

GEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS MENORES NOS SOLOS DE PERNAMBUCO.

III. COBRE NA ZONA LITORAL—MATA¹

ARÃO HOROWITZ² e HUMBERTO DA SILVEIRA DANTAS³

SINOPSE.— Onze perfis de solos típicos da zona Litoral—Mata do Estado de Pernambuco foram escolhidos como representativos dessa região. Esses solos são os mais importantes do Estado sob o ponto de vista agrícola. Neles se determinou, por espectrofotometria de absorção atômica, o cobre total e o solúvel em diversos extratores, julgados os mais adequados dentre os descritos na literatura para fornecer dados suficientes ao esclarecimento da geoquímica do cobre e sua disponibilidade para as plantas, fator esse importante para as plantações e pastagens, do qual depende também em parte a saúde dos rebanhos.

A quantidade de cobre total encontrada para alguns desses solos é surpreendentemente elevada, quando se considera tratar-se, na maioria dos casos, de solos derivados de rochas ácidas. Os solos estudados são bastante normais no que se refere ao teor de cobre, que se situa entre 79,4 e 2,2 ppm no horizonte superficial. Os dados disponíveis suportam fortemente a sugestão de que esse metal se encontra sob forma moderadamente estável, fazendo parte da estrutura dos minerais ferromagnesianos (notadamente biotita e hornblenda) podendo ainda se encontrar, mormente nos solos mais ricos, incorporado às concreções ferruginosas e manganosas, principalmente às últimas.

O cobre apresenta nesses solos tendência a concentrar-se no horizonte superficial, onde se encontra provavelmente retido na matéria orgânica e na argila. Existe também tendência de certo modo oposta à primeira, de concentração nos horizontes de iluviação.

A fim de se prever uma possível deficiência de cobre nos solos em questão, determinou-se também o cobre solúvel em HCl 0,1 M, no ácido acético 0,5 M e em solução 0,05 M de EDTA. Verificou-se uma concordância razoável entre os métodos de previsão. Entretanto, o último extratante foi considerado como o mais indicado para dar uma idéia do teor disponível para as plantas, embora os dados até agora obtidos não sejam suficientes para uma afirmativa segura. Trabalhos em casa de vegetação serão certamente iniciados no futuro para confirmar essa sugestão.

Apenas quatro tipos de solo, correspondentes aos municípios de Nazaré da Mata, Paudalho, Moreno e Ribeirão, mostram um teor de cobre solúvel em EDTA 0,05 M abaixo do nível mínimo para um solo ser considerado deficiente (aproximadamente 0,6 ppm), justificando-se assim a sua inclusão entre os solos nos quais se esperam sintomas de deficiência nas plantações ou pastagens e também nos animais que delas dependam exclusivamente. Dos solos restantes, quatro parecem contar com suprimento adequado de cobre; correspondem aos municípios de Timbaúba, Aliança, Cabo e Barreiros, enquanto que os três outros solos, quando submetidos a uma cultura intensiva, é provável que venham, dentro de relativamente pouco tempo, a apresentar sinais de deficiência. Esses solos formam a maior parte dos municípios de Goiana, Água Preta e Quipapá.

INTRODUÇÃO

Dos elementos menores do solo, o cobre talvez seja um dos mais interessantes, pela sua importância tanto para os vegetais quanto para os animais. De fato, uma deficiência de cobre não só é prejudicial às pastagens e às culturas, principalmente de cereais, como também é no-

civa para as árvores frutíferas nas quais provoca clorose e morte, como, por exemplo, em *citrus*. A doença mais conhecida associada à deficiência de cobre no solo é a chamada "doença de recuperação" ou "praga branca", que inibe o amadurecimento dos grãos, especialmente nos cereais. Essa doença é conhecida sob vários nomes em diferentes países e aparece quando o conteúdo de cobre no solo é menor do que 10 ppm (Vinogradov 1959).

O papel primário proeminente desempenhado pelo cobre no metabolismo das plantas e dos animais é atualmente bastante claro, existindo ainda muitas evidências de que esse elemento exerce também influência secundária nos processos biológicos, embora presentemente não se tenha ainda uma explicação satisfatória para alguns dos mecanismos fisiológicos envolvidos (Frieden 1968). Numerosos trabalhos sugerem que plantações que respondem moderadamente em vigor e produtividade à aplicação de cobre no solo podem não exibir em certos casos

¹ Aceito para publicação em 29 jun. 1972.

Trabalho realizado no Setor de Solos do Instituto de Pesquisa Agropecuária do Nordeste (IPEANE) com auxílio financeiro do Conselho Nacional de Pesquisas (CNPq) e apresentado no XIII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Vitória, Espírito Santo, julho 1971.

² Pesquisador em Química do IPEANE, Caixa Postal 205, Recife, Pernambuco, Professor de Geoquímica da Universidade Federal de Pernambuco e Pesquisador Conferencista, bolsista, do CNPq.

³ Pesquisador em Química do IPEANE, Professor de Química Geral da Escola Técnica Federal de Pernambuco, e Pesquisador bolsista, do CNPq.

sintomas marcantes de doença, a não ser uma diminuição do vigor normal. Frequentemente, os sintomas patológicos na planta não aparecem quando a quantidade de cobre é superior a 4 ppm. No entanto, os sintomas de carência nos animais que consomem determinada planta parecem surgir quando o nível de cobre na matéria seca desce abaixo de 8 ppm (Voisin 1966). Verifica-se, portanto, que um baixo conteúdo de cobre pode não afetar o rendimento de certas plantas, embora resulte danoso para os animais.

Pesquisas sobre deficiência de cobre nas plantas forrageiras e as doenças que afetam os animais submetidos a uma dieta de tais plantas são mais numerosas do que para qualquer outro micronutriente. Esses trabalhos estabeleceram claramente a importância de cobre na nutrição animal, notadamente nos ruminantes. É atualmente conhecido que animais que sofrem deficiência de cobre têm insuficiência de hemoglobina no sangue. Apesar de não fazer parte da molécula da hemoglobina, o cobre exerce aparentemente função essencial na sua formação. Além da anemia, os animais com deficiência de cobre exibem sintomas de atraso do crescimento, despigmentação e engrossamento do pelo, malagro na engorda, fraca reprodução, diarreia, anormalidade na formação dos ossos, desordens nervosas e fraqueza geral. Naturalmente todas essas perturbações não são necessariamente desenvolvidas no gado ou nas ovelhas que se alimentam de pastagens com baixo teor de cobre. Entretanto, trabalhos de toda a parte do mundo sugerem que, no mínimo, alguns desses sintomas são associados com deficiência de cobre nesses animais. Como regra geral, animais que se alimentam de pastagem que contenha 5 ou mais ppm de cobre não sofrem de deficiência desse elemento. Graves doenças podem surgir quando a pastagem possui de 1 a 3 ppm de cobre (Reuther & Labanauskas 1966): aparentemente existe uma interdependência entre o cobre e o molibdênio na nutrição animal. O "teart", doença do gado associada ao molibdênio, pode ser efetivamente tratado com doses de cobre dadas diretamente ao animal. Ovelhas submetidas a uma dieta de pastagens com conteúdo normal de cobre, mas pobres em molibdênio (menos de 0,1 ppm), acumulam o cobre no fígado, do que resulta muitas vezes um envenenamento crônico e morte (Dick 1956). Existe também a possibilidade do aparecimento de muitos sintomas clínicos de deficiência de cobre, quando a pastagem ou a forragem, mesmo com um conteúdo de cobre normal, contém alto teor de molibdênio.

De acordo com Goldschmidt (1958), a quantidade de cobre disponível nos solos virgens é de apenas 1 a 10 ppm e raramente excede 20 ppm, sob condições úmidas. Em regiões muito áridas, têm sido encontrado teores de até 50 ppm. A maioria dos autores dão 20 ppm de cobre como sendo o conteúdo normal do solo. Swaine (1955) situa o conteúdo de cobre total para a maioria dos solos na faixa de 2 a 100 ppm. Knott (1933) conduziu experimentos que mostraram que solos contendo 31 ppm de cobre total produziram cebolas bem coloridas e que naqueles com menos de 12 ppm de cobre os bulbos apresentavam-se fracamente corados. Bould *et al.* (1953) mostraram que macieiras e pereiras não apresentavam sintomas de deficiência, em solos cujo conteúdo de cobre, determinado pelo *Aspergillus niger*, fosse superior a 2 ppm. Segundo Stenberg e Ekman (1948), solos minerais que contenham de 8 a 10 ppm de cobre total são capazes de produzir forragem com um conteúdo normal de cobre, enquanto que para os solos orgânicos esse limite se situa entre 20 e 25 ppm de cobre total. Mitchell

(1965), em uma análise crítica de todos os dados disponíveis, afirma que o nível de deficiência para os cereais se situa em cerca de 0,6 ppm de cobre extratável pelo EDTA 0,05 M e que esse extrator parece ser o mais satisfatório de todos que têm sido propostos. O EDTA 0,05 M é capaz de complexar de 0,1 a 10 ppm de cobre em solos considerados normais.

Uma deficiência de cobre pode ser induzida nos solos pela adubação continuada exclusivamente com elementos maiores. Atualmente é um fato muito conhecido que tanto os adubos fosfatados quanto os nitrogenados, principalmente os últimos, podem fazer desaparecer o cobre disponível dos solos. Esse efeito se faz sentir rapidamente nos solos pobres em cobre assimilável, e lentamente nos solos ricos. No entanto, essa ação é cumulativa. E mesmo em solos ricos, depois de vários anos, poderá provocar conseqüências desastrosas para as plantações e para os animais que se nutrem delas. Uma carência mesmo moderada de cobre pode influir também sobre qualidades biológicas intermediárias que afetam o caráter comercial de certos produtos agrícolas, a boa conservação e a resistência a condições atmosféricas adversas.

Devido aos fortes efeitos fisiológicos causados pelos compostos solúveis de cobre, o excesso desse elemento no solo é de todos os modos prejudicial. O cobre, no entanto, raramente se encontra em excesso no solo sob condições naturais; exceto nas proximidades de afloramentos oxidados de depósitos de cobre. Muito mais frequentemente, o conteúdo de cobre nos solos tem sido aumentado pela atividade humana. Muitos trabalhos têm demonstrado que aplicações de cobre no solo têm forte efeito residual e que esse metal, adicionado ao solo como fertilizante ou resíduo de fungicidas, se fixa em alguns poucos centímetros superficiais e não é facilmente lixiviado, salvo se o solo for muito ácido ou profundamente cultivado. Aparentemente, o cobre pode formar quelatos com as lignoproteínas e outros compostos húmicos, e em menor escala, pode ligar-se fortemente aos minerais de argila. Assim, esse efeito pode persistir por muitos anos. Isso demonstra o perigo potencial de uma indiscriminada adubação com microelementos, sem que a devida atenção seja dada ao teor já existente nos solos. Exemplos do efeito cumulativo do cobre residual de fungicidas, ou do adicionado pela fertilização com sulfato de cobre, até atingir níveis tóxicos, não são incomuns. Casos de toxidez originados dessa maneira, e associados com um conteúdo total de cobre de 150 a 250 ppm no horizonte superficial de solos relativamente ácidos, têm sido descritos nos E.U.A. (Flórida) e na França.

Numerosos trabalhos têm demonstrado que existem certas plantas que podem concentrar o cobre em quantidades apreciáveis. As leguminosas, por exemplo, são ricas desse metal. Plantas indicadoras de cobre, regional ou localmente restritas a solos com elevado teor de cobre, são conhecidas em muitos países e são extremamente úteis na localização de minérios de cobre. Outras plantas que exibem modificações fisiológicas causadas por elevado teor desse metal, também podem ser utilizadas na sua prospecção. Malyuga (1964) dá a *Viscaria alpina* como indicadora universal para o cobre na Noruega e a *Gypsophila patrinii*, *Polycarpha spirostylis*, *Elscholtzia haichowenses* e *Mercaya latifolia*, como indicadoras locais na URSS, Austrália, China e Montana, respectivamente. Segundo o mesmo autor, as pétalas da *Papaver commutatum* F. e M exibem faixas negras, quando crescem em áreas com excesso de cobre. Evidentemente, seriam de grande interesse investigações semelhantes em nosso país, para o

conhecimento das plantas indicadoras de mineralização de cobre, a fim de auxiliar na prospecção de jazidas desse metal.

Resulta, portanto, aparente que o estudo do cobre no solo merece destaque especial, a fim de aquilatar a sua disponibilidade e evitar futuros efeitos indesejáveis, decorrentes de sua deficiência ou da possibilidade de aumentar o seu conteúdo acima dos níveis toleráveis pela adição empírica de compostos solúveis desse metal. A aplicação de demasiado cobre, demasiado arsenato e demasiado zinco são erros do passado que devem ser evitados no futuro (Brown 1969). Tendo em vista esses fatos, e considerando os poucos trabalhos de avaliação do cobre nos solos, publicados em nosso país, esperam os autores que o presente estudo possa contribuir com dados úteis para o esclarecimento dos problemas relacionados com os elementos menores do solo.

O COBRE NOS SOLOS

O conteúdo de cobre nos solos depende em grande parte da natureza da rocha original. Vinogradov (1959) afirma que nenhum processo de formação foi capaz de mudar o conteúdo médio de cobre nos solos e subsolos da planície russa. Esses processos introduziram apenas mudanças menores. A geoquímica do cobre é bem conhecida e é caracterizada pelo caráter predominantemente calcófilo do elemento. A afinidade do cobre para o enxofre é tão grande que alguns autores chegam a pôr em dúvida a existência do cobre em estado verdadeiramente iônico, que possa entrar na estrutura dos silicatos comuns das rochas magmáticas, tais como, olivina, piroxênios, anfíbólios e biotita (Goldschmidt 1958). Os minerais mais importantes do cobre são os sulfetos e sulfossais e parece evidente que a maior parte do cobre existente na litosfera superior está contida, com grande margem de diferença, nesses minerais. Entretanto é possível que o cobre possa substituir o ferro em pequenas quantidades nas estruturas minerais, quando a reserva de enxofre, devido a uma cristalização ou oxidação precedente, for insuficiente para combinar-se completamente com o elemento. A substituição pode ocorrer devido à semelhança dos raios iônicos, e é provável que se verifique, por exemplo, nas argilas (Rankma & Sahama 1954). Evidentemente, a existência do cobre nos silicatos e nos óxidos não tem importância geoquímica, ao passo que a formação de sulfetos é o aspecto mais característico deste elemento. A quantidade de cobre e de sílica são inversamente proporcionais, encontrando-se o cobre nas rochas ígneas normais inalteradas, pertencentes ao estágio principal da cristalização magmática, principalmente, ou quase por completo, na forma de calcopirita. Os sulfetos de cobre e ferro cristalizam sempre por último, preenchendo os interstícios deixados pelos outros minerais.

Segundo Hawkes e Webb (1962), o conteúdo médio de cobre nas rochas ígneas é de 70 ppm, sendo de 80 ppm nas rochas ultramáficas, 140, nas máficas e 30 ppm nas félsicas. Esses dados demonstram que o cobre tende a se concentrar nas rochas máficas, que contêm umas cinco vezes mais do que as félsicas. Durante a meteorização, o cobre se dissolve em forma iônica, depositando-se posteriormente em grande proporção, em forma de sulfeto. Uma parte é retida pela matéria orgânica, provavelmente na forma de quelatos, e/ou adsorvida pelos sedimentos de hidrolisados. Uma última parte se incorpora aos oxidados, como por exemplo a limonita, MnO_2 , etc. Portanto, a quantidade de cobre nos solos é

geralmente inferior à da rocha original, devido às perdas decorrentes da intemperização dos sulfetos e lixiviação. Entre as rochas sedimentares, os calcários contêm de 5 a 20 ppm de cobre; os arenitos, 10 a 40 e os folhelhos, 30 a 150. Os folhelhos negros podem conter de 20 a 300 ppm do metal (Hawkes & Webb 1962).

Verifica-se, por conseguinte, que o cobre, tal como os outros metais pesados, encontra-se no solo na forma de sais solúveis, íons permutáveis, ligado a compostos orgânicos, e na rede cristalina dos aluminossilicatos e outros minerais. Em especial, o cobre é fortemente ligado nas argilas do tipo da montmorilonita. O cobre tem alta mobilidade a um pH abaixo de 5,5 aproximadamente, e baixa, a um pH neutro ou alcalino. Sua mobilidade no solo é limitada primariamente pelo pH, e em menor extensão, por co-precipitação com a limonita e sorção pela matéria orgânica e pelos minerais da argila. É de se esperar, portanto, que nos solos ácidos, especialmente nos mais arenosos, o conteúdo de cobre solúvel seja particularmente baixo, porque nessas condições esse metal é facilmente solúvel e se perde por lixiviação. A um pH superior a cerca de 5,5, o cobre é fixado ao solo sob a forma de hidróxido, de sais neutros de cobre bivalente, e possivelmente também monovalente, com o PO_4^{3-} , S^{2-} , CO_3^{2-} etc., perdendo a sua mobilidade. São também muito conhecidos os complexos de cobre com NH_4 , aminas, etc. Dessa maneira, a adição de adubos fosfatados e nitrogenados pode fazer desaparecer o cobre disponível dos solos. Como se verá dos dados abaixo, apenas uns poucos por cento do cobre total contido no solo é extraído por soluções fracamente ácidas, embora essas soluções extraiam também o cobre adsorvido no complexo do solo. A quantidade de cobre permutável na forma de Cu^{2+} ou Cu^+ depende evidentemente da quantidade da fração fina do solo. Quando os solos são desprovidos de adequada fração fina e contêm grande quantidade de matéria orgânica humificada, o conteúdo de cobre adsorvido é mínimo, ficando a maior parte fixada na matéria orgânica em forma não disponível para as plantas. Por isso, é nos solos ácidos, e nos que contêm muita matéria orgânica, que mais freqüentemente aparecem doenças das plantas causadas por deficiência desse metal. É fato muito conhecido que o cobre, mais do que qualquer outro metal com exceção do chumbo, forma os compostos mais estáveis com as substâncias húmicas. Resulta, portanto, evidente, que o cobre existe parcialmente em estado trocável, e parcialmente em estado indisponível para as plantas, firmemente ligado à matéria orgânica e, em certos casos, a ânions existentes no solo.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram escolhidos 11 perfis de solos típicos, considerados representativos da zona Litoral — Mata do Estado de Pernambuco. Esses perfis foram colhidos e preparados com toda a precaução exigida para trabalhos dessa natureza. A classificação desses solos, feita pela Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, do Escritório de Pesquisas e Experimentação⁴, do Ministério da Agricultura, é a seguinte:

1) Goiana (amostra n.º 6964 a 6968): Podzólico vermelho-amarelo, latossólico, textura média, fase floresta subperenifólia, relevo plano;

⁴ Atualmente Departamento Nacional de Pesquisa Agropecuária.

2) Timbaúba (amostra n.º 7042 a 7045): Bruno não cálcico, planossólico, fase floresta caducifólia, relevo ondulado e forte ondulado;

3) Aliança (amostra n.º 7062-7067): Terra roxa estruturada eutrófica, fase floresta subcaducifólia, relevo ondulado e forte ondulado;

4) Nazaré da Mata (amostra n.º 7052 a 7054): Brunizem avermelhado, fase floresta subcaducifólia, relevo ondulado;

5) Paudalho (amostra n.º 7068 a 7072): Latossolo vermelho-amarelo distrófico, textura argilosa, fase floresta subcaducifólia, relevo plano;

6) Moreno (amostra n.º 7073 a 7079): Podzólico vermelho-amarelo orto, fase floresta subperenifólia, relevo forte ondulado;

7) Cabo (amostra n.º 7080 a 7085): Podzólico vermelho-amarelo com argila de atividade alta, textura argilosa, fase floresta subperenifólia, relevo ondulado;

8) Ribeirão (amostra n.º 7098 a 7104): Latossolo vermelho-amarelo distrófico, textura argilosa, fase floresta subperenifólia, relevo ondulado e forte ondulado;

9) Agua Preta (amostra n.º 7246 a 7251): Podzólico vermelho-amarelo orto, fase floresta subperenifólia, relevo forte ondulado;

10) Quipapá (amostra n.º 7999 a 8004): Podzólico vermelho-amarelo latossólico, textura argilosa, fase floresta subperenifólia, relevo ondulado;

11) Barreiros (amostra n.º 8123 a 8125): Podzólico vermelho-amarelo latossólico, textura argilosa, fase floresta subperenifólia, relevo forte ondulado.

O cobre total dos solos acima foi determinado nas soluções obtidas por fluorização em cadinho de teflon, usando-se essencialmente o método descrito por Jackson

(1958), adaptando-se à absorção atômica segundo os dados fornecidos pela Unicam Instruments Limited (1968). O cobre solúvel foi determinado com diversos extratores, adaptando sempre os métodos respectivos à absorção atômica. Assim obteve-se o cobre solúvel em HCl 2M (Martens 1968), HCl 0,1N (Reuther & Laba-nauskas 1966), em ácido acético 0,5M, e em EDTA 0,05 M. Esses dois últimos extratores são os recomendados por Mitchell (1965).

Todas as determinações foram realizadas em aparelho de absorção atômica Perkin-Elmer 303, do Departamento de Recursos Naturais da Superintendência do Desenvolvimento do Nordeste (SUDENE). Em todas as operações se teve o cuidado de evitar contaminações possíveis, e em cada série de determinações foram analisadas duas provas em branco e dois padrões, para levar em conta o cobre porventura contido nos reagentes (negligenciável) e prevenir flutuações diárias da absorção, motivadas por variações na pressão de ar e do gás, na viscosidade das soluções etc.

RESULTADOS E CONCLUSÕES

Os dados obtidos, juntamente com os teores de argila total, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, matéria orgânica e pH, que são os fatores principais que influenciam a distribuição do cobre no perfil dos solos, se encontram no Quadro 1.

QUADRO 1. Cobre total e solúvel em solos típicos da Zona Litoral - Mata do Estado de Pernambuco

Localização e número da amostra	Horizontes	Profundidades (cm)	Argila total (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Matéria orgânica (g/100 g)	pH	Cobre (ppm)				
									Total	Sol. em HCl 2M	Sol. em HCl 0,1N	Sol. em ac. ac. 0,5M	Sol. em EDTA 0,05M
Goiana													
6964	A _p	0-3	5,20	3,00	2,82	0,20	1,00	5,3	19,6	6,3	1,4	0,5	1,2
6965	A ₂	13-34	10,60	4,42	4,61	0,20	0,66	5,1	16,3	2,1	0,4	0,5	0,3
6966	B ₁	34-56	19,50	8,59	8,87	0,30	0,66	5,1	16,3	0,9	0,4	0,5	0,2
6967	B ₂	56-93/115	25,20	10,70	10,42	0,80	0,64	5,0	14,1	0,5	0,4	0,1	<0,1
6968	B ₃	95-110	30,20	15,77	16,11	1,30	0,83	5,1	10,9	6,5	0,4	0,4	<0,1
Timbaúba													
7042	A ₁	0-20	17,20	6,63	4,56	4,80	2,95	5,9	25,0	5,8	0,8	0,3	1,0
	A ₂	20-30	—	—	—	—	—	—	38,0	11,4	0,8	0,3	1,6
7043	B ₂	30-45	58,60	22,45	14,72	19,99	1,21	5,7	72,8	20,5	2,1	<0,1	1,6
7044	B ₃	45-60	53,50	27,57	15,11	13,46	0,62	6,0	101,1	23,5	3,6	0,1	1,8
7045	C	60-70	34,50	27,28	13,27	14,13	0,50	6,4	90,2	32,6	2,2	0,1	1,1
	D	70+	—	—	—	—	—	—	71,7	27,0	1,4	0,3	0,8
Aliança													
7062	A _{3p}	0-15	31,80	14,60	11,44	3,15	2,69	5,2	41,3	7,4	0,9	0,7	1,2
7063	B ₁	15-35	44,20	19,93	16,96	5,82	1,16	4,6	34,8	7,7	1,0	0,3	1,8
7064	B ₂₁	35-80	54,60	22,80	20,29	7,89	0,72	5,0	29,4	8,6	1,0	0,8	2,1
7065	B ₂₂	80-160	52,50	25,57	21,45	8,50	0,43	5,2	34,8	4,0	0,8	0,7	0,8
7066	B ₃	160-220	42,70	25,02	20,85	9,69	0,26	5,3	31,5	2,3	0,3	0,2	0,2
7067	C	220-250	37,20	23,07	19,40	7,74	0,26	5,6	39,1	3,5	0,5	0,3	0,2
Nazaré da Mata													
7052	A _{1p}	0-20	14,80	7,27	4,65	2,23	1,55	5,5	2,2	0,7	0,1	0,4	<0,1
7053	B ₂	20-40	59,60	23,93	19,48	7,42	1,17	5,1	1,1	0,5	0,1	0,4	<0,1
7054	B ₃	40-70	53,30	26,63	17,67	7,39	0,72	5,3	6,5	0,7	0,2	0,6	<0,1
Paudalho													
7068	A _{1p}	0-12	25,80	8,81	8,22	2,75	3,62	5,5	8,7	0,7	0,1	0,2	<0,1
7069	A ₃	12-22	48,60	18,37	17,97	4,58	1,55	5,3	8,7	1,2	0,2	0,1	0,1
7070	B ₁	22-55	52,10	20,44	19,84	3,96	0,84	4,5	8,7	0,7	0,2	0,2	<0,1
7071	B ₂₁	55-120	52,00	19,89	18,64	3,64	0,55	4,3	13,0	<0,2	0,2	0,2	<0,1
7072	B ₂₂	120-170+	49,40	19,10	20,47	4,36	0,42	4,9	6,8	<0,2	0,1	0,1	0,1
Moreno													
7073	A ₁	0-20	27,70	11,68	10,68	1,43	2,60	4,2	10,9	5,6	0,4	0,3	0,2
7074	A ₃	20-35	34,60	13,84	12,85	3,13	1,66	4,7	10,9	2,1	0,4	0,5	0,2
7075	B ₁	35-65	39,90	16,19	14,52	3,55	0,95	4,8	10,9	1,9	0,2	0,1	0,1
7076	B ₂₁	65-105	52,30	21,01	19,67	5,10	0,76	4,7	17,4	1,6	0,2	0,4	0,1
7077	B ₂₂	105-165	56,80	26,27	23,94	6,97	0,69	5,2	22,8	2,6	0,2	0,2	<0,1
7078	B ₃	165-235	39,00	24,98	22,55	6,22	0,38	5,1	45,7	2,8	0,2	0,2	<0,1
7079	C	235-250+	29,60	23,30	20,98	6,02	0,36	5,0	45,7	2,8	0,2	0,3	<0,1

QUADRO 1. (Continuação)

Localização e número da amostra	Horizontes	Profundidades (cm)	Argila total (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Matéria orgânica (g/100 g)	pH	Cobre (ppm)				
									Total	Sol. em HCl 2M	Sol. em HCl 0,1N	Sol. em ac. ac. 0,5M	Sol. em EDTA 0,95M
Cabo													
7080	A _{1p}	0-15	58,90	20,83	18,57	21,97	3,72	5,0	79,4	10,2	1,0	0,8	1,6
7081	B ₂₁	15-135	80,50	28,72	26,40	21,73	1,05	5,7	60,3	6,5	0,7	0,3	1,1
7082	B ₂₂	135-215	67,80	34,98	30,01	17,03	0,55	5,0	68,5	5,6	0,5	0,4	<0,1
7083	B ₃	215-315	35,00	30,80	26,40	24,37	0,33	4,7	91,3	7,4	0,5	0,3	0,2
7084	C ₁	315-465	13,40	29,64	25,94	25,24	0,33	4,8	59,8	3,7	0,3	0,2	0,3
7085	C ₂	465-485	7,20	28,66	25,41	25,71	0,31	4,7	19,6	5,1	0,4	0,5	1,1
Ribeirão													
7098	A _{1p}	0-15	30,90	11,55	9,85	2,24	2,63	5,4	17,4	3,7	0,4	0,3	0,4
7099	B ₁	15-35	42,60	16,83	15,98	3,66	1,57	4,7	20,7	3,5	0,3	0,3	0,4
7100	B ₂₁	35-135	67,40	23,02	22,72	10,01	0,72	5,0	27,2	2,8	0,3	<0,1	0,2
7101	B ₂₂	135-195	61,80	25,67	25,91	10,18	0,57	5,3	30,4	2,6	0,1	<0,1	0,1
7102	B ₃	195-265	71,10	27,27	26,01	10,38	0,34	5,3	35,9	2,1	0,2	<0,1	0,1
7103	C	265-535	47,80	22,70	21,01	9,84	0,22	5,3	66,3	0,2	0,1	0,1	0,1
7104	D	535-735	17,90	18,60	17,05	10,41	0,09	4,9	59,8	1,4	0,2	0,1	<0,1
Água Preta													
7246	A _{1p}	0-20	22,20	12,04	9,72	1,22	1,88	5,4	14,1	7,4	1,4	0,4	1,5
7247	B ₁	20-35	36,70	18,16	15,61	2,95	1,03	4,9	8,7	2,8	0,4	0,2	0,5
7248	B ₂	35-115	56,50	31,05	26,98	6,29	0,47	5,0	4,4	<0,2	0,3	0,2	0,1
7249	B ₃	115-155	45,40	28,63	25,01	5,54	0,31	4,9	6,5	3,0	0,1	0,2	<0,1
7050	C	155-225	37,00	26,66	22,79	6,87	0,22	4,9	6,5	0,9	0,2	0,3	<0,1
7051	D	225-250	29,20	23,62	19,38	3,49	0,14	4,8	8,7	1,2	0,2	0,1	0,1
Quipará													
7999	A _p	0-20	29,00	11,53	9,90	3,16	2,81	5,8	30,4	5,8	0,7	<0,1	1,4
8000	B ₁	20-60	50,00	19,27	18,07	6,42	1,22	5,3	47,8	0,9	0,3	0,1	<0,1
8001	B ₂	60-130	41,00	20,54	18,41	6,06	0,45	4,7	43,5	1,9	0,5	<0,1	0,5
8002	B ₃₁	130-250	34,00	18,15	16,23	6,56	0,29	4,0	46,7	4,0	0,9	<0,1	1,5
8003	B ₃₂	250-370	29,00	16,99	15,72	4,76	0,28	4,4	45,7	8,4	1,3	<0,1	3,3
8004	C	370-430	9,00	10,09	9,13	1,82	0,19	4,6	31,5	0,9	0,2	<0,1	0,1
Barreiros													
8123	A _p	0-20	55,00	24,20	21,11	7,24	2,03	5,0	27,2	3,5	0,7	<0,1	0,7
8124	B ₁	20-55	65,00	29,11	14,15	9,54	1,92	4,9	34,8	0,5	0,9	0,6	1,3
8125	B ₂	55-182	53,00	24,50	13,34	9,21	0,42	4,9	40,2	4,0	0,5	0,2	0,2

Geoquímica do cobre

Pela análise dos dados do Quadro 1, verifica-se que a quantidade de cobre total encontrada em alguns dos solos estudados é surpreendentemente elevada, quando se considera tratar-se, na maioria, de solos derivados de rochas ácidas (excetuam-se os solos do Cabo que se originam de rochas básicas). Os autores esperavam encontrar um conteúdo bem menor de cobre nos solos envolvidos (Horowitz & Dantas 1966). A quantidade de cobre total no horizonte superficial dos solos estudados varia de 79,4 a 2,2 ppm, sendo que a maioria contém um teor de cobre superior a 10 ppm. Os solos estudados são, portanto, bastante normais no que se refere ao conteúdo de cobre, uma vez que a maioria dos autores considera como normal o conteúdo de cobre de 2-100 ppm (Hawkes & Webb 1962). Apenas dois perfis de solos, correspondentes a um Latossolo vermelho-amarelo de Paudalho (amostra n.º 7068 a 7062) e um Brunizem avermelhado de Nazaré da Mata (amostra n.º 7052 a 7054), contém cobre em teor considerado muito baixo (8,7 e 2,2 ppm respectivamente). O perfil dos solos da unidade Moreno, um Podzólico vermelho-amarelo, se situa no limite de deficiência de cobre (10 ppm).

Nota-se uma clara tendência do cobre para se concentrar no horizonte superficial, onde se encontra provavelmente retido na matéria orgânica e na argila; mas essa tendência é algo mascarada pela tendência, de certo modo oposta, de concentração nos horizontes de iluviação, a qual muitas vezes supera a primeira, principalmente quando se trata de solos cujo horizonte A

é mais arenoso. Não se nota aparentemente qualquer correlação entre o conteúdo total de cobre e o pH desses solos, que varia de 4,2 a 5,9. O cobre, portanto, deve ter alta mobilidade nos solos estudados.

Teakle e Turton (1943) mostraram que solos derivados da intemperização de minerais relativamente básicos, tais como, hornblenda, dolerita, e alguns tipos de gnaisses graníticos, são normais ou ricos em cobre e contêm de 7,5 a 15 ppm de cobre ou mais. A maioria dos solos estudados provém da intemperização de rochas ácidas (gnaisses graníticos), com exceção dos solos do Cabo (amostra n.º 7060 a 7085) cujo material é proveniente da decomposição de andesinabasilto e traquito. Esses últimos solos, como seria de se esperar, são os que contêm a maior quantidade de cobre.

Quanto aos solos restantes, o conteúdo de cobre dos mesmos, considerada a rocha original, é relativamente elevado. Os dados do Quadro 1 parecem favorecer o ponto de vista de alguns autores modernos, que consideram que o cobre nas rochas pode encontrar-se nos minerais ferromagnesianos sob forma moderadamente estável, além do que, em muito maior quantidade, existe combinado na calcopirita em forma instável (Hawkes & Webb 1962). O HCl 2M foi capaz de retirar de 10 a 50% do cobre total, que no entanto talvez não esteja em forma disponível para as plantas. Esse teor parece ser o correspondente ao cobre retido pela argila e pela matéria orgânica, enquanto o restante aparentemente se encontra preso na estrutura dos silicatos. Assim, os resultados relativos do cobre extraído pelo HCl 2M se correlacionam algo melhor com os teores de argila, do

que o cobre total, se se exclui o horizonte A, onde o cobre está evidentemente retido em maior quantidade pela matéria orgânica do solo (Fig. 1 e 2). O HCl 0,1N extrai uma quantidade de cobre muito semelhante à extraída pelo EDTA 0,05M, embora os dados sejam algo menos consistentes. Esse extrator é capaz de retirar cerca de 10% do cobre solubilizado pelo HCl 2M, ou cerca de 1 a 2% do cobre total apenas. Quanto ao ácido

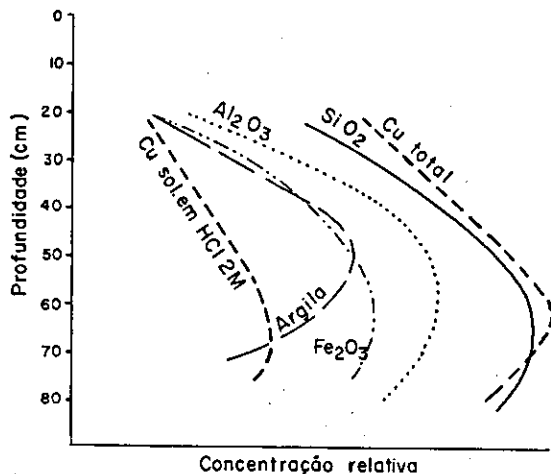


Fig. 1. Distribuição do cobre total e solúvel em HCl 2M, no perfil de Timbaúba, amostra n.º 7042-7045, em relação à argila, SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 .

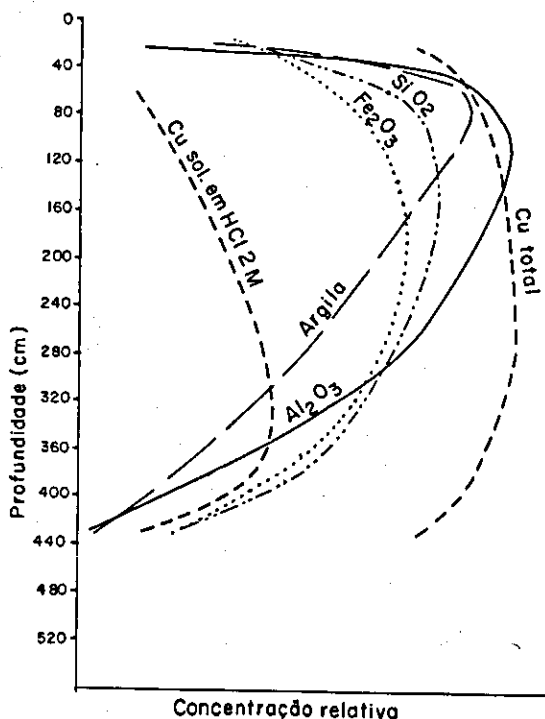


Fig. 2. Distribuição do cobre total e solúvel em HCl 2M, no perfil de Quipapá, amostra n.º 7999-8004, em relação à argila, SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 .

acético 0,5M, os resultados obtidos foram considerados inconsistentes. O malogro desses extratantes ácidos tem sido atribuído ao fato de que o cobre ligado a compostos orgânicos exerce influência marcante na sua disponibilidade para as plantas.

Os dados disponíveis (Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, 1971) sugerem em primeira aproximação que, dos solos estudados, os que contêm baixo teor de cobre têm composição mineralógica pobre em biotita e hornblenda, ao passo que os solos cujo teor de cobre é normal ou acima são relativamente ricos nesses minerais, apresentando ainda, geralmente, concreções ferruginosas e manganosas. Esses resultados, embora insuficientes para permitir uma resposta definitiva, parecem mostrar que o cobre nos solos em questão provém dos minerais ferromagnesianos citados, podendo ainda se encontrar, mormente nos mais ricos, incorporado às concreções ferruginosas e manganosas, principalmente às últimas. De fato, Horowitz e Dantas (1966) dão um conteúdo de manganês solúvel em ácido sulfúrico para esses solos que concorda geralmente com os teores de cobre total, no sentido de que os solos que possuem proporção relativamente elevada de manganês têm também um teor de cobre relativamente alto, enquanto que os solos que possuem uma quantidade de manganês solúvel em ácido sulfúrico de média a baixa têm um teor de cobre guardando a mesma proporção. Já com o Fe_2O_3 essa relação, embora exista, não é tão estreita.

Cobre disponível

Se o limite de aproximadamente 10 ppm de cobre total dado por alguns dos autores acima citados for considerado válido para se prever o desenvolvimento de deficiência nos vegetais, apenas três dos solos estudados podem ser classificados como deficientes. São eles os solos típicos correspondentes a Nazaré da Mata, Paudalho e Moreno. Caso se aceite como solução extratora mais satisfatória o EDTA 0,05M, e o nível de deficiência se situando aproximadamente a 0,6 ppm de cobre, apenas um tipo a mais de solo, além dos anteriores, o correspondente a Ribeirão, fica acrescentado à lista. Esse fato é significativo e mostra uma concordância razoável entre os métodos de previsão. Na opinião dos autores, o método que utiliza uma solução de EDTA 0,05M como extratora dá resultados aparentemente mais consistentes, e é também de mais fácil utilização, constituindo talvez um melhor meio de prever a deficiência de cobre no solo. Trabalhos futuros em casa de vegetação e no campo poderão confirmar essa sugestão. Na Fig. 3 estão dadas as regiões em que se espera encontrar deficiência de cobre nos solos. É necessário ter em mente, no entanto, que, dentre os solos estudados, apenas quatro parecem conter um suprimento adequado de cobre. São eles os solos que compreendem a maior parte dos municípios de Timbaúba, Aliança, Cabo e Barreiros, nos quais o cobre se encontra em quantidade suficiente, mesmo a uma profundidade razoável. É provável que os outros solos, quando submetidos a uma cultura intensiva, adubada apenas com elementos maiores, venham a se apresentar dentro de pouco tempo como deficientes em cobre. Esses solos estão igualmente representados na Fig. 3. Nenhum dos solos estudados apresenta de longe teores de cobre elevados a ponto de poder representar perigo de toxidez.

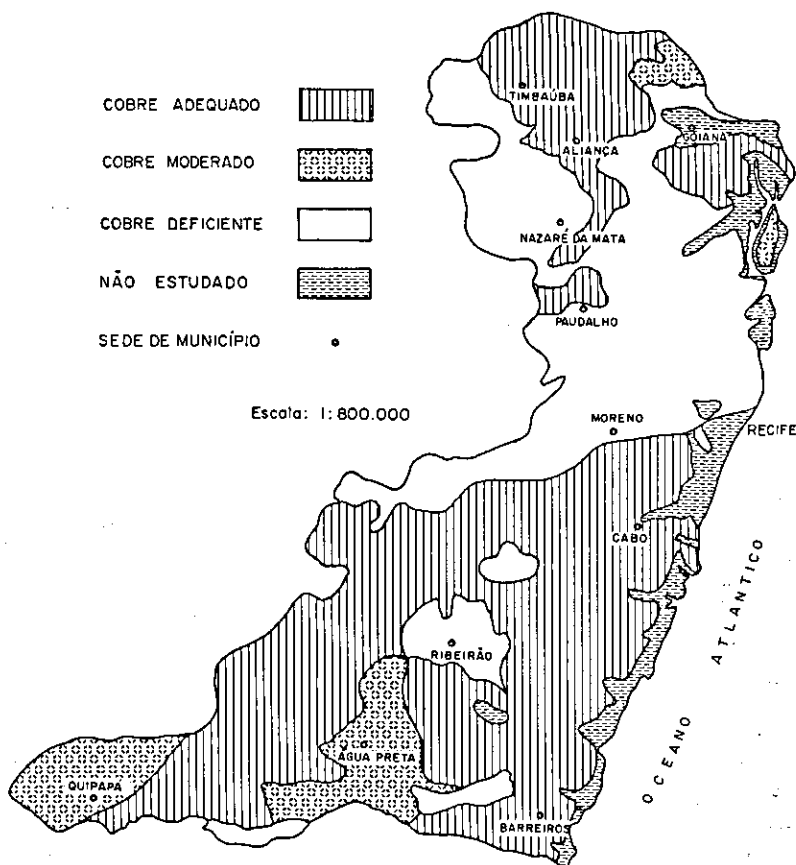


FIG. 3. Representação aproximada de áreas da Zona Litoral-Mata de Pernambuco com relação ao suprimento de cobre assimilável pelas plantas.

Embora não se disponha de dados para prever que solos deficientes em cobre produzam necessariamente pastagens também deficientes, e embora em alguns casos não se tenha encontrado correlação entre o conteúdo de cobre nos solos e o existente nas pastagens (Chodan 1962), parece plausível que se possa esperar pastagens também deficientes nesse elemento, nos quatro tipos de solo acima citados e que aparecem na Fig. 3 como deficientes. Seria de todo interesse que fossem levados a efeito trabalhos no sentido de determinar o conteúdo de cobre das pastagens que medram nestes solos, e estudos nesse sentido deverão certamente, no futuro, ser realizados neste Laboratório.

AGRADECIMENTOS

Os autores estendem os seus agradecimentos à SUDENE, na pessoa do Dr. Álvaro Figueirêdo Mendonça Maia, por ter permitido o uso do seu espectrofotômetro de absorção atômica; aos laboratoristas Moacir Marinho e José Soares de Lima; à Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, na pessoa do Dr. Clotário Olivier da Silveira; e à secretária Glaura de Souto Lima, pelo trabalho de datilografia.

REFERÊNCIAS

- Bould, C., Nicholas, D.J.D. & Tolhurst, J. 1953. Copper and zinc deficiencies in soil and fruit trees in Britain. *Soil and Fertilizers* 17:70.
- Brown, J.C. 1969. Metal chelaton in soils - A symposium. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 33:59-61.
- Chodan, J. 1962. The manganese, copper and cobalt content in soil and hay on the basis of investigations carried out on low peatlands of Warmia Mazury lakes region. *Roczniki nauk Rolniczych* 75. (Resumo em inglês)
- Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, Escritório de Pesquisas e Experimentação, Ministério da Agricultura 1971. Comunicação pessoal do Dr. Clotário Olivier da Silveira.
- Dick, A.T. 1956. Molybdenum in animal nutrition. *Soil Sci.* 81: 229-236.
- Frieden, E. 1968. The biochemistry of copper. *Sci. Amer.* 218: 103-114.
- Goldschmidt, V.M. 1958. *Geochemistry*. Clarendon Press, Oxford.
- Hawkes, H.E. & Webb, J.S. 1962. *Geochemistry in mineral exploration*. Harper & Row, Publ., New York.
- Horowitz, A. & Dantas, H.S. 1966. Geoquímica dos elementos menores nos solos de Pernambuco. I. Manganês na Zona da Mata e no Sertão. *Pesq. agropec. bras.* 1:383-390.
- Jackson, M.L. 1958. *Soil chemical analysis*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.
- Knott, J.E. 1933. The effect of certain mineral elements on the color and thickness of onion scales, New York (Cornell) *Agr. Expt. Sta. Bull.* 552. (Citado por Reuther & Labanauskas 1966)

- Malyuga, D.P. 1964. Biogeochemical methods of prospecting. Consultant Bureau, New York.
- Martens, D.C. 1968. Plant availability of extractable boron, copper and zinc as related to selected soil properties. *Soil Sci.* 106:23-28.
- Mitchell, R.L. 1965. Trace elements, p. 320-368. In Bear, F.E. (ed.), *Chemistry of the soil*. Reinhold Publ. Co., New York.
- Randhawa, N.S. & Kanwar J.S. 1964. Zinc, copper and cobalt status of Punjab soils. *Soil Sci.* 98:403-407.
- Rankama, K. & Sahama, T.G. 1954. *Geoquímica*. Aguilar, S.A. de Ediciones, Madrid.
- Reuther, W. & Labanauskas, C.L. 1966. Copper, p. 157-179. In Chapman, H.D. (ed.), *Diagnosis criteria for plants and soils*. Div. Agric. Sciences, Univ. California.
- Stenberg, M. & Ekman, P. 1948. Swedish studies on microelements: copper. *Soil and Fertilizers* 12:110.
- Swaine D.J. 1955. The trace-elements content of soils. *Commonw. Bur. Soil Sci. Tech. Comm. No. 48*. Herald Printing Works, Coney St., York (England). (Citado por Reuther & Labanauskas 1966)
- Teakle, L.J.H. & Turton, A.G. 1943. Copper, manganese, and zinc content of Subterranean Clover and oats in W. Australia. *J. Dep. Agr. W. Australia* 18:71-85. (Citado por Randhawa & Kanwar 1964)
- Unicam Instruments Ltd. 1968. Atomic absorption method Zn 6, ficha de análise.
- Vinogradov, A.P. 1959. *The geochemistry of rare and dispersed elements in soils*. Consultant Bureau, New York.
- Voisin, A. 1966. *Leyes científicas en la aplicación de los abonos*. Tecno S.S., Madrid.

ABSTRACT.- Horowitz, A.; Dantas, H.da S. [*The geochemistry of minor elements in Pernambuco soils. III. Copper in the Zona Litoral-Mata*]. *Geoquímica dos elementos menores nos solos de Pernambuco. III. Cobre na Zona Litoral-Mata. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Série Agronomia* (1973) 8, 169-176 [Pt, en] IPEANE, Caixa Postal 205, Recife, PE, Brazil.

Eleven typical soil profiles of the region known as the "Zona Litoral-Mata" in the State of Pernambuco were studied. These profiles represent the major soil types of the coastal region, the state most important agricultural area. The total and soluble copper content in these soils was determined by atomic absorption spectrometry. The extractants used for determining soluble copper were selected from those reported in the literature and are considered to be the most suitable for making plausible deductions as to the geochemistry and availability of this element.

The total copper content in some of these soils is surprisingly high, considering that most of these soils are reported to be derived from acidic rocks. In general, the soils studied were found to be quite normal in total copper content, ranging from 2.2 ppm to 79.4 ppm in the surface horizon. The data available strongly suggests that this metal is present in a moderately stable form in the lattice of the ferromagnesian minerals (mostly biotite and hornblende). In richer soils it is also absorbed by iron and manganese concretions, principally by the last.

In these soils copper shows a tendency to concentrate in the surface horizon, where it appears to be bound to the soil organic matter and to the clay minerals. There is also certain tendency for the copper to accumulate in the illuvial horizon.

In order to tentatively predict the copper deficient soils, the element was determined by extraction with 0.1M HCl, and 0.5M acetic acid and 0.05M EDTA. The results obtained by all methods, including total copper, agree reasonably well. Nevertheless, the last extractant was considered the most satisfactory, although the available data is not sufficient to support a final conclusion. Greenhouse experiments are being planned to provide more pertinent data.

Only four soils types from Nazaré da Mata, Paudalho, Moreno and Ribeirão counties have a 0.05M EDTA extractable copper content below the level considered to be deficient (about 0.6 ppm) for pastures and crops growing in these soils. Perhaps it is justifiable to expect symptoms of copper deficiency on crop and pastures from these soils. This also holds true for animals fed only on crops grown on these soils.

As for the remaining soils, four seem to contain an adequate supply of copper; they are from Timbaúba, Aliança, Cabo and Barreiro counties. The last three soils from Goiana, Água Preta and Quipapá counties will probably show copper deficiency within a comparatively short time when submitted to intensive culture.