

SELEÇÃO DE MÉTODOS PARA AVALIAÇÃO DO COBRE DISPONÍVEL NOS SOLOS¹

MARA CRISTINA PESSÔA DA CRUZ² e MANOEL EVARISTO FERREIRA³

RESUMO - Fez-se um estudo de seleção de métodos para cobre disponível, empregando-se trinta solos coletados na região de Jaboticabal, SP. Os solos utilizados pertencem aos seguintes grandes grupos: Solos Podzolizados de Lins e Marília, variação Lins e variação Marília, Latossolo Vermelho-Escuro fase arenosa, Latossolo Roxo, e Terra Roxa Estruturada. O cobre dos solos foi extraído através das seguintes soluções extratoras: CaCl₂ 0,5 M; MgCl₂ 2,0 N; CH₃COONH₄ 1,0 N pH 6,0 e pH 4,8; HCl 0,05 N e 0,1 N; H₂SO₄ 0,05 N; DTPA 0,005 M pH 7,3 e pH 6,0; EDTA 0,01 M + (NH₄)₂CO₃ 1,0 M pH 8,6; EDTA 0,02 M + CH₃COOH 0,5 M + CH₃COONH₄ 0,5 M pH 4,65 (AAAc-EDTA); e Na₂EDTA 1,0%. Foi realizado ensaio em casa de vegetação, e o milho (*Zea mays* L.) foi empregado como planta teste. Excluindo-se o extrator CaCl₂ 0,5 M, todos os demais apresentaram coeficientes de correlação entre cobre extraído do solo e o absorvido pelo milho, significativos e próximos uns dos outros. Assim, com base também em parâmetros como o coeficiente de variação, o coeficiente angular e a praticidade do método, pode-se indicar um dos seguintes extratores para a avaliação do cobre disponível dos solos: DTPA 0,005 M pH 7,3, HCl 0,1 N e Na₂EDTA 1,0%.

Termos para indexação: fertilidade do solo, análise de solos.

SELECTION OF METHODS FOR THE EVALUATION OF AVAILABLE SOIL COPPER

ABSTRACT - The purpose of this study was to evaluate various extractants for predicting available copper in soils. Thirty surface soil samples representing five great soil groups ("Solos Podzolizados de Lins e Marília variação Lins" and "variação Marília", "Latossolo Vermelho-Escuro, fase arenosa", "Latossolo Roxo" and "Terra Roxa Estruturada") were gathered from fields in Jaboticabal, SP, Brazil, and corn (*Zea mays*, L.) was used as indicator plant in a greenhouse experiment. Available copper concentration in each soil sample was determined by the following extracting solutions: 0,5 M CaCl₂, 2,0 N MgCl₂, 1,0 N CH₃COONH₄ adjusted at pH 6.0 and 4.8, 0,05 and 0.1 N HCl, 0,05 N H₂SO₄, 0,005 M DTPA pH 7.3 and pH 6.0, 0,01 M EDTA + 1.0 M (NH₄)₂CO₃ (pH 8.6) and 0,02 M EDTA + 0,5 M CH₃COOH + 0,5 M CH₃COONH₄ (AAAc-EDTA pH 4.65) and Na₂EDTA 1%. The best method was chosen with the helps of correlation and regression coefficients between the soil copper extracted from the different procedures and that one absorbed by the plant. With exception to 0,5 M CaCl₂, all extractants gave significant and well near correlation coefficients. Also by using variation and angular coefficients and the easiness of the method one of the follow extractants can be indicated to evaluate the available soil copper: 0,005 M DTPA pH 7.3, 0,1 N HCl and 1,0% Na₂EDTA.

Index terms: soil fertility, soil analysis.

INTRODUÇÃO

Perdas consideráveis na produção já foram registradas em algumas culturas, em função do suprimento inadequado de cobre. Exemplo disso são certas áreas do Nordeste, onde a deficiência desse nutriente na cultura da cana-de-açúcar leva anualmente a prejuízos expressivos. No estado de São Paulo, são escas-

¹ Aceito para publicação em 11 de novembro de 1989.

Extraído da dissertação apresentada pela autora à Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal, UNESP, para obtenção do título de Mestre em Agronomia.

² Enga.-Agr., Prof.-Assist., Dept. de Solos e Adubos, Fac. de Ciências Agrár. e Vet. da Universidade Estad. Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (UNESP), Rod. Carlos Tonanni, Km 5, s/nº CEP 14870, Jaboticabal, SP.

³ Eng.-Agr., Dr., Prof.-Titular, Dep. de Solos e Adubos, Fac. de Ciências Agrár. e Vet. de Jaboticabal, UNESP.

sos os relatos de deficiência de cobre, possivelmente devido aos teores originalmente altos dos solos e ao uso de produtos que contêm esse elemento no controle de doenças. Espera-se, contudo, agravamento dos problemas nos próximos anos, principalmente nas áreas de solos arenosos ou orgânicos, ou naquelas ocupadas com pastagens, onde a deficiência primeiro se manifesta nos animais.

O diagnóstico da deficiência ou do excesso de cobre para as plantas pode ser feito com o uso da análise de terra. Segundo Bray (1948), um bom extrator deve atender a três requisitos: a) deve extrair toda ou uma parte proporcional da forma ou das formas disponíveis de um nutriente, de solos com propriedades variáveis; b) a quantidade extraída do nutriente deve ser medida com precisão e rapidez razoáveis; c) a quantidade extraída deve estar, sob várias condições, correlacionada com o crescimento e a resposta de cada cultura ao nutriente.

Para determinar o método de análise química mais adequado para um dado nutriente no solo é necessário que se faça uma seleção de métodos. Estudos desta natureza para cobre são, de certa forma, abundantes na literatura mundial, embora não se tenha tido conhecimento de sua existência para solos brasileiros.

Os métodos empregados na avaliação do cobre disponível do solo podem ser agrupados em: ácidos, salinos e quelantes. Os quelantes são considerados os mais promissores para avaliação da disponibilidade dos micronutrientes catiônicos, com a quantidade de íons metálicos que combina com eles, sendo uma função da atividade do íon o fator intensidade, e da quantidade do nutriente facilmente reposita, designada por fator capacidade (Viets Junior & Lindsay 1973; Sillanpää 1980). Entretanto, nem sempre bons resultados são obtidos com o uso desses extratores. Haq & Miller (1972), ao usarem soluções de EDTA 0,01 M + $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,0 M pH 8,6 e de DTPA para extração de cobre de 85 amostras de solos de Ontario, EUA, com pH variando de 4,7 a 8,1, concluíram que os mesmos são inadequados para avaliação da disponibilidade desse nutriente. Resultados semelhantes foram obtidos

por Ponnampetuma et al. (1981) quando usaram os mesmos extratores em solos cultivados com arroz, submetidos a regime de inundação. Nesses solos, estes últimos autores constataram que o cobre extraído com soluções ácidas (HCl 0,05 e 0,1 N) apresentou as melhores correlações com a concentração do nutriente nas plantas, com valores de r obtidos iguais, respectivamente, a 0,74** e 0,64**. Do mesmo modo, Tiwari & Kumar (1982), em estudo empregando 20 amostras de solos da Índia, com pH variando de 3,3 a 8,5, observaram que a solução de HCl 0,1 N foi a melhor extratora para cobre, com um valor de r entre a quantidade do elemento absorvida pelo trigo e aquela extraída, igual a 0,847**. Para Tiwari & Kumar (1982), outro método que deu bons resultados foi o que emprega solução de EDTA 0,05 M ($r = 0,788$ **), sendo que todos os demais extratores avaliados ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1,0 N pH 7,0 e pH 4,8, e EDTA 0,01 M) se mostraram ineficientes.

Pode-se verificar, com base no que foi exposto, que a adequação de um extrator a uma dada situação não implica que será obtido sucesso com o seu emprego em outras situações, ou seja, os estudos devem ser realizados em diferentes regiões pedoclimáticas. Assim, procurou-se, com o presente trabalho, determinar o extrator mais adequado para avaliação da disponibilidade do cobre do solo, utilizando-se para tanto amostras coletadas na região de Jaboticabal, com a expectativa de que os resultados possam ser estendidos a outras áreas do estado de São Paulo que apresentem solos com características semelhantes.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizados trinta solos da região de Jaboticabal, sendo as amostras de terra coletadas, secadas à sombra, destorroadas, passadas em peneira de malha de 6 mm e homogeneizadas. Em cada uma dessas amostras foram feitas análises granulométrica, segundo o método internacional da pipeta, e química, de acordo com metodologia descrita em Rajj & Quaggio (1983). Os resultados obtidos estão apre-

sentados na Tabela 1, assim como a classificação, a nível de grande grupo, dos solos utilizados.

Um ensaio biológico foi realizado em casa de vegetação, utilizando-se o milho (*Zea mays*, L.) como planta teste. Utilizaram-se quantidades de terra equivalentes a 2,0 litros de cada um dos solos, em duplicata. Com base nos resultados na análise química foram adicionadas as quantidades de CaCO_3 p.a. e MgCO_3 p.a. necessárias para elevar a saturação de bases dos solos a 70%, mantendo-se a relação de Ca:Mg de 4:1, e de potássio, na forma de KCl p.a., necessária para elevar a saturação do elemento nos solos a 4%. A adição de fósforo foi feita com base em observações preliminares, tendo-se empregado superfosfato triplo. A mistura da terra com esses corretivos e adubos foi feita a seco. Posteriormente, a terra foi colocada sobre lençol de plástico e ume-

decida com água desionizada, suficiente, em cada caso, para se elevar a umidade a 60% menos 100 ml do poder de embebição. A terra umedecida foi transferida para vasos de polietileno com capacidade para 2,6 litros (17,0 cm de diâmetro x 11,5 cm de altura), recebendo, em seguida, 100 ml da solução de micronutrientes (menos cobre) proposta por Waugh & Fitts (1966). Os vasos foram então pesados, cobertos em folhas de jornal para evitar o ressecamento da superfície, e mantidos incubando por dez dias. Após a incubação, efetuou-se a lavagem dos solos para eliminação do excesso de sais; após o retorno da umidade a 60% do poder de embebição, realizou-se a semeadura do milho, colocando-se dez sementes por vaso. Cinco dias após a emergência fez-se o desbaste, deixando-se cinco plantas por vaso. Durante a condução do ensaio foi aplicada,

TABELA 1. Caracterização química e granulométrica dos solos utilizados.

Amostra n ^o	Solo ¹	P-resina $\mu\text{g}/\text{cm}^3$	M.O. %	pH em CaCl_2	K	Ca	Mg	H + Al	S	T	V %	Separados de solo (%)		
					meq/100 cm^3							Argila	Silte	Areia
01	Pml	19	1,06	4,3	0,14	0,88	0,31	3,5	1,33	4,83	27	11,50	1,25	87,25
03	Pml	9	1,34	4,8	0,11	1,72	0,39	2,7	2,22	4,92	45	9,88	1,75	88,37
08	Pml	12	1,06	5,0	0,08	1,95	0,94	2,8	2,97	5,77	51	10,88	0,63	88,49
09	Pml	12	1,34	4,7	0,12	1,83	0,31	2,8	2,26	5,06	45	9,63	1,00	89,37
10	Pml	101	2,78	5,4	0,27	2,97	1,20	2,2	4,44	6,64	67	10,75	1,75	87,50
11	Pml	14	0,94	6,1	0,06	6,33	0,76	1,4	7,15	8,55	84	11,38	3,25	85,37
12	Pml	9	1,49	4,4	0,16	1,60	0,49	5,2	2,25	7,45	30	8,63	3,13	88,24
02	Pln	15	1,74	4,8	0,04	2,00	1,01	3,8	3,05	6,85	44	17,75	0,88	81,37
04	Pln	14	1,49	4,5	0,03	1,35	0,25	3,4	1,63	5,03	32	14,63	1,13	84,24
05	Pln	23	3,26	5,5	0,42	3,85	0,90	2,0	5,17	7,17	72	11,50	2,75	85,75
06	Pln	12	1,34	4,3	0,05	1,17	0,28	3,8	1,50	5,30	28	19,75	1,13	79,12
07	Pln	18	1,34	4,9	0,20	1,60	0,47	2,5	2,27	4,77	47	8,63	1,87	89,50
13	Pln	11	2,05	4,4	0,03	1,10	0,38	3,1	1,51	4,61	33	25,25	0,25	74,50
22	Pln	23	1,20	5,3	0,17	2,28	0,77	1,8	3,22	5,02	64	12,13	2,00	85,87
14	LEa	7	2,65	3,8	0,04	0,22	0,10	6,1	0,36	6,46	6	30,25	1,13	68,62
15	LEa	18	1,49	5,3	0,67	2,33	1,10	2,0	4,10	6,10	67	31,13	1,13	67,74
17	LEa	6	1,62	4,1	0,09	0,70	0,24	3,8	1,03	4,83	21	32,25	1,25	66,50
18	LEa	23	1,20	4,5	0,20	1,40	0,32	3,1	1,87	4,97	38	46,13	2,38	51,49
20	LEa	12	2,93	5,4	0,22	4,60	1,10	2,6	5,92	8,52	69	22,63	2,50	74,87
21	LEa	18	1,20	4,6	0,15	1,40	0,32	3,1	1,87	4,97	38	29,50	3,00	67,50
25	LEa	70	1,74	4,9	0,08	2,35	0,48	3,0	2,91	5,91	49	27,63	3,50	68,87
19	LR	11	3,48	4,2	0,14	1,07	0,41	6,4	1,62	8,02	20	53,88	23,25	22,87
23	LR	11	2,93	4,3	0,14	1,58	0,52	5,8	2,24	8,04	28	41,75	3,00	55,25
24	LR	9	2,78	4,6	0,14	1,93	0,80	5,2	2,87	8,07	36	56,13	7,63	36,24
26	LR	8	2,05	5,1	0,10	1,88	0,80	2,7	2,78	5,48	51	51,00	9,13	39,87
27	LR	43	3,10	4,7	0,13	2,32	0,52	5,2	2,97	8,17	36	58,25	15,63	26,12
28	LR	14	3,80	5,6	0,48	6,15	2,00	3,4	8,63	12,03	72	38,25	20,00	41,75
29	LR	31	2,65	4,5	0,14	1,35	0,36	4,2	1,85	6,05	30	58,63	10,25	31,12
16	TR	18	3,40	4,7	0,20	2,35	1,15	4,2	3,70	7,90	47	48,63	19,88	31,49
30	TR	11	2,78	5,2	0,28	3,45	1,39	3,6	5,12	8,72	59	47,75	12,13	40,12

¹ Pml e Pln, Solos Podzolizados de Lins e Marflia, variação Marflia e variação Lins, respectivamente; LEa, Latossolo Vermelho-Escuro, fase arenosa; LR, Latossolo Roxo; e TR, Terra Roxa Estruturada.

semanalmente, solução contendo micronutrientes (menos cobre) mais nitrogênio e enxofre, tendo-se usado como fonte desses últimos o sulfato de amônio, de forma a se ter o equivalente a 0,07 g/vaso de nitrogênio, por aplicação. Procurou-se manter a umidade dos solos em nível adequado, fazendo-se três a quatro reposições diárias de água desionizada. Decorridos 54 dias, foi realizado o corte das plantas rente à superfície do solo de cada vaso. Essas plantas foram lavadas, secadas em estufa a 60 e 70°C até peso constante, moídas, homogeneizadas e submetidas a digestão nítrico-perclórica em bloco digestor, empregando-se 0,5 g de matéria seca, 7 ml de ácido nítrico e 0,5 ml de ácido perclórico. No extrato resultante, diluído em 20 ml de água desionizada, foi feita a determinação do cobre por espectrofotometria de absorção atômica.

A avaliação do cobre disponível do solo foi feita empregando-se diversos extratores e procedimentos. Entre os procedimentos gerais adotados nesse trabalho estão o emprego de volume de terra, por tratar-se de forma mais conveniente para apresentação de resultados; o uso de frasco de plástico com tampa de rosca, capacidade para 80 ml, e forma de tronco de cone invertido para extração; emprego de provas em branco; uso de três repetições e agitação em mesa agitadora para 240 provas, com movimento circular-horizantal, a cerca de 220 rpm. Em todas as situações a quantificação do cobre foi feita diretamente nos extratos, utilizando-se espectrofotometria de absorção atômica e padrões preparados nas respectivas soluções extratoras. Outros detalhes, julgados convenientes, são apresentados com a descrição que se segue:

1. $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,5 M – a. Foram transferidos 5 ml de terra para copos de plástico e adicionados 25 ml de solução de cloreto de cálcio, e a suspensão foi agitada por 30 minutos. Após uma noite de repouso para decantação, procedeu-se à determinação de cobre no sobrenadante.
2. $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,5 M – b. Idem 1, com agitação de 60 minutos.
3. $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,5 M – c. Idem 1, com agitação de dezesseis horas e repouso de seis horas.
4. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2,0 N – Adaptado de técnica para extração de zinco, de Stewart & Berger (1965). Foram empregados 5 ml de terra, 25 ml de solução de cloreto de magnésio, 45 minutos de agitação e uma noite de repouso.
5. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1,0 N pH 4,8 – Modificado do método apresentado por Fiskell (1965). Foram utilizados 5 ml de terra e 10 ml de solução de acetato de

amônio, 60 minutos de agitação e filtração em papel de filtro de filtragem lenta.

6. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1,0 N pH 6,0 – a. 5 ml de terra e 25 ml de solução foram agitados por 60 minutos, seguindo-se uma noite de repouso para decantação.
7. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1,0 N pH 6,0 – b. Idem 6, empregando-se 10 ml de terra e 20 ml de solução extratora.
8. HCl 0,05 N – a. Marcha analítica adaptada de Ponnampertuma et al. (1981): 10 ml de terra e 10 ml de água desionizada foram transferidos para copos de plástico; adicionou-se uma pérola de vidro pesando cerca de 11 g (2 cm de diâmetro) e agitou-se por 15 minutos. Adicionaram-se 10 ml de solução de ácido clorídrico 0,1 N, retirou-se a pérola de vidro e a suspensão foi agitada por mais 5 minutos. Após uma noite de repouso determinou-se o cobre no sobrenadante.
9. HCl 0,05 N – b. Idem 8, com uso de 5 ml de terra, 20 ml de água desionizada e 5 ml de solução de HCl 0,25 N.
10. HCl 0,05 N – c. Foram agitados 5 ml de terra com 25 ml de solução de HCl 0,05 N por 20 minutos, seguindo-se uma noite de repouso.
11. HCl 0,1 N – Idem 10, usando-se HCl 0,1 N e agitação por 15 minutos.
12. H_2SO_4 0,05 N – Foram transferidos 2,5 ml de terra para copos de plástico, adicionaram-se 25 ml da solução de ácido sulfúrico e efetuou-se a agitação por 30 minutos e o repouso por uma noite.
13. DTPA pH 7,3 – a. Do procedimento proposto por Lindsay & Norvell (1969), no qual se utiliza solução constituída por ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) 0,005 M + $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,01 M + trietanolamina (TEA) 0,1 M, com o pH ajustado a 7,3, alterou-se apenas o uso de 10 g por 10 ml de terra. Usou-se relação solo: extrator de 1:2, agitação por 120 minutos e filtração.
14. DTPA pH 7,3 – b. Idem 13, usando-se 5 ml de terra e 25 ml da solução e decantação.
15. DTPA pH 7,3 – c. Idem 14, com o uso de 60 minutos de agitação.
16. DTPA pH 6,0 – Idem 14, com alteração da solução extratora quanto à concentração da trietanolamina (de 0,1 para aproximadamente 0,054 M) e ajuste do pH a 6,0.
17. Na_2EDTA 1,0% – Modificou-se o procedimento de Brown et al. (1971), substituindo-se 2 g por 2 ml de terra e a filtração por decantação, mantendo-se o tempo de agitação de 120 minutos e 20 ml de solução de ácido etilenodiaminotetraacético dissódico.
18. EDTA + $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ – a. A solução de Trier-

weiler & Lindsay (1969) para extração de zinco é uma mistura de ácido etilenodiaminotetraacético 0,01 M e carbonato de amônio 1,0 M com o pH ajustado a 8,6. Foram usados 10 ml de terra, 20 ml da solução, agitação por 30 minutos e repouso por uma noite.

19. EDTA + $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - b. Idem 18, usando-se 5 ml de terra e 25 ml do extrator.

20. AAAC-EDTA - Essa solução é composta por CH_3COOH 0,5 M + $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,5 M + Na_2EDTA 0,02 M com o pH ajustado a 4,65. A marcha analítica foi adaptada de Sillanpää (1982), tendo-se usado 2,5 ml de terra, 25 ml de solução extratora, agitação por 60 minutos e repouso por uma noite para decantação.

Para a escolha do método mais adequado para a avaliação do cobre disponível, inicialmente efetuou-se a análise de variância para obtenção dos valores do desvio padrão (s) e do coeficiente de variação (C.V.) de todos os procedimentos analíticos testados para extração do elemento dos solos. Em seguida, fez-se a separação dos métodos com C.V. maior e menor do que 50%, descartando-se os primeiros e usando-se os últimos para a escolha do melhor método. Para tanto, foi feito o cálculo de

correlação simples (r) entre matéria seca produzida e cobre extraído pelos diferentes extratores e também entre quantidade de cobre absorvida pelo milho e o cobre extraído. Outro parâmetro utilizado na escolha do método foi o coeficiente b (coeficiente angular da reta).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A quantidade de matéria seca produzida pelo milho, assim como o cobre absorvido pelas plantas estão apresentados na Tabela 2. A amplitude de variação na quantidade de matéria seca produzida foi de 19,72 a 44,67 g/vaso e a de cobre absorvido pelas plantas, de 66,81 a 196,71 $\mu\text{g}/\text{vaso}$. Os dados relativos ao solo 28, nesta Tabela e nas seguintes, foram omitidos por serem atípicos ao grupo de solos em estudo. Sintomas típicos de deficiência do nutriente não foram constatados.

Os teores de cobre extraído do solo estão apresentados por grupos de métodos nas Ta-

TABELA 2. Matéria seca produzida e cobre absorvido pelo milho no ensaio em casa de vegetação (médias de duas repetições).

Amostra nº	Solo	Matéria seca (g/vaso)	Cu absorvido ($\mu\text{g}/\text{vaso}$)	Amostra nº	Solo	Matéria seca (g/vaso)	Cu absorvido ($\mu\text{g}/\text{vaso}$)
01	Pml	26,74	93,73	14	LEa	27,48	129,22
03	Pml	23,52	110,69	15	LEa	23,66	75,23
08	Pml	29,06	66,81	17	LEa	26,21	118,00
09	Pml	30,71	116,56	18	LEa	19,72	125,77
10	Pml	44,67	134,26	20	LEa	37,75	79,32
11	Pml	32,45	87,19	21	LEa	22,70	122,58
12	Pml	25,14	82,89	25	LEa	28,85	92,44
02	Pln	28,68	85,79	19	LR	33,92	196,71
04	Pln	26,52	177,70	23	LR	40,59	125,94
05	Pln	35,80	92,89	24	LR	26,74	125,75
06	Pln	25,72	102,87	26	LR	26,93	142,55
07	Pln	26,70	121,85	27	LR	32,55	148,70
13	Pln	23,88	119,38	29	LR	29,22	108,08
22	Pln	25,22	80,20				
				16	TR	33,58	137,55
				30	TR	40,04	140,08

belas 3, 4 e 5 para soluções salinas, ácidas e quelantes, respectivamente. Nessas Tabelas estão também os desvios padrões e coeficientes de variação obtidos para cada método.

O desvio padrão e o coeficiente de variação medem a dispersão dos dados, e o último dá

idéia da precisão dos métodos (variabilidade dos valores obtidos para uma mesma amostra) e pode ser usado para comparação entre eles (Raij et al. 1987). Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 3, verifica-se que os coeficientes de variação obtidos

TABELA 3. Cobre extraído dos solos através dos métodos em que se empregou soluções salinas para extração (médias de três repetições).

Amostra n ^o	Solo	CaCl ₂ .2H ₂ O 0,5 M ¹			MgCl ₂ .6H ₂ O 2,0 N	CH ₃ COONH ₄ 1,0 N		
		a	b	c		pH 4,8	pH 6,0 ²	
					a		b	
-----μg/cm ³ -----								
01	Pml	0,00	0,06	0,19	0,37	0,03	0,15	0,08
03	Pml	0,00	0,02	0,31	0,08	0,01	0,13	0,06
08	Pml	0,04	0,03	0,21	0,00	0,04	0,02	0,01
09	Pml	0,10	0,03	0,19	0,02	0,03	0,07	0,00
10	Pml	0,07	0,03	0,18	0,12	0,05	0,07	0,03
11	Pml	0,04	0,02	0,18	0,17	0,09	0,10	0,05
12	Pml	0,04	0,03	0,16	0,12	0,02	0,05	0,00
02	Pln	0,00	0,07	0,25	0,17	0,03	0,07	0,03
04	Pln	0,21	0,19	0,31	0,23	0,74	0,35	0,09
05	Pln	0,00	0,02	0,25	0,03	0,03	0,02	0,01
06	Pln	0,04	0,02	0,18	0,15	0,03	0,13	0,01
07	Pln	0,04	0,03	0,16	0,12	0,04	0,08	0,01
13	Pln	0,00	0,07	0,23	0,08	0,01	0,07	0,02
22	Pln	0,00	0,08	0,20	0,05	0,06	0,00	0,01
14	LEa	0,04	0,04	0,16	0,12	0,02	0,05	0,01
15	LEa	0,04	0,06	0,14	0,02	0,01	0,03	0,00
17	LEa	0,07	0,11	0,18	0,02	0,07	0,02	0,02
18	LEa	0,04	0,08	0,18	0,05	0,09	0,05	0,01
20	LEa	0,04	0,04	0,16	0,05	0,04	0,00	0,01
21	LEa	0,00	0,08	0,20	0,17	0,12	0,08	0,03
25	LEa	0,00	0,06	0,21	0,00	0,03	0,00	0,02
19	LR	0,19	0,19	0,23	0,20	0,61	0,18	0,10
23	LR	0,00	0,08	0,18	0,00	0,05	0,02	0,03
24	LR	0,00	0,06	0,23	0,02	0,08	0,05	0,03
26	LR	0,00	0,08	0,23	0,00	0,23	0,05	0,04
27	LR	0,00	0,06	0,21	0,07	0,18	0,63	0,04
29	LR	0,00	0,11	0,21	0,17	0,27	0,08	0,07
16	TR	0,10	0,08	0,18	0,02	0,39	0,17	0,07
30	TR	0,00	0,08	0,18	0,07	0,16	0,02	0,05
s		0,063	0,039	0,078	0,087	0,026	0,079	0,034
C.V.	(%)	170,27	62,53	38,76	96,15	21,14	84,04	107,00

¹ a = 1:5/30 min/D; b = 1:5/60 min/D; c = 1:5/960 min/D; onde o primeiro termo se refere à relação solo: extrator, o segundo ao tempo de agitação e o terceiro à decantação (D) da suspensão.

² a = 1:5/60 min/D; b = 1:2/60 min/D.

TABELA 4. Cobre extraído dos solos através dos métodos em que se empregou soluções ácidas para extração (médias de três repetições).

nº	Amostra Solo	HCl 0,05 N ¹			HCl 0,1 N	H ₂ SO ₄ 0,05 N
		a	b	c		
-----µg/cm ³ -----						
01	Pml	0,16	0,21	0,50	0,68	0,47
03	Pml	0,17	0,26	0,46	0,88	0,83
08	Pml	0,14	0,14	0,50	0,67	0,47
09	Pml	0,20	0,27	0,42	0,72	0,67
10	Pml	0,06	0,13	0,75	1,40	1,27
11	Pml	0,11	0,11	0,50	0,78	0,63
12	Pml	0,16	0,25	0,43	0,82	0,60
02	Pln	0,11	0,16	0,45	0,63	0,70
04	Pln	3,77	3,67	6,80	8,93	6,93
05	Pln	0,16	0,23	0,55	0,78	0,73
06	Pln	0,25	0,29	0,78	0,88	0,97
07	Pln	0,27	0,31	0,87	0,92	0,80
13	Pln	0,10	0,14	0,45	0,70	0,53
22	Pln	0,18	0,19	0,48	0,80	0,77
14	LEa	0,26	0,27	0,65	0,87	0,80
15	LEa	0,13	0,16	0,65	1,07	0,93
17	LEa	0,46	0,55	1,02	1,32	1,40
18	LEa	0,47	0,59	1,15	1,80	1,33
20	LEa	0,07	0,09	0,52	1,03	1,10
21	LEa	0,20	0,22	0,65	1,00	0,93
25	LEa	0,06	0,07	0,43	1,05	0,63
19	LR	2,23	2,55	6,45	9,52	6,87
23	LR	0,07	0,07	0,50	5,60	0,87
24	LR	0,04	0,05	0,43	7,78	0,80
26	LR	0,83	0,79	3,58	6,75	3,53
27	LR	0,19	0,21	1,67	4,85	2,47
29	LR	1,13	1,27	3,98	6,17	4,03
16	TR	1,21	1,29	5,30	9,72	6,13
30	TR	0,23	0,32	2,13	4,32	3,03
s		0,057	0,049	0,060	0,329	0,122
C.V.(%)		12,26	9,51	4,05	11,58	6,92

¹ a = 1:2/20 min/m/D; b = 1:5/20 min/m/D; e c = 1:5/20 min/nm/D; onde o primeiro termo se refere à relação solo: extrator, o segundo ao tempo de agitação e o terceiro à moagem (m) e não moagem (nm) da amostra e o quarto à decantação da suspensão.

para os métodos de extração com soluções salinas foram muito altos, exceção feita ao CaCl_2 0,5 M c (16 h de agitação e repouso para decantação) e ao $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1,0 N pH 4,8. Para os extratores HCl e H_2SO_4 (Tabela 4), esses coeficientes foram bem mais baixos, o mesmo ocorrendo para os extratores quelantes (Tabela 5). O menor coeficiente de variação foi obtido para o método do HCl 0,05 N, técnica c, igual a 4,05% e, considerando-se os dois grupos de extratores (ácidos e quelantes), esses coeficientes variaram entre 4,05 e

12,26%. Assim, esses podem ser considerados, dentre os extratores testados, os de maior precisão.

Para o estudo dos métodos, fez-se a separação entre aqueles com coeficiente de variação maior e menor que 50%, eliminando-se os primeiros e usando-se apenas os últimos. Inicialmente, procedeu-se à determinação do coeficiente de correlação simples (r) entre os teores de cobre obtidos com os métodos selecionados (Tabela 6). O extrator CaCl_2 0,5 M c apresentou comportamento diferenciado da

TABELA 5. Cobre extraído dos solos através dos métodos em que se empregou soluções de agentes quelantes para extração (médias de três repetições).

n ^o	Amostra Solo	DTPA pH 7,3 ¹			DTPA pH 6,0	Na ₂ EDTA 1,0%	EDTA + (NH ₄) ₂ CO ₃ pH 8,6 ²		AAA-c-EDTA ³ pH 4,65
		a	b	c			a	b	
-----µg/cm ³ -----									
01	Pml	0,64	0,97	0,63	0,78	1,23	2,11	1,78	1,23
03	Pml	0,81	1,05	0,97	0,90	1,73	2,67	2,48	1,77
08	Pml	0,39	0,53	0,62	0,52	0,87	1,77	1,68	1,20
09	Pml	0,50	0,77	0,68	0,63	1,23	1,58	1,73	1,47
10	Pml	1,37	2,28	1,48	1,40	3,37	2,05	3,28	3,43
11	Pml	0,64	0,82	0,80	0,80	1,27	1,44	1,60	1,80
12	Pml	0,61	0,73	0,88	0,72	1,03	1,71	1,78	1,20
02	Pln	0,43	0,60	0,53	0,53	0,85	1,40	1,32	1,37
04	Pln	5,48	7,35	7,48	6,82	11,77	13,42	10,40	12,40
05	Pln	0,67	1,00	0,90	0,97	1,53	1,41	1,82	1,50
06	Pln	0,71	0,93	0,87	0,80	1,30	2,69	2,52	2,00
07	Pln	0,67	0,93	0,85	0,78	1,17	2,17	2,28	1,60
13	Pln	0,51	0,67	0,63	0,55	1,00	1,89	1,62	1,43
22	Pln	0,47	0,58	0,62	0,57	1,10	1,47	1,47	1,30
14	LEa	0,65	0,80	0,85	0,67	1,07	1,87	1,67	1,47
15	LEa	0,63	0,85	0,80	0,77	1,85	2,46	2,35	2,07
17	LEa	1,05	1,32	1,30	1,15	1,63	3,15	2,70	2,30
18	LEa	1,27	1,43	1,50	1,20	1,95	3,74	3,95	2,87
20	LEa	1,19	1,48	1,22	1,45	2,67	2,51	2,92	3,13
21	LEa	0,52	0,93	0,83	0,80	1,37	2,74	2,43	1,97
25	LEa	0,95	1,20	1,35	1,08	2,80	2,95	4,05	3,57
19	LR	5,88	7,72	7,02	6,50	10,47	13,57	13,87	10,97
23	LR	1,33	1,75	1,85	1,50	3,47	5,35	6,25	4,33
24	LR	1,58	2,10	1,93	1,60	3,57	4,99	6,33	4,30
26	LR	3,35	5,28	5,10	4,00	7,70	10,34	8,40	8,77
27	LR	3,74	6,97	6,33	5,17	12,63	15,69	18,20	13,23
29	LR	3,56	5,32	5,63	4,05	7,90	12,10	8,05	8,67
16	TR	6,16	7,17	7,42	7,10	11,60	14,45	12,60	11,57
30	TR	3,33	4,42	4,40	3,93	6,73	6,75	8,40	7,10
s		0,194	0,218	0,257	0,117	0,264	0,479	0,464	0,175
C.V. (%)		11,44	9,32	11,37	5,87	7,17	9,90	9,75	4,23

¹ a = 1:2/120 min/F; b = 1:5/120 min/D; c = 1:5/60 min/D; onde o primeiro termo se refere à relação solo: extrator, o segundo ao tempo de agitação e o terceiro à filtração (F) ou decantação (D) da suspensão.

² a = 1:2/30 min/D; b = 1:5/30 min/D.

³ solução constituída pela mistura de CH_3COOH 0,5 M + $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,5 M + Na_2EDTA 0,02 M.

Apenas o cobre extraído com solução de CaCl_2 0,5 M apresentou valor de r não significativo com o absorvido pelas plantas (Tabela 7). Os valores de r e R^2 obtidos com o extrator HCl 0,05 N nas técnicas a e b de extração foram, entre os valores significativos, os mais baixos, correspondendo, respectivamente, a 0,665** e 0,681** e 44 e 46%. Eliminando-se a moagem da amostra (técnica c), o resultado obtido com a solução de HCl 0,05 N melhorou, levando a um valor de r igual a 0,726**. Esses resultados contrariam os obtidos por Ponnampuruma et al. (1981), que concluíram que o HCl 0,05 N com trituração da terra era o melhor dos métodos estudados, por ter apresentado a melhor correlação com o cobre absorvido por plantas de arroz ($r = 0,74^{**}$).

O emprego da solução de HCl 0,1 N levou a resultados muito próximos aos obtidos com o uso do método do HCl 0,05 N sem trituração da terra, com o valor de r entre cobre extraído do solo e o absorvido pelo milho igual a 0,731**. Dwivedi & Shanker (1977) encontraram valores de r iguais a 0,680** e 0,905** quando a correlação foi calculada com o cobre absorvido pelos grãos e pela palha do trigo,

respectivamente. Tiwari & Kumar (1982) concluíram que a solução de HCl 0,1 N era a melhor extratora para cobre de solos da Índia, que apresentavam reação variando desde ácida a alcalina, tendo obtido um valor de r igual a 0,847** com o cobre absorvido pelo trigo. Para Ponnampuruma et al. (1981), o HCl 0,1 N foi o segundo melhor extrator, vindo após o HCl 0,05 N, tendo apresentado um valor de correlação com o cobre absorvido pelo arroz igual a 0,64**. Ainda, Lombim (1983) obteve um valor de r igual a 0,63** no cálculo de correlação entre cobre absorvido pelo algodoeiro e o extraído pelo HCl 0,1 N. Por outro lado, e contrariando os resultados que se obtiveram no presente trabalho e os obtidos por Tiwari & Kumar (1982) com esse método, Beyers & Hammond (1971), Mishra et al. (1973), Vijay et al. (1973), Chatterjee & Rathore (1974) e Edlin et al. (1983) constataram a ineficiência do extrator para solos da Índia que, no primeiro caso, apresentavam reação ácida e, nos demais, alcalina.

Analisando-se o extrator H_2SO_4 0,05 N, verifica-se que o coeficiente de correlação obtido (0,744**) está próximo ao encontrado para

TABELA 7. Valores de coeficientes de correlação simples (r), linear (a) e angular (b) obtidos entre matéria seca ou cobre absorvido (y) e cobre extraído do solo (x) através dos extratores selecionados, e coeficiente de determinação (r^2)

Extrator	Matéria seca			Cobre absorvido			R^2 (%)
	r	a	b	r	a	b	
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,5 M ¹	-0,152 ^{ns}	33,956	-22,103	0,307 ^{ns}	69,067	227,515	9,4
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1,0 N pH 4,8 ²	0,095 ^{ns}	29,084	3,181	0,747**	99,617	126,922	55,8
HCl 0,05 N ³	-0,046 ^{ns}	29,632	-0,341	0,665**	103,444	25,400	44,2
a	-0,034 ^{ns}	29,604	-0,254	0,681**	102,017	25,724	46,4
b	0,106 ^{ns}	28,972	0,338	0,726**	97,732	11,765	52,7
c	0,224 ^{ns}	28,255	0,429	0,731**	94,942	7,125	53,4
HCl 0,1 N ⁴	0,174 ^{ns}	28,527	0,536	0,744**	94,550	11,691	55,4
H_2SO_4 0,05 N ⁵	0,265 ^{ns}	27,953	0,899	0,756**	93,066	13,074	57,2
DTPA pH 7,3 ⁶	0,275 ^{ns}	27,885	0,678	0,766**	92,610	9,640	58,7
a	0,273 ^{ns}	28,129	0,596	0,739**	93,838	9,461	54,6
b	0,262 ^{ns}	27,981	0,750	0,745**	93,565	10,865	55,5
c	0,287 ^{ns}	27,813	0,451	0,725**	93,824	5,800	52,6
DTPA pH 6,0 ⁷	0,176 ^{ns}	28,384	0,225	0,714**	92,628	4,661	51,0
Na_2EDTA 1,0% ⁸	0,284 ^{ns}	27,650	0,384	0,727**	91,363	5,011	52,9
EDTA + $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ pH 8,6 ⁹	0,268 ^{ns}	27,768	0,412	0,734**	91,343	5,764	53,9
AAAC-EDTA pH 4,65 ¹⁰							

¹ 1:5/16 horas/nm/D ² 1:2/60 min/nm/F ³ a = 1:2/20 min/nm/D b = 1:5/20 min/nm/D c = 1:5/20 min/nm/D ⁴ 1:5/15 min/nm/D ⁵ 1:10/30 min/nm/D ⁶ a = 1:2/120 min/nm/F b = 1:5/120 min/nm/D c = 1:5/60 min/nm/D ⁷ 1:5/120 min/nm/D ⁸ 1:10/120 min/nm/D ⁹ a = 1:2/30 min/nm/D b = 1:5/30 min/nm/D ¹⁰ 1:10/60 min/nm/D; onde o primeiro termo se refere à relação sobre solo: extrator; o segundo, ao tempo de agitação; o terceiro, a moagem (m) ou não moagem (nm); e, o quarto, a decantação (D) ou Filtração (F).

ns, *, **, - não significativo e significativo a 5 e 1% de probabilidade, respectivamente.

os métodos do HCl 0,05 N, sem trituração da amostra (c) e do HCl 0,1 N.

De todos os agentes quelantes testados para a extração do elemento no solo, o DTPA pH 7,3 b foi o que apresentou o valor de r mais alto com o cobre absorvido ($r = 0,766^{**}$), mas de modo geral, os resultados obtidos com todos os outros foram semelhantes. Kamasho & Singh (1982), assim como Edlin et al. (1983), já haviam concluído ser o DTPA o melhor extrator para cobre do solo. Os primeiros autores determinaram um coeficiente de correlação simples entre o cobre extraído por esse método e o absorvido pelas plantas igual a $0,77^{**}$, enquanto Edlin et al. (1983) obtiveram um valor igual a $0,866^{**}$, ambos próximos ao que aqui se verificou. Contudo, Haq & Miller (1972) e Ponnampertuma et al. (1981) consideraram o extrator inadequado para cobre e Lindsay & Norvell (1978), que propuseram o uso dessa solução para extrair micronutrientes catiônicos dos solos, colocaram a avaliação do cobre como a maior incerteza da qualidade do método.

Com o extrator AAAC-EDTA pH 4,65 obteve-se um valor de r igual a $0,734^{**}$, valor este superior ao verificado por Sillanpää (1982) quando foram utilizados solos brasileiros ($r = 0,649^{**}$).

Dos extratores quelantes, o Na_2EDTA 1,0% foi o que apresentou um dos valores de r mais baixos, igual a $0,725^{**}$. No entanto, esse extrator é um dos mais usados para extração de cobre e geralmente os resultados obtidos são satisfatórios. Grewall et al. (1969) usaram Na_2EDTA , solução 0,02 M, e obtiveram valores de r iguais a $0,86^{**}$ e $0,78^{**}$ quando a correlação foi calculada com o cobre absorvido por plantas de trigo e de milho, respectivamente. Mishra et al. (1973) e Dwivedi & Shanker (1977) também obtiveram bons resultados com o uso dessa solução. Por outro lado, Tiwari & Kumar (1982) constataram eficiência do extrator na concentração 0,05 M ($r = 0,788^{**}$), o que não aconteceu quando a solução usada foi 0,01 M. Beavington & Wright (1977) obtiveram um valor de r baixo, mas ainda significativo ($0,51^{**}$), quando usaram a

solução de Na_2EDTA 0,02 M, e Beyers & Hammond (1971) concluíram ser a solução de Na_2EDTA 1,0% a melhor para extração do cobre, tendo obtido um coeficiente de correlação igual a $0,86^{**}$.

Voltando à Tabela 7, verifica-se que um dos maiores valores de r entre cobre absorvido pelas plantas e o extraído do solo foi obtido com o extrator $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1,0 N pH 4,8, igual a $0,747^{**}$. Grewall et al. (1969), Vijay et al. (1973), Chatterjee & Rathore (1974) e Dwivedi & Shanker (1977), considerando apenas o valor de r para a seleção do método, apontaram a solução de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1,0 N como a mais eficiente para extração do cobre, embora em outros trabalhos o coeficiente de correlação entre a quantidade do elemento extraído por essa solução e a absorvida pelas plantas nem tenha atingido significância (Tiwari & Kumar 1982, Edlin et al. 1983).

Embora as diferenças verificadas entre os coeficientes de correlação obtidos entre o cobre absorvido pelas plantas e o extraído do solo através de cada método tenham sido pequenas, aplicou-se o teste t para comparação desses valores. Conforme esperado, entre os que apresentavam valores significativos não houve diferença estatística, podendo-se, portanto, optar por qualquer um dos métodos, se se levar em consideração apenas o valor r . Por outro lado, caso se escolhesse o melhor método com base no maior valor de r , sem se considerar que não houve diferença significativa, o escolhido seria o DTPA pH 7,3 b ($r = 0,766^{**}$).

Quando se calcula a regressão linear entre duas variáveis, por exemplo cobre extraído do solo por um método e cobre absorvido pelas plantas, se houver correlação estatisticamente significativa entre elas, obtém-se uma reta. O coeficiente angular (b) dá a inclinação da reta obtida, e quanto menor o seu valor, menor o ângulo formado, portanto menor a inclinação da reta, o que permite maior discriminação dos dados apresentados na abscissa, no caso, resultados de análise de cobre no solo. Na prática, o que se tem é que para um mesmo intervalo de variação na quantidade de cobre absorvido pelas plantas, colocado na ordenada,

se terá uma faixa mais ampla na abscissa. Em vista desta conseqüência, o coeficiente angular é utilizado como ferramenta auxiliar na escolha de métodos. Na Tabela 7, verifica-se que o método que apresenta menor coeficiente angular é o EDTA-(NH₄)₂CO₃ a (b = 4,661), o que com aplicação do arco tangente dá um ângulo igual a 77,9^o, e, dentre os métodos em estudo, seria o escolhido. Mas, mais uma vez, ao comparar os valores obtidos para outros métodos chegar-se-á à conclusão de que também essa ferramenta não permitirá fazer a separação pretendida. Assim é que o DTPA pH 7,3 b, que apresentou um valor para r maior (embora sem diferença significativa), tem um valor de 9,640 para o coeficiente angular, portanto um ângulo de 84,1^o e, os métodos EDTA + (NH₄)₂CO₃ b, AAAC-EDTA, Na₂EDTA, HCl 0,1 N e o DTPA pH 7,3 c apresentam valores intermediários aos dois primeiros citados, havendo uma diferença pequena entre os valores obtidos para b.

Outra ferramenta usada na seleção de métodos é o coeficiente de determinação (R²), que exprime, em percentagem, quanto a variável em estudo explica os dados obtidos. Neste caso, o cobre do solo extraído com o DTPA pH 7,3 b explica 59% o cobre absorvido pelas plantas, o com o EDTA + (NH₄)₂CO₃ a, 51% do mesmo e, os demais métodos citados entre os dois, entre 53 e 55%. Percebe-se que também o coeficiente de determinação não ajuda muito na escolha em questão.

Tendo em vista os resultados obtidos (considerando-se os valores dos coeficientes de correlação, angular e de determinação), fica difícil apontar um único método como o mais adequado para extração do cobre. Contudo, considerando-se a praticidade como parâmetro auxiliar, os métodos que empregam o AAAC-EDTA e o EDTA + (NH₄)₂CO₃, por não serem soluções estáveis e ainda mais trabalhosas de se preparar, devem ser descartadas. Assim, atenção especial deve ser mantida para os métodos que empregam soluções como Na₂EDTA, HCl e DTPA.

CONCLUSÃO

Poderá ser utilizado um dos seguintes métodos para extração do cobre disponível do solo: DTPA pH 7,3 b ou c, HCl 0,1 N e Na₂EDTA 1,0%.

REFERÊNCIAS

- BEAVINGTON, F. & WRIGHT, W.A. The relation between herbage copper, EDTA-extractable soil copper and species composition in pastures growing on a range of soil types. **Aust. J. Agric. Res.**, Melbourne, 28:981-990, 1977.
- BEYERS, C.P.L. & HAMMOND, T. The relationship between copper uptake by barley seedlings and various forms of extractable soil copper. **Agrochimica**, Pretoria, 3:23-26, 1971.
- BRAY, R.H. Requirements for successful soil tests. **Soil Sci.**, Baltimore, 66:83-89, 1948.
- BROWN, A.L.; QUICK, J.; EDDINGS, J.L. A comparison of analytical methods for soil zinc. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, Madison, 35:105-107, 1971.
- CHATTERJEE, R.K. & RATHORE, G.C. Plant available copper in black soils of Madhya Pradesh and its relationship with soil and clay mineral properties. **J. Indian Soc. Soil Sci.**, New Delhi, 22:383-385, 1974.
- DWIVEDI, K.N. & SHANKER, H. Correlation of soil tests with response of wheat to applied copper. **J. Indian Soc. Soil Sci.**, New Delhi, 25:410-413, 1977.
- EDLIN, V.M.; KARAMANOS, R.E.; HALSTEAD, E.H. Evaluation of soil extractants for determining Zn and Cu deficiencies in Saskatchewan soils. **Commun. in Soil Sci. Plant Anal.**, New York, 14:1167-1179, 1983.
- FISKELL, J.G.A. Copper. In: BLACK, C.A.; EVANS, D.D.; WHITE, J.L.; ENSMINER, L.E.; CLARCK, F.E., ed. **Methods of soil analysis**. Part. 2: **Chemical and microbiological properties**. Madison, Am. Soc. Agron., 1965. p.1078-1089. (Agronomy, 9)
- GREWALL, J.S.; LAL, C.; RANDHAWA, N.S. Evaluation of different methods for the deter-

- mination of available copper in soils of Ludhiana. **Indian J. agric. Sci.**, New Delhi, **39**:877-885, 1969.
- HAQ, A.U. & MILLER, M.H. Prediction of available soil Zn, Cu and Mn using chemical extractants. **Agron. J.**, Madison, **64**:779-782, 1972.
- KAMASHO, J.A. & SINGH, B.R. Available copper and zinc status of some Tanzanian volcanic ash soils: a case study. **Pedologic**, **32**:209-224, 1982.
- LINDSAY, W.L. & NORVELL, W.A. Development of DTPA micronutrient soil test. **Agron. Abst.**, p.84, 1969.
- LINDSAY, W.L. & NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Madison, **42**:421-428, 1978.
- LOMBIM, G. Evaluation of the micronutrient fertility of Nigeria's semiarid savanna soils: 1. Copper and manganese. **Soil Sci.**, Baltimore, **135**:377-384, 1983.
- MISHRA, P.C.; MISHRA, M.K.; MISRA, S.G. Note on the evaluation of methods for estimating available copper in soils. **Indian J. agric. Sci.**, New Delhi, **43**:609-610, 1973.
- PONNAMPERUMA, F.N.; CAYTON, M.T.; LANTIN, R.S. Dilute hydrochloric acid as an extractant for available zinc, copper, and boron in rice soils. **Plant Soil**, Dordrecht, **61**:297-310, 1981.
- RAIJ, B. van & QUAGGIO, J.A. **Métodos de análise de solo para fins de fertilidade**. Campinas, Instituto Agronômico, 1983. 39p. (Boletim técnico, 81).
- RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M.E.; LOPES, A.S.; BATALIA, O.C. **Análise química do solo para fins de fertilidade**. Campinas, Fundação Cargill, 1987. 170p.
- SILLANPÄÄ, M. **Micronutrients and the nutrient status of soils: A global study**. Roma, FAO, 1982. 444p. (FAO Soils Bulletin, 48).
- SILLANPÄÄ, M. Problems involved in estimating the micronutrient status of soils. In: SOIL and plant testing and analysis. Roma, FAO, 1980 p.149-151 (FAO Soil Bulletin, 38/1).
- STEWART, J.A. & BERGER, K.C. Estimation of available soil zinc using magnesium chloride as extractant. **Soil Sci.**, Baltimore, **100**:244-250, 1965.
- TIWARI, R.C. & KUMAR, B.M. A suitable extractant for assessing plant-available copper in different soils (peat, red and alluvial). **Plant Soil**, Dordrecht, **68**:131-134, 1982.
- TRIERWEILER, J.F. & LINDSAY, W.L. EDTA-ammonium carbonate soil test for zinc. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, Madison, **33**:49-54, 1969.
- VIETS JUNIOR, F.G. & LINDSAY, W.L. Testing soils for zinc, copper, manganese, and iron. In: WALSH, L.M. & BEATON, J.D., ed. **Soil testing and plant analysis**. Madison, Soil Science Society of America, 1973. p.153-172.
- VIJAY, K.B.; BHATNAGAR, R.K.; SETH, S.P. Evaluation of different methods of measuring available copper in soils of Jhalawar District (Rajasthan). **J. Indian Soc. Soil Sci.**, New Delhi, **21**:41-45, 1973.
- WAUGH, D.C. & FITTS, J.W. **Estudos para interpretação de análise de solo, de laboratório e em vasos**. Raleigh, International Soil Testing, 1966. 33p. (Boletim técnico, 3).