

Soluções químicas extratoras na avaliação da fitodisponibilidade do cobre em solos do Paraná

Helder Lopes Vasconcelos^{1*}, Eduardo Bernardi Luchese² e Ervim Lenzi¹

¹Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá-Paraná, Brazil.

²Departamento de Agronomia, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá-Paraná, Brazil.

*Author for correspondence.

RESUMO. Foram avaliados os comportamentos de extratores químicos em solos que receberam adubação de cobre, mediante dois ensaios com soja e milho como plantas testes em casa de vegetação. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado com três repetições. Os tratamentos consistiram de três doses de Cu (0,0, 2,5 e 5,0 mg.dm⁻³), aplicadas na forma de solução de CuSO₄.5H₂O. As soluções extratoras utilizadas foram Mehlich 1 (HCl 0,05M + H₂SO₄ 0,025M), EDTA 0,005M e DTPA 0,005M-TEA a pH 7,3, sendo os teores de cobre nos solos e nas plantas determinados por espectrometria de absorção atômica. A avaliação dos extratores foi realizada com base em regressão linear entre os teores de cobre na matéria seca das plantas e nos solos. Em ambas as culturas, o DTPA 0,005M-TEA a pH 7,3 apresentou coeficientes de correlação superiores aos demais extratores, revelando-se o melhor extrator para avaliar a fitodisponibilidade de cobre nos solos estudados.

Palavras-chave: cobre, extratores químicos, fitodisponibilidade, micronutriente.

ABSTRACT. Chemical extractors on copper phytoavailability evaluation in soils from the state of Paraná. Chemical extractors behaviors were evaluated in soils which received copper manuring, according to two essays with soybean and corn as testing plants in greenhouse. The experimental design was completely randomized with three replications. The treatment consisted of three doses of Cu (0.0, 2.5 and 5.0 mg.dm⁻³) used in CuSO₄.5H₂O solution. The extractor solutions were Mehlich 1 (HCl 0.05M+ H₂SO₄ 0.025M), EDTA 0.005M and DTPA 0.005M-TEA at pH 7.3, so that copper contents in those soils and plants were determined by atomic absorption spectrometry. The extractors evaluation was done considering linear regression among copper contents in plants dry matter and in soils. In both cultures the DTPA 0.005M-TEA at pH 7.3 showed higher superior coefficients of correlation in relation to the other extractors, revealing itself as the best extractor to evaluate copper phytoavailability in these studied soils.

Key words: copper, chemical extractors, phytoavailability, micronutrient.

A produtividade agrícola vem sendo seriamente limitada em algumas regiões do Brasil pela deficiência de micronutrientes em função da baixa fertilidade de alguns solos, da maior remoção pelas colheitas de algumas plantas cultivadas e do uso crescente de calcário e adubos fosfatados que contribuem para maior insolubilização de micronutrientes (Bataglia e Raij, 1989).

Atualmente, a previsão de possíveis deficiências de micronutrientes antes da instalação das culturas é imprescindível e, para isso, a análise destes em solos já vem sendo oferecida por diversos laboratórios (Bataglia e Raij, 1994). Entretanto, existem vários

métodos de extração em uso que fornecem resultados diferentes, provocando dúvidas sobre o mais adequado para refletir a fitodisponibilidade do cobre.

O cobre disponível se refere àquela quantidade do elemento presente no solo que pode ser facilmente absorvida e assimilada pelas plantas em crescimento. Essa disponibilidade é regulada por vários fatores, tanto de natureza química, quanto física e biológica e, em vista disso, a avaliação da disponibilidade através de métodos químicos deve sempre ser encarada como uma aproximação, não raramente grosseira do real (Ferreira e Cruz, 1991).

Berrow e Reaves (1985) encontraram teores de cobre extraídos com solução de EDTA 0,05 mol.L⁻¹ entre 0,1 e 1.300 mg.kg⁻¹ para 3.653 amostras de solos escoceses. Os níveis mais elevados de cobre corresponderam aos maiores teores de argila e matéria orgânica e os mais baixos com a predominância da fração arenosa nos solos.

Zhu e Alva (1993), trabalhando com os extratores Mehlich 1, Mehlich 3 (CH₃COOH 0,2 mol.L⁻¹ + NH₄NO₃ 0,25 mol.L⁻¹ + NH₄F 0,015 mol.L⁻¹ + HNO₃ 0,013 mol.L⁻¹ + EDTA 0,001 mol.L⁻¹) e NH₄HCO₃-DTPA, obtiveram menores respostas para os teores de cobre com o extrator Mehlich 1.

Kreij *et al.* (1993), trabalhando com os extratores DTPA 0,005 mol.L⁻¹, HNO₃ 0,4 mol.L⁻¹ e H₂O para avaliar a disponibilidade de cobre em substratos de turfa, obtiveram os melhores resultados com DTPA 0,005 mol.L⁻¹ e HNO₃ 0,4 mol.L⁻¹.

Gatti *et al.* (1991), num experimento de campo usando 21 solos da região nordeste da Itália, avaliaram a disponibilidade do cobre para plantas de trigo, através dos extratores HCl 6 mol.L⁻¹, EDTA + NH₄OAc a pH 4,65 e DTPA-TEA a pH 7,3. Os resultados obtidos variaram de 22,3 a 57,7 mg.kg⁻¹ com HCl 6 mol.L⁻¹, 3,6 a 12,6 mg.kg⁻¹ com EDTA + NH₄OAc a pH 4,65 e 1,7 a 7,0 mg.kg⁻¹ com DTPA-TEA a pH 7,3. Não houve correlação entre o cobre na planta e o cobre no solo, provavelmente porque as concentrações de cobre no trigo não variaram muito, ficando na faixa de 5,0-8,0 mg.kg⁻¹.

Em trabalho específico de seleção de métodos para a avaliação da disponibilidade do cobre em solos do Estado de São Paulo, Cruz (1988) obteve coeficientes de correlação elevados, usando o milho como planta teste, concluindo ser o EDTA um extrator adequado, porém sem descartar a possibilidade do uso do HCl 0,1 mol.L⁻¹ ou DTPA, que também apresentaram correlações significativas.

Galvão e Souza (1985) e Galvão (1988) relataram que nos testes de soluções extratoras, o HCl 0,1 mol.L⁻¹, o Mehlich 3 e o DTPA-TEA apresentaram boa capacidade de estimar a disponibilidade de cobre no solo para o trigo. Por outro lado, o extrator Mehlich 1 (rotina) apresentou a mais baixa capacidade de avaliação do cobre no solo.

Apesar de muitos laboratórios já realizarem análises de micronutrientes, em atendimento a uma demanda crescente, a falta de definição sobre os métodos a usar gera dúvidas para decidir sobre a solução extratora a ser utilizada, prejudicando, assim, a confiabilidade da análise do solo (Bataglia e Raij, 1989).

Este trabalho, mais uma contribuição ao assunto, compara três soluções extratoras de cobre em ensaios

de vasos cultivados com soja e milho, utilizando amostras de solos do Estado do Paraná.

Material e métodos

O experimento foi conduzido em casa de vegetação, em Maringá, usando vasos de polietileno de 2,5-L para cultivos da soja e em seguida de milho e amostras de sete solos da região do terceiro planalto do Estado do Paraná. Quando necessário, realizou-se a correção do pH dos solos com adições de CaCO₃ e MgCO₃ (3:1), suficientes para elevar a saturação por bases a 70% (Raij, 1991).

Após a calagem e adubação com macro e micronutrientes, os solos foram tratados com três doses de cobre (0,0; 2,5 e 5,0 mg.dm³) aplicadas na forma de CuSO₄.5H₂O_(aq). A partir daí, procedeu-se o plantio de soja e depois o de milho, cultivando-se por um período de 45 dias, da semeadura à colheita. As plantas foram colhidas, cortando-se a parte aérea rente ao solo. O material vegetal foi secado a 70°C, pesado, moído e submetido à digestão com HNO₃ e HClO₄ (Horwitz, 1980).

O teor de cobre no material seco da parte aérea das plantas foi determinado nos extratos, em duplicata, por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama, utilizando-se um espectrômetro CG-AA 7000 ABC (CG, Instrumentos Científicos, Brasil). O limite de detecção obtido na curva analítica do cobre e calculado conforme Welz (1985) foi de $c_L = 0,014 \text{ mg.L}^{-1}$.

Foram obtidas amostras dos solos antes e após os ensaios de soja e milho, onde em seguida foram utilizadas como soluções extratoras de cobre: Mehlich 1 (HCl 0,05 mol.L⁻¹ + H₂SO₄ 0,025 mol.L⁻¹), EDTA 0,005 mol.L⁻¹ e DTPA 0,005 mol.L⁻¹. A solução de Mehlich 1 foi empregada na proporção de 3 g de solo para 30 mL de extrator, agitando-se por 15 minutos em agitador horizontal reciprocante (Lopes, 1983).

O EDTA foi usado na proporção de 10 cm³ de solo para 40 mL de solução de Na₂EDTA 0,005 mol.L⁻¹ em pH 6,0 com agitação de 30 minutos em agitador horizontal reciprocante (Lantmann e Meurer, 1982).

A solução de DTPA 0,005 mol.L⁻¹ foi preparada em CaCl₂ 0,01 mol.L⁻¹ e TEA 0,1 mol.L⁻¹ (trietanolamina), tendo seu pH ajustado a 7,3. A extração consistiu em agitar 20cm³ de solo com 40 mL do extrator durante 2 horas em agitador horizontal reciprocante (Lindsay e Norvell, 1978).

Nos três métodos, após agitação, as soluções foram filtradas em papel de filtro quantitativo de filtração lenta, procedendo-se a determinação em duplicata de Cu nos extratos por EAA, utilizando o espectrômetro já citado.

Foram empregados reagentes de grau analítico e água deionizada em todo o experimento. O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado, com três repetições. Os resultados, submetidos à análise de variância e teste de Tukey para análise das diferenças significativas, foram avaliados por regressão linear simples entre os teores de cobre na parte aérea das plantas e os teores de cobre nos solos, obtidos com as três soluções extratoras.

Resultados e discussão

Na Tabela 1, observou-se que os teores médios de cobre obtidos nos solos, após cultivo de soja, com os extratores Mehlich 1, EDTA 0,005 mol.L⁻¹ e EDTA 0,005 mol.L⁻¹ variaram de 1,0 a 26,9 mg.dm⁻³, 1,0 a 22,4 mg.dm⁻³ e 0,8 a 15,9 mg.dm⁻³, respectivamente. Para todos os extratores, os maiores teores de cobre encontrados foram para o solo LRd devido aos altos valores de argila e capacidade de troca catiônica (CTC). Já os menores teores foram para os solos PV e LEa, os quais possuem altos valores de areia e um baixo valor de CTC.

Para o cultivo do milho, Tabela 2, os teores médios de cobre obtidos nos solos, com os extratores Mehlich 1, EDTA 0,005 mol.L⁻¹ e EDTA 0,005 mol.L⁻¹ variaram de 1,5 a 26,7 mg.dm⁻³, 1,4 a 25,6 mg.dm⁻³ e 0,8 a 17,5 mg.dm⁻³, respectivamente.

Para todos os extratores, os maiores teores de cobre também foram encontrados para o solo LRd e os menores para o solo PV.

Para um extrator ser considerado eficiente, ele deve retirar do solo quantidades de nutrientes proporcionais às que são assimiladas pelas plantas, sendo tanto mais eficiente quanto maior for o número de solos definidos por ele.

Apesar dos baixos valores de *r*, o extrator DTPA 0,005 mol.L⁻¹ foi o que apresentou melhor correlação do Cu assimilado pelas plantas de soja e o extraído do solo (*r* = 0,372), Figura 1, sendo significativo ao nível de 1%, seguido do EDTA 0,005 mol.L⁻¹ e Mehlich 1, com valores significativos de *r* ao nível de 5% e iguais a 0,307 e 0,262, respectivamente. Se forem excluídos os valores referentes ao solo LRd (maior conteúdo de argila), os valores de *r* para Mehlich 1, EDTA e DTPA, aumentam consideravelmente para 0,622, 0,551 e 0,669, respectivamente, sendo significativos ao nível de 1%.

Os valores de *r* para o milho são maiores em comparação aos da soja e, novamente, o extrator DTPA 0,005 mol.L⁻¹ foi o que apresentou maior valor de *r* (0,537), seguido do Mehlich 1 (0,507) e do EDTA 0,005 mol.L⁻¹ (0,497), Figura 2, sendo todos os valores significativos ao nível de 1%.

Tabela 1. Teores de cobre* nos solos e na matéria seca da soja pós-cultivo

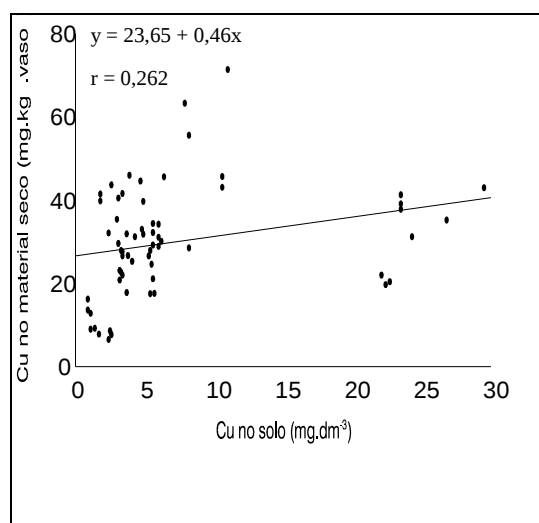
Solo/Dose Cu	Teor de cobre no solo extraído por									Cu na matéria seca		
	Mehlich			EDTA			DTPA			0,0	2,5	5,0
	0,0	2,5	5,0	0,0	2,5	5,0	0,0	2,5	5,0			
	<-----mg.dm ⁻³ solo----->											
PV/LEd	3,3b	5,4 ^a	6,7a	3,0c	4,6b	6,7a	2,0b	2,8a	3,6a	3,6b	5,0a	4,3ab
LEa	3,4b	4,7ab	5,9a	4,8c	6,3b	9,1a	2,6b	3,5ab	4,9a	2,7b	4,1a	3,6a
PV	1,4b	2,6ab	3,1a	1,0b	2,1ab	3,1a	0,8a	1,5a	2,2a	1,5c	6,2a	5,3b
Lba	2,5b	3,8b	5,6a	3,4c	5,8b	8,1a	2,1b	3,4b	4,8a	1,5b	4,2a	3,4a
Ca	5,5c	7,5 ^a	10,7b	7,7b	8,7ab	9,8a	4,7c	6,8b	9,0a	3,6b	7,2a	7,3a
LRd	22,4b	23,5b	26,9a	18,5c	20,9b	22,4a	12,8b	13,8b	15,9a	3,2c	6,5a	5,4b
LEd	1,0b	2,5 ^a	4,0a	1,8c	5,4b	7,0a	1,0c	2,7b	4,6a	1,7b	5,3a	5,4a

PV/LEd-Associação Podzólico-Latossolo Vermelho Escuro; LEa-Latossolo Vermelho Escuro álico; PV-Podzólico Vermelho; Lba-Latossolo Bruno álico; Ca-Cambissolo; LRd-Latossolo Roxo distrófico; LEd-Latossolo Vermelho Escuro distrófico. Em cada coluna, as médias seguidas por letras iguais não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5%; *Média de três repetições

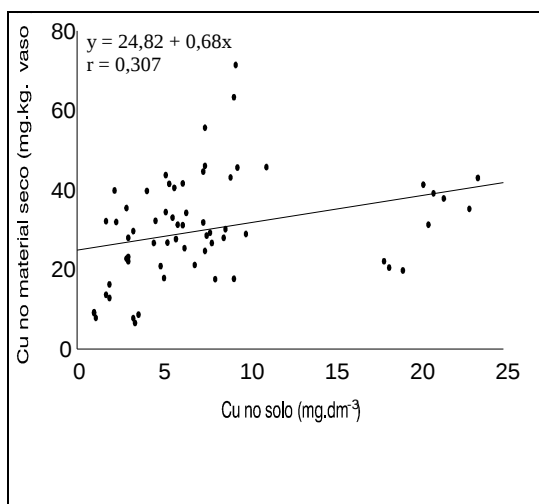
Tabela 2. Teores de cobre* nos solos e na matéria seca do milho pós-cultivo

Solo/Dose Cu	Teor de cobre no solo extraído por									Cu na matéria seca		
	Mehlich			EDTA			DTPA			0,0	2,5	5,0
	0,0	2,5	5,0	0,0	2,5	5,0	0,0	2,5	5,0			
	<-----mg.dm ⁻³ solo----->											
PV/LEd	4,0c	6,9b	10,7a	3,7c	6,4b	9,3a	2,1c	3,6b	5,1a	6,1a	6,3a	6,0a
Lea	3,7c	5,9b	8,3a	4,5c	7,4b	10,4a	2,8c	4,5b	7,1a	3,1a	3,3a	3,5a
PV	1,5c	3,9b	5,5a	1,4c	3,9b	5,4a	0,8c	2,8b	4,5a	3,2b	4,3ab	4,9a
Lba	3,1c	6,1b	9,0a	3,1c	6,6b	9,5a	2,5c	5,4b	7,9a	4,3a	5,0a	4,8a
Ca	6,0c	10,0b	14,4a	6,1c	10,1b	13,6a	5,4c	9,5b	13,0a	8,1a	9,4a	8,6a
LRd	21,8c	23,9b	26,7a	19,1c	21,8b	25,6a	14,7b	17,0a	17,5a	5,7a	5,1a	6,3a
LEd	1,6c	4,3b	6,8a	1,8c	5,5b	10,2a	1,0c	4,2b	7,7a	3,4b	4,9a	5,6a

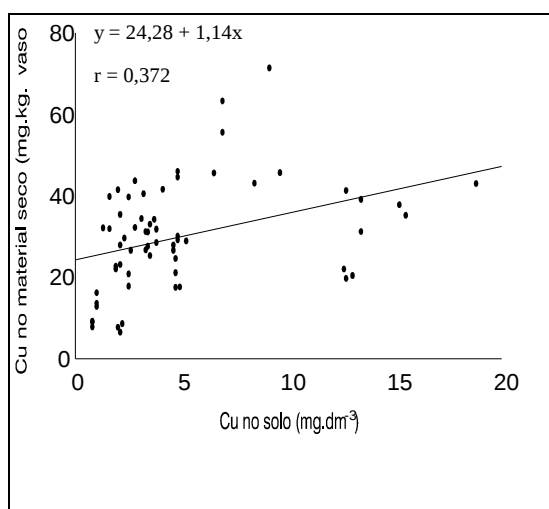
PV/LEd-Associação Podzólico-Latossolo Vermelho Escuro; LEa-Latossolo Vermelho Escuro álico; PV-Podzólico Vermelho; Lba-Latossolo Bruno álico; Ca-Cambissolo; LRd-Latossolo Roxo distrófico; LEd-Latossolo Vermelho Escuro distrófico. Em cada coluna, as médias seguidas por letras iguais não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5%; *Média de três repetições



(a)



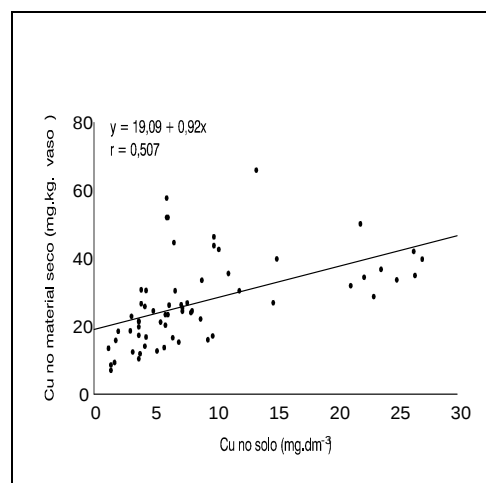
(b)



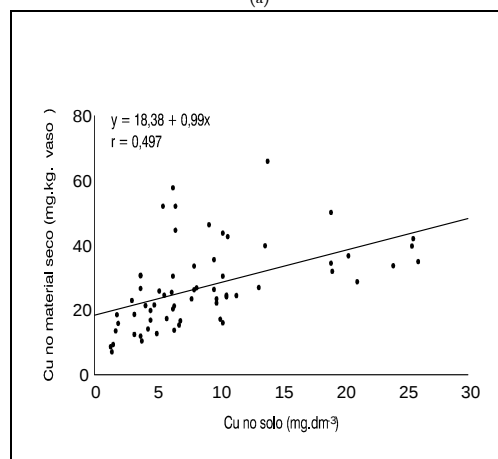
(c)

Figura 1. Relação entre o teor de cobre no material seco da **soja** e o de cobre no solo pelo método do Mehlich 1 (a), EDTA 0,005 mol.L⁻¹ (b) e DTPA 0,005 mol.L⁻¹ (c), feita para todos os vasos.

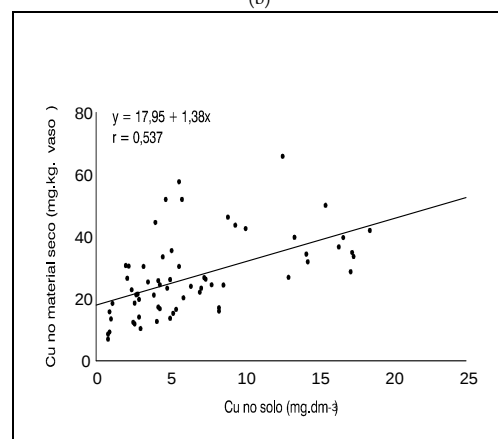
Se forem excluídos novamente os valores referentes ao solo de maior conteúdo de argila, o LRD, os valores de r para Mehlich 1, EDTA e DTPA praticamente não se alteram, atingindo valores de 0,527, 0,506 e 0,545, respectivamente.



(a)



(b)



(c)

Figura 2. Relação entre o teor de cobre no material seco do **milho** e o de cobre no solo pelo método do Mehlich 1 (a), EDTA 0,005 mol.L⁻¹ (b) e DTPA 0,005 mol.L⁻¹ (c), feita para todos os vasos

É importante ressaltar aqui que os extratores não demonstraram o mesmo comportamento para as duas culturas, pois, com a retirada do solo argiloso, valores de r para os três extratores aumentaram consideravelmente no caso da soja, enquanto que no milho os valores de r , que já eram maiores do que na soja, praticamente não alteraram. Isso é um fato interessante pois, dependendo da cultura, pode ser que alguns extratores se correlacionem bem ou não.

O DTPA $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ a pH 7,3, além de ser um extrator multinutriente, permitindo também as determinações de Zn, Mn e Fe (Ferreira e Cruz, 1991), revelou-se como o melhor extrator dentre os estudados neste trabalho para avaliar a fitodisponibilidade de cobre nos solos do Paraná.

Referências bibliográficas

- Bataglia, O.C.; Raij, B.van. Eficiência de extratores de micronutrientes na análise de solo. *R. Bras. Ci. Solo*, 13(2):205-212, 1989.
- Bataglia, O.C.; Raij, B.van. Soluções extratoras na avaliação da fitodisponibilidade do zinco em solos. *R. Bras. Ci. Solo*, 18(3):457-461, 1994.
- Berrow, M.L.; Reaves, G.A. Extractable copper concentrations in Scottish soils. *J. Soil Sci.*, 36:31-43, 1985.
- Cruz, M.C.P. *Seleção de métodos para avaliação do cobre disponível dos solos*. Jaboticabal, 1988. (Master's Thesis in Agronomy) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista.
- 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.*, 139:531-37, 1985.
- Ferreira, M.E.; Cruz, M.C.P. Cobre. In: Ferreira, M.E.; Cruz, M.C.P. *Micronutrientes na agricultura*. Piracicaba: POTAFOS/CNPq, 1991. 734 p.
- Galvão, E.Z.; Souza, D.M.G. Resposta do trigo à aplicação de cobre em solo orgânico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 20, 1985, Belém. *Resumos...* Belém: CBCS, 1985. p.92.
- Galvão, E.Z. Resposta do trigo à aplicação de cobre em um solo orgânico de várzea. *R. Bras. Ci. Solo*, 12:275-279, 1988.
- Gatti, M.; Anguissola Scott, I.; Silva, S. Evaluation of soil extractants to estimate available micronutrients under wheat-field conditions. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 22(17-18):1883-1893, 1991.
- Horwitz, W. (ed.) *Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists - A.O.A.C.* 13.ed. Washington D.C.: A.O.A.C., 1980. 1018 p.
- Kreij, C.; Martignon, G.; Elderen, C.W.van. Comparison of water, DTPA, and nitric acid as extractants to assess the availability of copper in peat substracts. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 24(3-4):227-256, 1993.
- Lantmann, A.F.; Meurer, E.J. Estudo da eficiência de extratores para avaliação do zinco disponível do solo para o milho. *R. Bras. Ci. Solo*, 6:131-135, 1982.
- Lindsay, W.L., Norvell, W.A. Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 42:421-428, 1978.
- Lopes, A.S. *Solos sob cerrado: características, propriedades e manejo*. Piracicaba: Potafos, 1983. 162p.
- Raij, B. van. *Fertilidade do solo e adubação*. Piracicaba: Ceres, 1991. 343 p.
- Zhu, B.; Alva, A.K. The chemical forms of Zn and Cu extractable by Mehlich 1, Mehlich 3 and ammonium bicarbonate- DTPA extractions. *Soil Sci.*, 156(4):251-258, 1993.
- Welz, B. *Atomic absorption spectrometry*. 2.ed. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1985. 505 p.

Received on November 22, 1999.

Accepted on November 30, 1999.