 - Coeficientes de correlação (r) entre o cobre absorvido pela parte aérea da planta de milho e o cobre extraível encontrado pelos extratores: HCl, Mehlich-1, DTPA e AB-DTPA.

Relações	Extrator			
	HCl	Mehlich - 1	DTPA	AB-DTPA
Linear	0,752 **	0,655 **	0,812 **	0,799 **
Quadrática	0,821 **	0,744 **	0,851 **	0,824 **
Exponencial	0,693 **	0,625 **	0,736 **	0,729 **
Logarítmica	0,811 **	0,739 **	0,835 **	0,810 **

** = estatisticamente significativo a 5 e 1% de probabilidade.

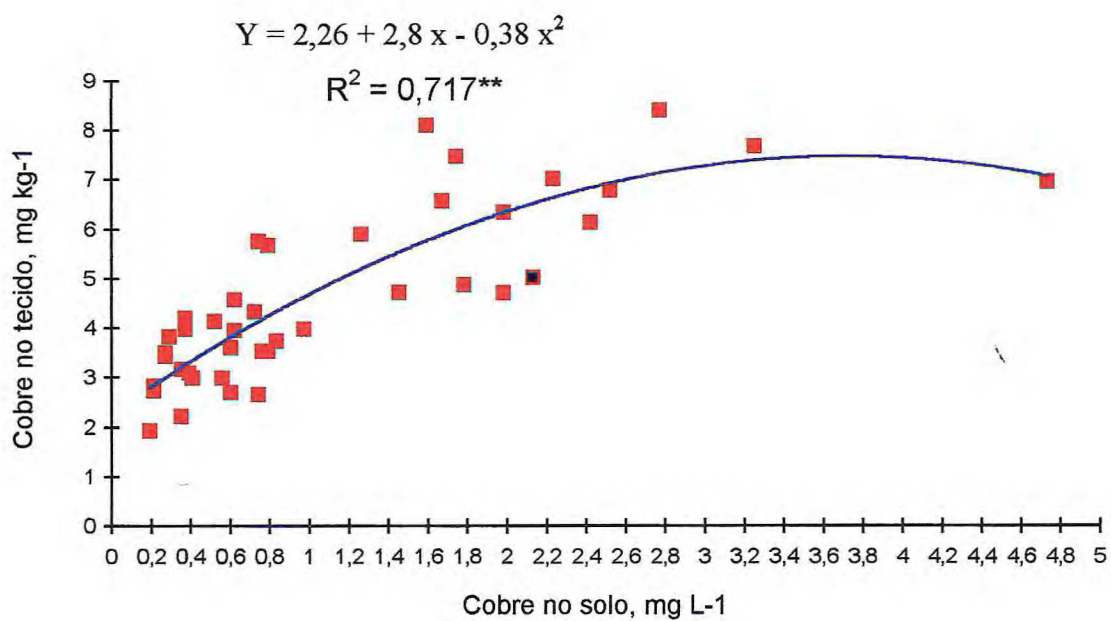


Figura 18 – Relação entre teor de cobre na matéria seca do milho no tratamento sem cobre e o cobre extraível pelo HCl 0,1 mol L⁻¹.

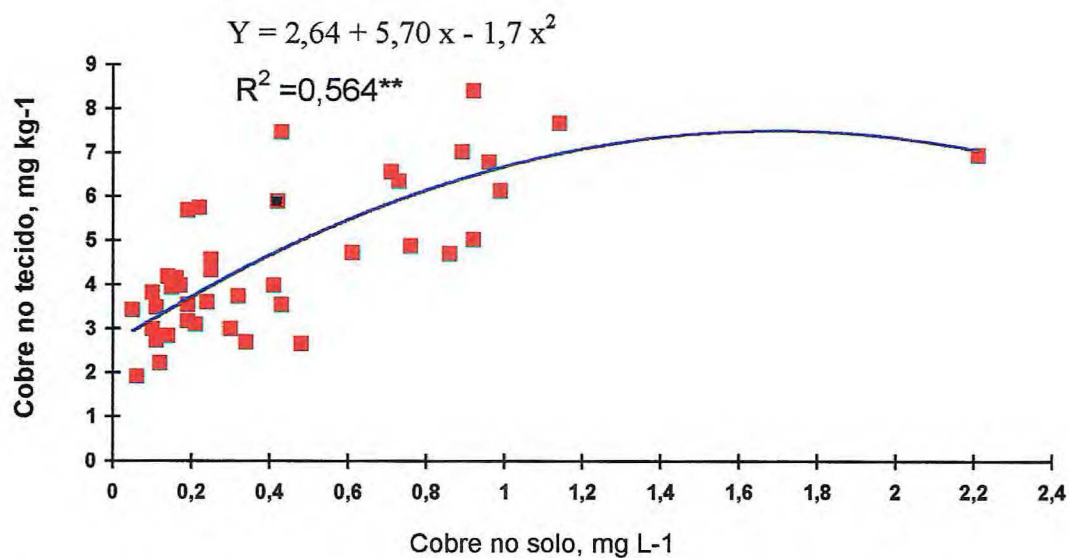


Figura 19 - Relação entre teor de cobre na matéria seca do milho no tratamento sem cobre e o cobre extraível pelo Mehlich-1.

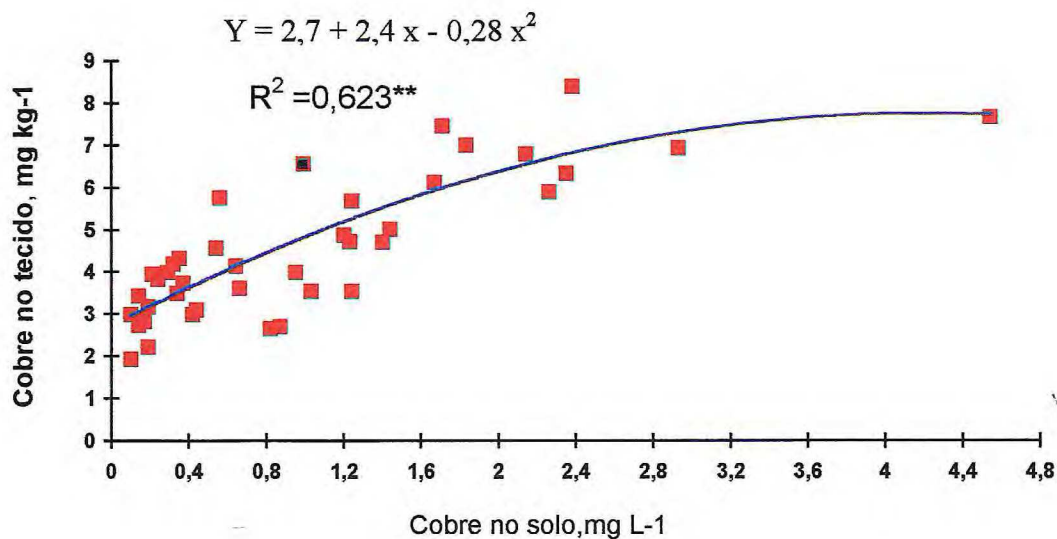


Figura 20 - Relação entre teor de cobre na matéria seca do milho no tratamento sem cobre e o cobre extraível pelo DTPA.

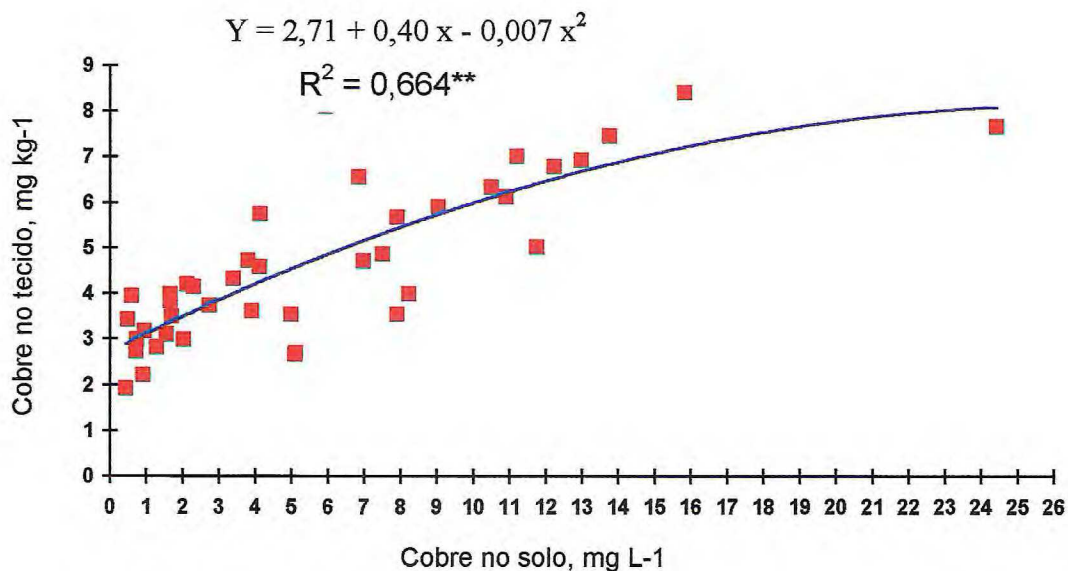


Figura 21 - Relação entre teor de cobre na matéria seca do milho no tratamento sem cobre e o cobre extraível pelo AB-DTPA .

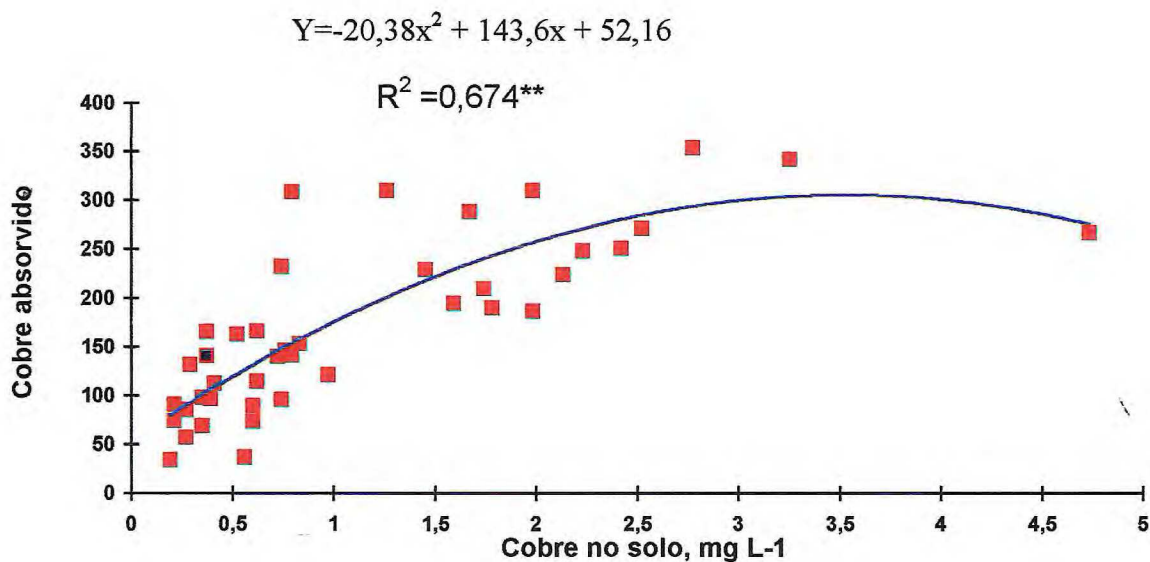


Figura 22 – Relação entre o cobre absorvido pelo milho no tratamento sem cobre e o cobre extraído pelo HCl.

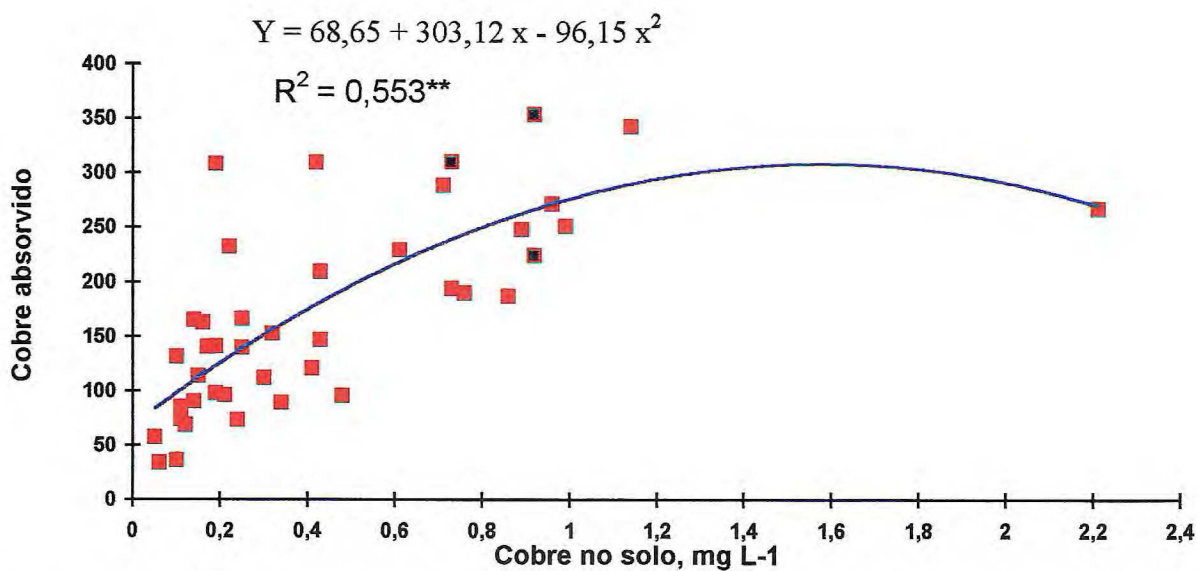


Figura 23 - Relação entre o cobre absorvido pelo milho no tratamento sem cobre e o cobre extraído pelo Mehlich-1.

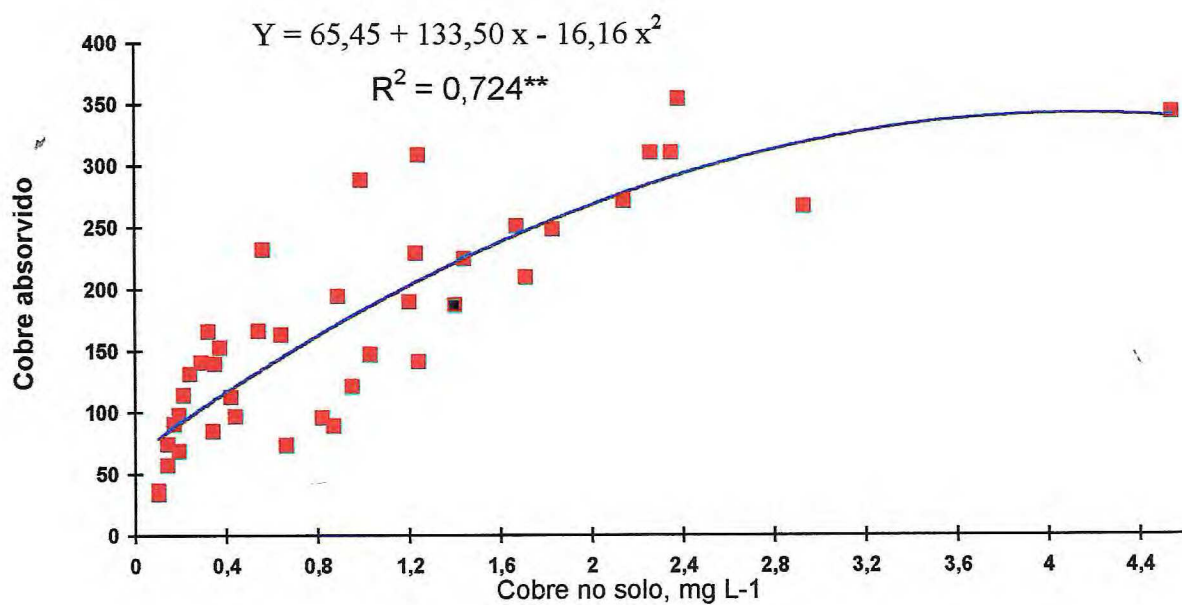


Figura 24 - Relação entre o cobre absorvido pelo milho no tratamento sem cobre e o cobre extraído pelo DTPA.

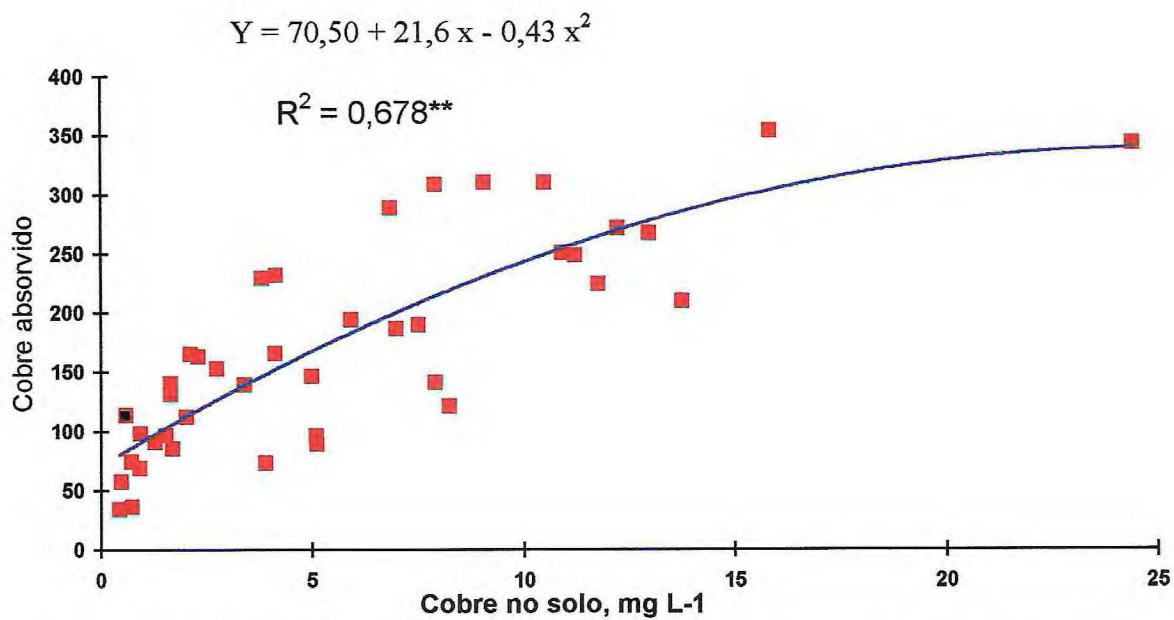


Figura 25 - Relação entre o cobre absorvido pelo milho no tratamento sem cobre e o cobre extraído pelo AB-DTPA.

0,564**). Para o cobre absorvido (quadro 14) esta sequência seguiu: DTPA ($R^2 = 0,724^{**}$) > AB-DTPA ($R^2 = 0,678^{**}$) \approx HCl ($R^2 = 0,674^{**}$) > Mehlich-1 ($R^2 = 0,553^{**}$).

Os valores das correlações obtidas no presente trabalho se assemelham ao encontrado por Tiwari & Kumar (1969) com a cultura do arroz e foram superiores aos valores encontrados por Osiane *et. al.*(1973) trabalhando com a cultura da aveia, em condições de casa de vegetação.

Quando se utilizou os níveis críticos de cobre no solo, para produções relativas de matéria seca de 100%, usando-se a equação quadrática que relaciona o teor de cobre no tecido com o cobre extraível do solo, os níveis ótimos de cobre no tecido foram de 6,9 e 6,5 mg kg⁻¹ com HCl e Mehlich-1, respectivamente. Nos extratores com complexantes, o nível ótimo de cobre no tecido foi ligeiramente inferior ao dos extratores ácidos, apresentando o valor de 5,7 mg kg⁻¹, tanto no DTPA como no AB-DTPA.

A relação entre absorção relativa de cobre pela parte aérea da planta, estudada através de quatro modelos matemáticos, é apresentada no quadro 15. Para os quatro extratores a melhor estimativa do cobre absorvido foi observada no modelo logarítmico (Veja as figuras 26,27,28 e 29).

Na comparação da absorção relativa de cobre com a produção relativa de matéria seca, verificou-se que para produções relativas de 100% de matéria seca corresponderam à extrações de cobre entre 87 e 90% para os extratores ácidos e em torno de 83% para os extratores com complexantes. Este fato indica que em alguns solos as plantas absorveram mais cobre que o necessário para o seu desenvolvimento, indicando um possível consumo de luxo.

Quando se considerou 65% de absorção relativa de cobre, os níveis críticos de cobre no solo foram de 0,55; 0,20; 0,42 e 2,30 mg kg⁻¹ para os extratores : HCl, Mehlich-1, DTPA e AB-DTPA, respectivamente. Estes valores são similares aos

Quadro 15 - Correlações entre a extração relativa do cobre na matéria seca do milho e o cobre extraível do solo medido pelos extratores: HCl, Mehlich-1, DTPA e AB-DTPA.

Relações	Extrator			
	HCl	Mehlich - 1	DTPA	AB-DTPA
Linear	0,503 **	0,448 **	0,473 **	0,476 **
Quadrática	0,585 **	0,514 **	0,589 **	0,591 **
Exponencial	0,482 **	0,435 **	0,468 **	0,475 **
Logarítmica	0,588 **	0,535 **	0,615 **	0,624 **

** = estatisticamente significativo a 5 e 1% de probabilidade.

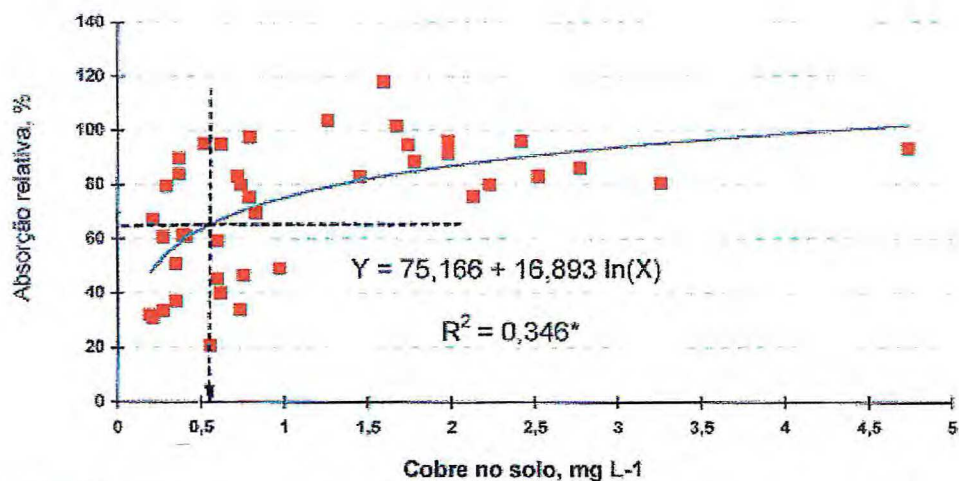


Figura 26 – Absorção relativa (AR) de cobre pelo milho em função do cobre extraído pelo HCl, indicando o nível crítico de Cu no solo para 65% de AR

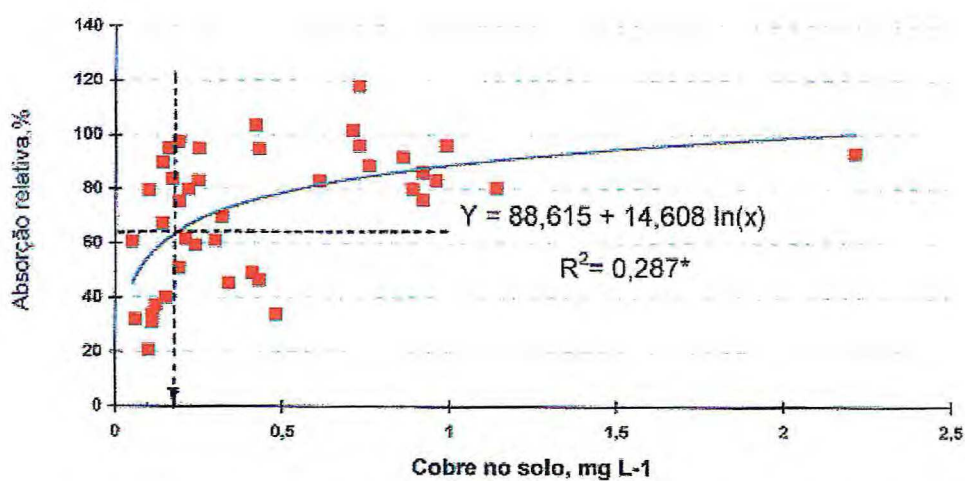


Figura 27 – Absorção relativa (AR) de cobre pelo milho em função do cobre extraído pelo Mehlich-1, indicando o nível crítico de Cu no solo para 65% de AR

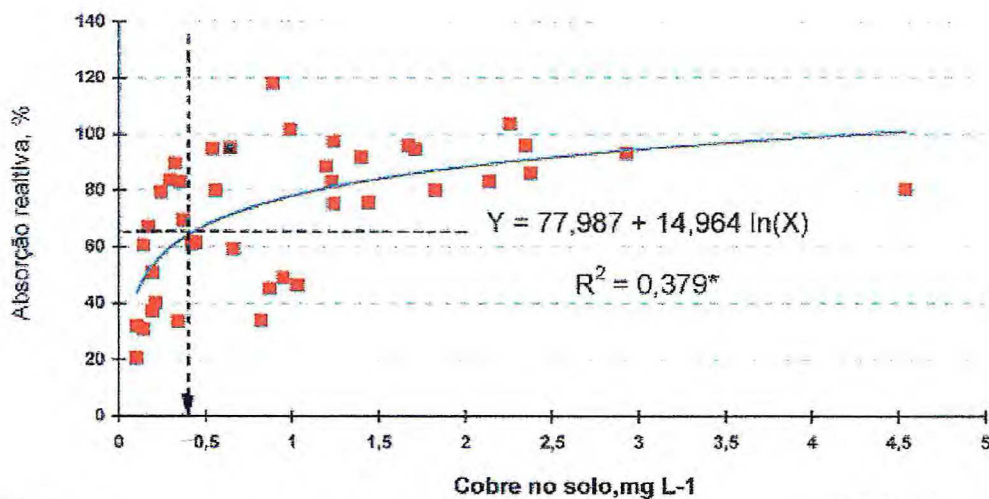


Figura 28 – Absorção relativa (AR) de cobre pelo milho em função do cobre extraído pelo DTPA, indicando o nível crítico de Cu no solo para 65% de AR.

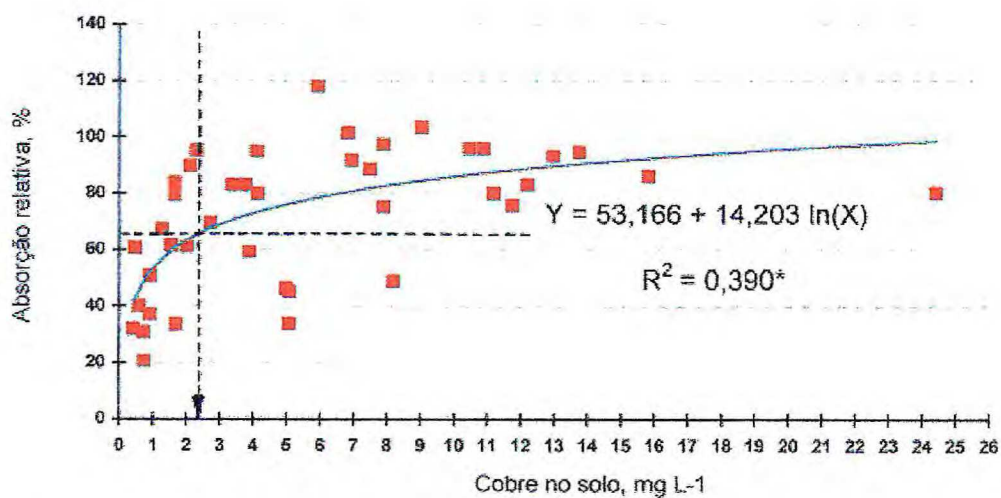


Figura 29 – Absorção relativa (AR) de cobre pelo milho em função do cobre extraído pelo AB-DTPA, indicando o nível crítico de Cu no solo para 65% de AR

níveis críticos encontrados para 90% de PR, calculados através de equações logarítmicas que relacionaram a produção relativa com o cobre no solo.

5 - CONCLUSÕES

01. No que concerne à calibração (PR x Teor de Cu no solo), envolvendo quatro extratores testados, os dois extratores complexantes (DTPA e AB-DTPA) foram os mais eficientes.
02. Em termos de capacidade de extração e por se correlacionarem bem, há semelhanças entre extratores complexantes, assim como entre extratores ácidos.
03. Os níveis críticos de cobre nos solos estudados para 90% de PR são de 0,42 mg L⁻¹ para o DTPA, 2,87 mg L⁻¹ para o AB-DTPA, 0,46 mg L⁻¹ para o HCl 0,1 mol L⁻¹ e 0,18 mg L⁻¹ para o Mehlich-1.
04. O nível crítico de cobre na matéria seca de plantas de milho (45 dias), sob condições de casa de vegetação, para obtenção de produções relativas de 100%, é de 6,0 mg kg⁻¹ de matéria seca .
05. Os solos que apresentaram alta probabilidade de resposta à adubação com cobre foram : uma areia quartzosa distrófica do município de Tianguá, dois latossolos vermelho-amarelo distróficos dos municípios de Crato e Ibiapina, um solo litólico eutrófico do município de Santana do acaraú e um solo podzólico vermelho-amarelo eutrófico do município de Crato .

06. Os maiores teores de cobre são apresentados pelos cambissolos e solos aluviais e os menores pelas areias quartzosas e planossolos, embora os teores de cobre disponível tenham variado amplamente entre solos de diferentes classes e dentro de uma mesma classe .

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOUL-ROOS, S. A. & ABDEL-WABID, M. A. Evaluation of two methods of measuring available soil copper. *Beitr. Trop. Landwirtschaft. Veterinarmed* 16 : 155 - 162. 1978.
- ADRIANO, D. Trace elements in the terrestrial environment. Springer-Verlag, New York, New York. 1986.
- ALLISON, M.F.; LAST, P.J.; & KARTHY, M.R.B. Responses of Sugar Beet (*Beta vulgaris*) to foliar sprays of copper. *J. Sci. Food Agric.* 72 : 219 - 225. Suffolk, UK. 1996.
- ALLOWAY, B. J. & TILLS, A. R. Copper deficiency in world crops. *Outlook Agric.* 13 : 32 - 42. 1984.
- AUMONT, G., XANDÉ, A. & BELLANGER, J. Macro mineral and trace element content of pangola grass and other forages in Guadeloupe (F.W.I.). *J. Agric. Univ. P. R.* 80 (1-2) : 21 - 35. 1996.
- BAKER, D.E. Copper : soil, water, plant relationships. *Federations Proceedings*, Bethesda, 33 : 1188 - 1193. 1974.
- BARNES, J. S. & COX, F. R. Effects of copper sources on wheat and soybeans grow on organic soils. *Agronomy J.*, Madison, 65 : 705 - 708, 1973.

- BASER, B. L. & MEHRA, R. K. Distribuição de micronutrientes em solos alcali-salinos do distrito de Bhilwara (Rajasthan). Trans. Indian Soc. Desert Technol. Univ. Cent. Desert Stud. 7(1) : 36 - 40. 1982.
- BLIGNY, R. AND DOUCE, R. Mitochondria of isolated plant cells (*Acer pseudoplatanus* L.). II. Copper deficiency effects on cytochrome c oxidase and oxygen uptake. Plant Physiol. 60 : 675 - 679. 1977.
- BOYD, S. A.; SOMMERS, L. E. AND NELSON, D. W. Infrared spectra of sewage fractions: evidence for an amide metal binding site. Soil Sci.Soc.Am.J. 43 : 893 - 899. 1979.
- BOYD, S. A.; SOMMERS, L. E. AND NELSON, D. W. AND WEST, D. X. The mechanism of copper (II) binding by humic acid: an electron spin resonance study of copper (II) - humic acid complex and some adducts with nitrogen donors. Soil Sci.Soc.Am.J. 45 : 747 - 749. 1981.
- BRITTO, D. P. P. DE S., CASTRO, A. F. DE, MENDES, W., JACCOUD, A., RAMOS, D. P. & COSTA, F. A. Estudo das reações a macronutrientes em latossolo vermelho-escuro sob vegetação do cerrado. Pesq. agropec. bras., Sér. Agron., 6 : 17 - 22. 1971.
- BROWN, J. C. & CLARK, R. B. Copper as essential to wheat reproduction. Plant Soil 48 : 509 - 523. 1977.
- BROWN, J. C. Role of calcium in micronutrient stresses of plants. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 10, 459 - 472. 1979.

- BUSSLER, W. Physiological functions and utilization of copper. In 'Copper in Soils and Plants' (J. F. Loneragan, A. D. Robson and R. D. Graham, eds.), pp. 213 - 234. Academic Press, London. 1981.
- CARTER, E. D. & DAY, H. R. Copper fertilizer for pasture and sheep production on lateritic podzolic soils in South Australia. I. Initial effects on virgin soil. *Agricultural Record*, Volume 04, January. 1977.
- CARTWRIGHT, B. & HALLSWORTH, E. G. Effects of copper deficiency on root nodules of subterranean clover. *Plant Soil*. 33 : 685 - 698. 1970.
- CAVALLARO, N., AND McBRIDE, M.B. Zinc and copper sorption and fixation on acid soil clay: Effect of selective dissolutions. *Soil Sci. Soc. Am.J.* 48 :1050 - 1054. 1984.
- COQUEIRO, E. P. & ANDRADE, J. M. V. DE. Efeito da adubação com zinco, cobre, manganês, boro e magnésio sobre a produção de grãos de trigo em solo de aluvião em sete lagoas. *Inst. Pesq. e Exp. Agr. do Centro-Oeste. Sete Lagoas, Bol. técnico* ,24. 3p. 1974.
- COUTO, W., SANZONOWICZ, C. & LEITE, C. G. Adubação para o estabelecimento de pastagens consorciadas nos solos dos cerrados. In: *SIMPÓSIO SOBRE O CERRADO*, 6, Brasília, DF,. Savana: alimento e energia. Planaltina, EMBRAPA-CPAC, 1988. pp. 61- 78. 1988.

- CRUZ, M. C. P. Seleção de métodos para avaliação do cobre disponível nos solos. Dissertação submetida à coordenação do curso de pós-graduação em agronomia - área de concentração em produção vegetal. Jaboticabal,. p. 93. 1988.
- DANTAS, H. da S., HOROWITZ, A., LEITE, J. P. & CARNEIRO, M. O. M. Cobre em solos do agreste de Pernambuco. Cad. Ômega Univ. Fed. Rural PE., Recife, 2 (1) : 45 - 60, jul.1978.
- DHANE, S. S. & SHUKLA, L. M. Distribution of DTPA-extractable Zn, Cu, Mn and Fe in some soil series of Maharashtra an their relationship with some soil properties. Journal of the Indian Society of Soil Science. 43 (4) : 597 - 600. 1995.
- DELL, B. Male sterility and outer wall structure in copper-deficient plant. Ann. Bot. (London) 48: 599 - 608. 1981.
- DROPPA, M., TERRY, N. & HORVATH, G. Effects of Cu deficiency on photosynthetic electron transport. Proc. Natl. Acad. Sci. 81: 2369 - 2373. 1984.
- 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, p. 59-78. 1972.
- 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.

- ELSTNER, E. F. Oxygen activation and oxygen toxicity. *Annu. Rev. Plant Physiol.* 33 : 73 - 96. 1982.
- 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.
- FEDERICO, R., CONA, A., ANGELINI, R. SCHININA, M. E. & GIARTOSIO, A. Characterization of maize polyamine oxidase. *Phytochemistry* 29, 2411- 2414. 1990.
- FERREIRA, M. E. & CRUZ, M. C. P. In: *Micronutrientes na agricultura*. Cap. 02. Piracicaba: POTAFOS/CNPq, 734 p. 1991.
- GALRÃO, E. Z. & ANDRADE, R. P. DE. Aplicação de micronutrientes, cobalto e enxofre no rendimento de sementes de estilosantes em solo de cerrado. *Pesq. agropec. bras.*, Brasília, 27 (2) : 237 - 240, fev. 1992.
- GALRÃO, E. Z. & ANDRADE, R. P. DE & VILELA, L. Efeito de micronutrientes, cobalto e enxofre no rendimento de matéria seca do estilosantes em solo sob cerrado. *R. bras. Ci. Solo*, Campinas, 16 : 75 - 78, 1992.
- 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. Campinas, 1985.
- GRAHAM, R. D. Male sterility in wheat plants deficient in copper. *Nature (London)*. 254 : 514 - 515. 1975.

- GRAHAM, R. D.. Anomalous water relations in copper-deficient wheat plants. *Aust. J. Plant Physiol.* 3: 229 - 236. 1976.
- GRUNDON, N. J. & BEST, E. K. Survey of the extent of copper deficiency of wheat on the Western Downs, Queensland. *Queesl. J. Agric. Sci.* 39 : 41- 46. 1982.
- GUEGEN, L. & LAMAND, M. Les minéraux. In: L'alimentation des ruminants, pp.129 - 142, 2nd edition, INRA publication (ed.), Versailles (France).1980.
- HARMSSEN & VLEK, P. L. G.. The chemistry of micronutrients in soil. *Fertilizer Research*, Dordrecht. 7: 1- 42. 1985.
- HAYNES, R.J. & SWIFT, R.S. Amounts and forms of micronutrient cations in a group of loessial grassland soils of New Zealand. *Geoderma*, Amsterdam, 33: 53 - 62, 1984.
- HILL, J., ROBSON, A. D. & LONERAGAN, J. F. The effect of copper and nitrogen supply on the retranslocation of copper in four cultivars of wheat. *Aust. J. Agric. Res.* 29 : 925 - 939. 1978.
- HODGSON, J. F., LINDSAY, W. L. & TRIERWEILER, J. T. Micronutrient cation complexing in soil solution. II. Complexing of zinc and copper in displaced solution from calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 30: 723 - 726. 1966.

- HODSON, J.F. Chemistry of micronutrient elements in soils. *Advances in Agronomy*, New York, 15:119-159, 1963.
- HOPMANS, P. Stem deformity in *Pinus radiata* plantations in south-eastern Australia : I. Responde to copper fertiliser. *Plant Soil*. 122 : 97 - 104. 1990.
- HOROWITZ, A. & DANTAS, H.S. Geoquímica dos elementos menores nos solos de Pernambuco. III. Cobre na zona Litoral-Mata. *Pesq. agropec. bras. Ser. Agron.* 8:169-176. 1973.
- 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. 2V.(Boletim técnico 28 série Pedologia 16).1973.
- JONES, J. B. Jr. Distribution of 15 elements in corn leaves. *Commun. Soil. Sci. Plant Anal.* 1 : 27 - 34. 1970.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. (1984). *Trace Elements in Soil and Plants*. CRC Press, Boca Raton, FL. (EUA). 315 p.
- KARAMANOS, R. E., KRUGER, G. A. & STEWART, J. W. B. Copper deficiency in cereal and oilseed crops in Northern Canadian prairie soils. *Agron. J.* 78 : 317 - 323. 1986.

- KARIM,H.; SEDBERRY Jr., J.E.; MILLER,B.J. The profile distribution of total and DTPA-extractable copper in selected soils in Luisiana. *Commun.Soil Sci. Plant Anal.*, New York, 7 : 437 - 452.1976.
- KISHK, F.M., HASSAN, M.N., GHANEM,I., EL-SISSY,L. Status of copper in some calcareous and non-calcareous soils of Egypt . *Plant and Soil . Dordrecht*,39: 487 - 496. 1973.
- KNIGHT, A. H., CROOKE, W. M. & BURRIDGE, J. C. Cation exchange capacity, chemical composition and the balance of carboxylic acids in the floral parts of various plant species. *Ann. Bot. (London) [N.S.]* 37 : 159 - 166. 1973.
- KRUGER, G. A., KARAMANOS, R. E. & SINGH, J. P. The copper fertility of Saskatchewan soils. *Can. J. Soil Sc.* 65 : 89 - 99. 1985.
- LANARAS, T., MOUSTAKAS, M., SYMEONIDIS, L., DIAMANTOGLIOUS, S. & KARATAGLIS,S. Plant metal content,growth responses and some photosynthetic measurements on field-cultivated wheat growing on ore bodies enriched in Cu. *Physiol. Plant.* 88 : 307 - 314. 1993.
- LAKATOS, B., TIBAI,T., AND MEISEL,J. ESR spectra of humic acids and their metal complexes.*Geoderma* 19: 319 - 338. 1977.
- LEVESQUE, M. P. & MATHUR, S. P. Soil tests for copper, iron, manganese, and zinc in histosols: 3.A comparison of eihth extratants for measurement of active and reserve forms of the elements. *Soil Sci.* 145 : 215 – 221. 1988.

- LI, G. C. & MAILER, R. L. Affect of soil pH modification on DTPA-extractable copper , manganese, and zinc in a Northern Idaho soil. *Commun Soil Sci. Plant Anal.* 24 (3/4) : 295 - 314. 1993.
- LINDSAY, W. L. & NORVEL, W. A. Development of a DTPA micronutrient soil test. *Agron. Abstr.* p. 84. 1969.
- LINDSAY, W. L. & NORVEL, W. A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42 : 421 - 428. 1978.
- LION, L.W., ALTMANN,R.S. AND LECKIE,J.O. Trace metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter: Evaluation of contributions of Fe/Mn oxide and organic surface coatings. *Environ..Sci.Tecnol.* 16 : 660 - 666. 1982.
- LUCENA, J. J. & BASCONES, I. AB-DTPA cation extraction in spanish soil samples. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 24 (17 & 18) : 2427 - 2440. 1993.
- MACIAS, F. D. Copper and zinc status in pasture soils of salamanca,Spain. *Soils Sci. Baltimore*, 115: 276 - 283. 1973
- MALEWAR, G.U.; VARADE, S.B.; & JADHAV, N.S. Distribution of manganese and copper in some soils of some citrus growing tract of Marathwada. *Indian J. agric.Res.*, Haryana, 12 : 227 - 230. 1978.

- MANDAL, L. N. & MANDAL, B. Zinc fractions in soil in relation to zinc nutrition of lowland rice. *Soil Sci.* 132 : 141 - 148. 1986.
- MARSCHNER, H. Mineral Nutrition of Higher Plants. Second Edition. Academic Press Inc. San Diego, pp. 889. 1993.
- McBRIDE, M. B. Forms and distribution of copper in solid and solution phases of soil. In: Loneragan, J. F., Rorson, A. D. & Graham, R. D., Eds. *Copper in soils and plants*. Academic press Australia, pp. 25 - 45. 1981.
- McGRATH, S.P., SANDERS, J.R., AND SHALABY, M.H. The effect of soil organic matter levels on soil solution concentrations and extractabilities of manganese, zinc, and copper, *Geoderma*. 42 : 177 - 188. 1988.
- McLAREN, R. G. & CRAWFORD, D. V. Studies on soil copper. I.-The fractionation of copper in soils. *Journal of Soil Science*, Oxford, 24 : 172-181, 1973.
- McLAREN, R. G., WILLIAMS, J. G., SWIFT, R. S. Some observations on the desorption and distribution behaviour of copper with soil components. *Journal of Soil Science*, Oxford, 34 : 325 - 331. 1983.
- 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.

- MIZUNO, N., INAZU, O. & KAMADA, K. Characteristics of concentrations of copper, iron and carbohydrates in copper deficient wheat plants. In :“Proceedings of the Ninth International Plant Nutrition Colloquium, Warwick, England” (A. Scaife, ed.), pp. 396 - 399. Commonwealth Agricultural Bureau, Farnham Royal, Bucks. 1982.
- MIZUNO, N. & KAMADA, K. Method of judging copper deficiency from the concentration of soluble copper in soils and the copper: iron ratio in wheat plants. *Soil Sci. Plant Nutr.* 28 (1) : 27 - 36. 1982.
- MORRISON, R. S., BROOKS, R. D., REEVES, R. D., MALAISE, F., HOROWITZ, P., AROSON, M. AND MERRIAM, G. R. The diverse chemical forms of heavy-metals in tissue extracts of some metallophytes from Shaba province, Zaire. *Phytochemistry*, 20 : 455 - 458. 1981.
- MORTVEDT, J.J.C; COX, F.R.; SHUMAN,L.M. & WELCH,R.M. Micronutrients in Agriculture. Second Edition. Soil Science Society of America Inc. Madison.. pg. 760. 1991.
- MURTHY, A. S. P. Zinc fractions in wetland rice soils and their availability to rice. *Soil Sci.* 133 : 150 - 154. 1982.
- NISSENBAUM,A., AND SWAINE, D.J. Organic matter-metal interactions in recent sediments: the role of humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 40: 809 - 816. 1976.

- NORVEL, W. A. & LINDSAY, W. L. Reactions of DTPA chelates of iron, zinc, copper, and manganese with soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36 : 778 - 783. 1972.
- NORVEL, W. A. Comparison of chelating agents as extractants for metals in diverse soil materials. *Soil Sc. Am. J.* 48 : 1285 - 1292. 1984.
- OLDENKAMP, L. & SMILDE, K. W. Copper deficiency in Douglas fir (*Pseudotsuga menziesii* Mirb. Franco). *Plant Soil*, 25 : 150 - 152. 1966.
- OSINAME, O. A., SCHULTE, E. E. & COREY, R. B. Soil tests for available copper and zinc in soils of western Nigeria. *J. Sc. Food Agric.* 24 : 1341 - 1349. 1973.
- PADMANABHAM, M. Adsorption-desorption behaviour of copper (II) at the goethite-solution interface. *Australian Journal of Soil Research, East Melbourne*, 21 : 309 - 320. 1983.
- PISSAREK, H. P. Untersuchungen der durch Kupfermangel bedingten anatomischen Veränderungen bei Hafer- und Sonnenblumen. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 137 : 224 - 234. 1974.
- PIZER, N. H., CALDWELL, T. H., BURGESS, G. R. & JONES, J. L. O. Investigations into copper deficiency in East Anglia. *J. Agric Sci.* 66 : 303 - 314. 1966.

POLVOLEDO, D., AND PITZE, M. - Preparation of low-ash humic acids, and the accompanying losses of organic materials, from Canadian lake sediments and a gleysol. *Soil Sci.* 128 : 1 - 8. 1979.

PONNAMPERUMA, F. N., CLAYTON, M. T. & LANTIN, R. S. Dilute hydrochloric acid as an extractant for available zinc, copper and boron in rice soils. *Plant Soil.* 61 : 297 - 310. 1981

QUERESHI, R. H. & ANJUM, M. Q. Distribution of available micronutrients (Cu, Zn, Fe and Mn) and their relationship with soil characteristics in the rice soils of the Punjab. *J. Agric. Res.* 2, vol. 15 : 63 - 91. 1977.

RAHIMI, A. & BUSSLER, W. Die Diagnose des Kupfermangels mittels sichtbarer Symptome an höheren Pflanzen. *Landwirtsch. Forsch. Sonderh.* 25 (1) : 42 - 47. In : MARSCHNER, H. *Mineral Nutrition of Higher Plants.* Second Edition. San Diego, Academic Press Inc. 1988. pg. 889. 1973.

REAVES, G. A. & BERROW, M. L. Total copper content of Scottish soils. *Journal of Soil Science, Oxford*, 35: 583 - 592. 1984.

REUTER, D. J., ROBSON, A. D., LONERAGAN, J. F. & TRANTHIM - FRYER, D. J. Copper nutrition of subterranean clover (*Trifolium subterraneum* L. cv. Seaton Park). II. Effects of copper supply on distribution of copper and the diagnosis of copper deficiency by plant analysis. *Aust. J. Agric. Res.* 32 : 267-282. 1981

ROBSON, A. D. & REUTER, D. J. Diagnosis of copper deficiency and toxicity. In 'Copper in Soils and Plants' (J. F. Loneragan, A. D. Robson and R. D. Graham, eds.), pp. 287 - 312. Academic Press, London. 1981.

RODRIGUES FILHO, F. S DE & SABINO, N. P. DE. Adubação do algodoeiro com micronutrientes matéria orgânica em solos de cerrado. *Bragantia*, Campinas, 43(2) : 347 -356, 1984.

ROMERO, R. E. Fracionamento de cobre em sete solos do estado do ceará. dissertação submetida à coordenação do curso de pós-graduação em agronomia - área de concentração em solos e nutrição de plantas para a obtenção do grau de mestre. Fortaleza, 103 p. 1994.

RUITER, J. H. Suspected copper deficiency in radiata pine (short communication). *Plant and Soil*, Hague, 31 (1) : 197- 200. 1969.

SANZONOWICZ, C. & COUTO, W. Efeito de cálcio, enxofre e outros nutrientes no rendimento e nodulação da *Leucena leucocephala* em um solo de cerrado. *Pesq. agropec. bras.*, Brasília, 16 (6) : 789 - 794, 1981.

SCALET, M., FEDERICO, R. & ANGELINI, R. Time course fo diamine oxidase and peroxidase activities, and polyamine changes after mechanical injury of chick-pea seedlings. *J. Plant Physiol.* 137 : 571 - 575. 1991.

SCHNITZER, M., AND SKINNER, S.I.M. Organo-metalic interactions in soils: 5. Stability constants of Cu^{++} -, Fe^{++} -, and Zn^{++} -, fulvic acid complexes. *Soil Sci.* 102 : 361 - 365. 1986.

SEEDBERRY, J. E., JR.; BLIGH, D. P. & EUN, M. Y. An evaluation of chemical methods for extracting copper from rice soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 19 : 1841 - 1857. 1988.

SELVARAJAH, N., PAVANASASIVAN, V. & NANDASENA, K. A. Evaluation of extractants for zinc and copper in paddy soils. *Plant Soil*, 68 : 309 - 320, Dordrecht. 1982.

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. Zinc, manganese, copper in soil fractions. *Soil Sci.*, Baltimore, 127 : 10 - 17, 1979.

SILLANPAA, M. Los oligoelementos en la agricultura. Roma, FAO, 71 p. (*Boletim de Suelos*, 17) . 1972.

SILLANPAA, M. Problems involved in estimating the micronutrient status of soils
In: *Soil and plant testing and analysis*. Roma, FAO, pp. 140 -151. (*FAO Soils Bulletin*, 38/1). 1980.

SIMS, J. T. Soil pH effects on the distribution and plant availability of manganese, copper, and zinc. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 50 (2) : 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.* 42 : 258 - 262. 1978.
- SING, J. P. ; KARWASRA, S. P. S. & SING, 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 micronutrients in soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 3 : 195 - 207. 1977.
- SOLTANPOUR, P. N. & WORKMAN, S. Modification of the NH_4HCO_3 -DTPA soil test. *Commun. In: Science and plant Analysis*, 10 (11), 1411 - 1420. 1979.
- STEVENSON, F. J. *Humus chemistry; genesis, composition, reactions*. New York, John Wiley & Sons, 43 p. 1982.
- STEVENSON, F. J. & ARDAKANI, M. S. Organic matter reactions involving micronutrients in soils. In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P.M.; LINDSAY, W.L., ed. *Micronutrients in agriculture*, Madison, Soil Science Society of America, p. 79 -114. 1972.
- STEVENSON, F.J. AND FITCH., A. Reactions with organic matter . In : J.F. Ioneram et al. (ed). *Copper in soils and plants*. Academic Press, Sydney, Australia. 1981.

- TAYLOR, G. J. & FOY, C. D. Differential uptake and toxicity of ionic and chelated copper in *Triticum aestivum*. *Can. J. Bot.* 63 : 1271 - 1275. 1985 .
- TILLER, K. & MERRY, R. H. Copper pollution of agricultural soils. *In* 'Copper in Soils and Plants' (J. F. Loneragan, A. D. Robson and R. D. Graham, eds.), pp. 119 - 137. Academic Press, London. 1981
- TILLS, A. R. & ALLOWAY, B. J. Subclinical copper deficiency in crops on the Breakland in East Anglia. *J. Agric. Sci.* 77 : 473 - 476. 1981.
- TIWARI, R. C. & KUMAR, M. B. A suitable extractant for assessing plant-available copper in different soils (peaty, red, and alluvial). *Plant Soil* 68 : 131 - 134, Dordrecht, 1982.
- UNDERWOOD, E. J. The mineral nutrition of livestock. Commonwealth Agricultural Bureaux, London. 1981
- VARDAKA, E., COOK, C. M. & LANARAS, T. Interelemental relationships in the soil and plant tissue and photosynthesis of field-cultivated wheat growing in naturally enriched copper soils. *Journal of Plant Nutrition* 20 (4 & 5) : 441 - 453. 1997.
- VARVEL, G. E. Effect of Banded and Broadcast Placement of Cu fertilizers on correction of Cu Deficiency. *Agronomy Journal* .Madison,75 : 99 - 101. 1983.

VIETS, F. G. & LINDSAY, W. L. Testing soils for zinc, copper, maganese and iron. p. 153 - 172. *In* L. M. Walsh and J. D. Beaton (ed.) Soil testing and plant analysis. SSSA, Madison, WI. 1973.

YOUNTS, S. E. Response of wheat to rates,dates of aplication, and sources of copper and other micronutrients. *Agronomy J.*, Madison,56 : 266 - 269. 1964.