

COBALTO E COMPLEXO SORTIVO NOS SOLOS DA UNIDADE UTINGA¹

HUMBERTO DA SILVEIRA DANTAS²

Sinopse

Solos representativos da unidade Utinga, situadas nas proximidades do litoral de Pernambuco e Alagoas, foram coletados e analisados por espectrofotometria, fotometria de chama e por outros processos analíticos.

Admitindo-se a classificação de Walsh *et al.* (1956) os solos da unidade Utinga são deficientes em cobalto total (menor que 2,5 ppm, extrato fluorídrico), sendo ainda deficientes em Co solúvel (menor que 0,1 ppm, extrato $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1N e CH_3COOH 0,5N).

Dos cations permutáveis K^+ , Na^+ Ca^{2+} e Mg^{2+} , nenhum obteve destaque, embora houvesse predomínio do cálcio sobre os demais (Dantas 1967).

Como não há toxidez de manganês (Dantas 1971), as atenções devem ser dirigidas para o Al^{3+} , muito embora a causa da toxidez em solos ácidos ainda não seja bem definida (Foy & Brown 1963).

Segundo Carr e Turekin (1961), o Co tende a seguir mais o magnésio do que o ferro (II), e em razão dessa coerência com Mg^{2+} e Fe^{2+} é que a maior parte do cobalto nas rochas graníticas está concentrado nos minerais ferromagnesianos. Os valores analíticos estão nos Quadros 1 e 2.

INTRODUÇÃO

É fato amplamente conhecido a importância que o cobalto desempenha na alimentação animal (Banerjee *et al.* 1953).

Levando-se em consideração o desenvolvimento que a pecuária vem tomando na zona fisiográfica Litoral Mata dos Estados de Pernambuco e Alagoas, e com objetivo de indicar deficiências de Co, ou de macro-elementos, para solos e pastagens, foram realizados, estudos naquela área.

Trabalhos de pesquisa realizados (Vaneslow 1966) indicam que são poucas as possibilidades de ocorrência de cobalto no solo, em excesso.

Os ruminantes são muito afetados pela falta de cobalto. Vaneslow (1966) considera deficiente, para as ovelhas, a pastagem que contenha na matéria seca apenas 0,03 a 0,07 ppm de cobalto.

Randhawa e Kanwar 1964 admitem a classificação dos solos de Walsh *et al.* (1956) quanto ao conteúdo de cobalto total, em três grupos:

- a) menos de 2,5 ppm, muito deficientes;
- b) 2,5 a 5,0 ppm, moderadamente deficientes;
- c) acima de 5,0 ppm, satisfatórios.

¹ Recebido 30 set. 1969, aceito 13 jan. 1970.

Apresentado no XII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Curitiba, julho 1969.

² Químico, Chefe do Setor de Química de Solos do Instituto de Pesquisas e Experimentação Agropecuárias do Nordeste, (IPEANE), Caixa Postal 205, Recife, Pernambuco, e Professor da Escola Técnica Federal de Pernambuco, Recife.

Embora a ação do Co seja mais ativa em animais, Shaukat e Evans (1960) observaram significativo crescimento de vegetais em sua presença, admitindo-se como deficientes (Walsh *et al.* 1956), os solos minerais cujas pastagens tenham menos de 0,25 ppm de Co solúvel em ácidos diluídos.

COBALTO NOS SOLOS

O Co encontrado no solo ocorre, normalmente, na forma bivalente, podendo em compostos orgânicos complexos existir na forma trivalente (Co^{3+}).

Cobalto facilmente trocável pode ser extraído pelo $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1N a $\text{pH} = 7,0$ como as bases permutáveis, não acontecendo o mesmo com a forma fortemente adsorvida (Banerjee *et al.* 1953).

Ácido acético 0,5 N é capaz de remover parte do cobalto existente no solo, admitindo-se ser essa a parte disponível para os vegetais.

Carr e Turekin (1961) mostram que o cobalto segue mais o magnésio que o ferro (II) e devido a essa coerência é que a maior parte do Co nas rochas graníticas está concentrada nos minerais ferromagnesianos.

Quando o conteúdo de matéria orgânica é elevado, metais, como Cu^{2+} e Mn^{2+} são fortemente absorvidos. Também os solos com quantidades apreciáveis de argila podem reter esses cations, especialmente se estão presentes em pequenas quantidades.

Para solos com teores médios ou baixos de matéria orgânica (como os solos estudados), a fixação desses cations não é significativa (Keven *et al.* 1963).

MATERIAL E MÉTODOS

Empregando-se o espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer, mod. 303, munido de Concentration Readout DCRI e multilâmpada Cu-Co-Mn-Cr-Ni de catodo ôco, em que se usou a mistura acetileno-ar, com 9 psig, e Slit Co-3 comprimento de onda 2407, não se conseguiu determinar o cobalto total da fusão com Na_2CO_3 . Usou-se o extrato fluorídrico, para essa determinação.

A determinação com 2-nitroso-1-naftol (Clark 1958), também descrita por Sandell (1959), não apre-

sentou bom resultado com o espectrofotômetro Beckman, modelo B.

O cobalto solúvel foi determinado em extratos de solo, obtidos por percolação com acetado de amônio 1N a pH = 7,0, semelhante ao que se faz para os cations trocáveis, e com CH_3COOH 0,5 N.

O solo foi coletado seguindo técnica necessária aos trabalhos com elementos menores, e depois de secado ao ar, passado através de peneira de nylon de 100 mesh.

Empregou-se água desmineralizada no preparo de tôdas as soluções, sendo conduzido um branco e padrões exatos no decorrer das operações analíticas. K e Na foram determinados por fotometria de chama, e Ca e Mg pelo EDTA.

QUADRO 1. Cobalto total e solúvel nos solos da Unidade Utinga

| Procedência e número da amostra | Profundidade (cm) | Cobalto | | | pH H ₂ O | Argila total (%) | Matéria orgânica (%) |
|---------------------------------|-------------------|-------------------------------------|---|----------|---------------------|------------------|----------------------|
| | | Disponível | Trocável | Total | | | |
| | | CH_3COOH 0,5N (ppm) | $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1N pH = 7,0 (ppm) | HF (ppm) | | | |
| Paudalho (Pernambuco) | | | | | | | |
| 12 677 | 0-17 | <0,1 | ND* | 2,0 | 5,1 | 23 | 1,8 |
| 12 678 | 17-33 | <0,1 | ND | 1,5 | 4,7 | 38 | 1,3 |
| São Lourenço (Pernambuco) | | | | | | | |
| 12 682 | 0-16 | <0,1 | ND | 1,5 | 4,6 | 28 | 2,4 |
| 12 683 | 16-35 | <0,1 | ND | 2,0 | 4,5 | 36 | 1,5 |
| Paulista (Pernambuco) | | | | | | | |
| 12 745 | 0-17 | <0,1 | ND | 2,0 | 4,6 | 32 | 2,6 |
| 12 746 | 17-37 | <0,1 | ND | 2,0 | 4,4 | 38 | 1,5 |
| Igarassu (Pernambuco) | | | | | | | |
| 12 755 | 0-17 | <0,1 | ND | 2,0 | 6,1 | 23 | 2,5 |
| 12 756 | 17-31 | <0,1 | ND | 2,0 | 5,2 | 25 | 1,4 |
| Rio Largo (Alagoas) | | | | | | | |
| 12 686 | 0-16 | <0,1 | ND | 1,5 | 4,8 | 38 | 2,6 |
| 12 687 | 16-29 | <0,1 | ND | 2,0 | 4,8 | 43 | 2,3 |
| Messias (Alagoas) | | | | | | | |
| 12 691 | 0-16 | <0,1 | ND | 1,5 | 5,2 | 29 | 3,4 |
| 12 692 | 16-31 | <0,1 | ND | 1,5 | 5,2 | 38 | 1,6 |
| Coqueiro São (Alagoas) | | | | | | | |
| 12 702 | 0-18 | <0,1 | <0,1 | 1,5 | 4,7 | 34 | 2,4 |
| 12 703 | 18-35 | <0,1 | <0,1 | 1,5 | 4,7 | 47 | 1,8 |
| Atalaia (Alagoas) | | | | | | | |
| 12 707 | 0-16 | <0,1 | ND | 2,0 | 5,6 | 42 | 2,5 |
| 12 708 | 16-38 | <0,1 | ND | 2,0 | 5,1 | 53 | 2,3 |

*ND = Não detectável.

RESULTADOS E CONCLUSÕES

Em amostras representativas da unidade Utinga, coletadas em Pernambuco e Alagoas, mediante a co-opeação de técnicos da DRN da SUDENE, foram determinados cobalto total e solúvel e cations permutáveis, em diversos extratos de solo, cujos resultados estão nos Quadros 1 e 2.

O teor de cobalto encontrado é muito baixo. Em virtude da associação desse elemento com Mn, Mo, Ni, Zn, etc. nas rochas sedimentares (Hawkes & Webb 1962), é possível que haja, também nesses solos, deficiência de Mo e Zn.

Como os solos da unidade Utinga são provenientes de rochas ácidas, eram realmente, de se esperar, baixos teores de cobalto. Segundo Mitchell (1964), solos superficiais derivados de granito tem < 2 ppm de Co, e de gnaisses graníticas, 10 ppm de Co.

A relação entre o Co solúvel no solo e o contido nas pastagens mantem-se em torno de 0,34. Adotando os valores de Vaneslow (1966) (0,03 a 0,07 ppm Co na matéria seca), Horowitz e Dantas (1966) dão como sendo 0,09 a 0,21 o conteúdo de cobalto solúvel no solo, responsável por pastagens deficientes.

O Quadro 2 mostra baixos teores de K⁺, Na⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺, havendo contido predomínio do Ca²⁺ sobre as demais bases, assemelhando-se à maioria dos solos estudados por Dantas (1967). O H⁺ trocável das amostras fica entre 4 e 7 me/100 g de solo, exceto em 12.755 e 12.756. Como o Al afeta a assimilação e translocamento do Ca nas plantas (Johnson & Jackson 1964) os solos da unidade Utinga não devem oferecer boas condições de crescimento das plantas, uma vez que toxidez de manganês não existe em tais solos (Dantas 1971). Foi constatado em solos ácidos (Foy & Brown 1963) que excesso de Al pode reduzir o crescimento de plantas.

QUADRO 2. Complexo sortivo dos solos da unidade Utinga

| Procedência e número da amostra | Profundidade (cm) | Complexo sortivo | | | | | | | | 100 S/T V (%) |
|---------------------------------|-------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|-------|----------------|------------------|-------|---------------|
| | | K ⁺ | Na ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | S | H ⁺ | Al ³⁺ | T | |
| (me/100 gramas de solo) | | | | | | | | | | |
| Paudalho (Pernambuco) | | | | | | | | | | |
| 12 677 | 0-17 | 0,06 | 0,04 | 1,05 | 0,45 | 1,60 | 4,01 | 0,65 | 6,26 | 25,5 |
| 12 678 | 17-33 | 0,05 | 0,03 | 0,50 | 0,40 | 0,98 | 5,61 | 1,19 | 7,78 | 12,0 |
| São Lourenço (Pernambuco) | | | | | | | | | | |
| 12 682 | 0-16 | 0,06 | 0,03 | 1,00 | 0,25 | 1,34 | 6,31 | 0,98 | 8,63 | 15,5 |
| 12 683 | 16-35 | 0,02 | 0,03 | 0,50 | 0,25 | 0,80 | 4,73 | 0,87 | 6,40 | 12,5 |
| Paulista (Pernambuco) | | | | | | | | | | |
| 12 745 | 0-17 | 0,07 | 0,06 | 1,20 | 0,35 | 1,68 | 7,64 | 1,30 | 10,62 | 15,8 |
| 12 746 | 17-37 | 0,05 | 0,05 | 0,80 | 1,30 | 1,20 | 5,22 | 1,52 | 7,94 | 15,1 |
| Igarassu (Pernambuco) | | | | | | | | | | |
| 12 755 | 0-17 | 0,08 | 0,05 | 2,70 | 0,85 | 3,168 | 2,64 | 0,43 | 6,75 | 54,5 |
| 12 756 | 17-31 | 0,08 | 0,06 | 1,25 | 0,35 | 1,74 | 1,22 | 0,11 | 3,07 | 56,6 |
| Rio Largo (Alagoas) | | | | | | | | | | |
| 12 686 | 0-16 | 0,24 | 0,03 | 0,75 | 0,45 | 1,47 | 6,01 | 0,87 | 8,95 | 16,4 |
| 12 687 | 16-29 | 0,09 | 0,03 | 0,25 | 0,30 | 0,67 | 7,20 | 1,41 | 9,28 | 7,2 |
| Messias (Alagoas) | | | | | | | | | | |
| 12 691 | 0-16 | 0,09 | 0,03 | 3,00 | 0,80 | 3,92 | 4,76 | 0,33 | 9,01 | 43,5 |
| 12 692 | 16-31 | 0,04 | 0,03 | 1,75 | 0,50 | 2,32 | 7,06 | 0,43 | 9,81 | 23,6 |
| Coqueiro São (Alagoas) | | | | | | | | | | |
| 12 702 | 0-18 | 0,06 | 0,09 | 0,60 | 0,55 | 1,30 | 6,74 | 1,19 | 9,23 | 14,0 |
| 12 703 | 18-35 | 0,04 | 0,06 | 0,25 | 0,15 | 0,50 | 6,03 | 1,52 | 8,05 | 6,2 |
| Atalaia (Alagoas) | | | | | | | | | | |
| 12 707 | 0-16 | 0,36 | 0,07 | 4,30 | 1,30 | 6,03 | 7,25 | 0,22 | 13,50 | 44,6 |
| 12 708 | 16-38 | 0,16 | 0,07 | 1,70 | 0,55 | 2,48 | 5,96 | 0,54 | 8,98 | 27,6 |

AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao Dr. Waldemir de Melo da DRN, Divisão de Agrologia da SUDENE, pela coleta e transporte dos perfis de solo.

Agradece ainda ao laboratório de geologia da SUDENE pelo uso do espectrofotômetro de absorção atômica, à Dra. Maria Emília C. Lima pelo Resumo em inglês, e aos seguintes funcionários que colaboraram na execução deste trabalho: Moacir Marinho, José Ferreira Leão, Antonio Ramos, Severino Lopes e José Soares, Laboratoristas, Euclides Gomes, Servente e à Secretária Glaura de Souto Lima e Moacir Alves da Silva, Datilógrafos.

REFERÊNCIAS

- Banerjee, D.K., Bray, R.H. & Melsted, S.W. 1953. Some aspects of the chemistry of cobalt in soils. *Soil Sci.* 75:421-431.
- Carr, M.H. & Turekin, K.K. 1961. The geochemistry of cobalt. *Geochim. cosmochim. Acta* 23:9-60.
- Clark, L.J. 1958. Cobalt determination in soils and rocks with 2-nitroso-1-naphthol. *Analyt. Chem.* 30:11 53-1156.
- Dantas, H.S. 1967. Complexo sortivo dos principais solos do Estado de Pernambuco. I. Zona Litoral-Mata. *Boim téc. s/n, Inst. Exp. agropec. Nordeste, Recife*, 116 p.
- Dantas, H.S. 1971. Manganês e cátions permutáveis na unidade Utinga. *Pesq. agropec. bras., Sér. Agron.*, 6:27-30.
- Foy, C.D. & Brown, J.C. 1963. Toxic factors in acid soils. I. Characterization of aluminum toxicity in cotton. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 27:403-407.
- Hawkes, H.E. & Webb, J.S. 1962. *Geochemistry in mineral exploration*. Harper & Row, New York. 415 p.
- Horowitz, A. & Dantas, H.S. 1968. Geoquímica dos elementos menores nos solos de Pernambuco. I. Manganês na zona da Mata e no Sertão. *Pesq. agropec. bras.* 1:383-390.
- Johnson, R.E. & Jackson, W.A. 1964. Calcium uptake and transport by wheat seedlings as affected by aluminium. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 28:381-386.
- Keven, G., Hodgson, J.F.F. & Peech, M. 1963. Specific sorption of cobalt by soil clays. *Soil Sci.* 95:392-399.
- Mitchell, R.L. 1964. Trace elements, p. 320-368. *In* Bear, F.E., *Chemistry of the Soil*. Reinhold Publ. Corp., New York.
- Randhawa, M.S. & Kanwar, J.S. 1964. Zinc, copper and cobalt status of Punjab Soils. *Soil Sci.* 98:403-407.
- Reddy, K.C. & Mehta, B.V. 1961. Cobalt investigation on Gujarat (India) Soils. *Soil Sci.* 22:274-280.
- Sandell, E.B. 1959. *Colorimetric determination of traces of metals*. Interscience Publ., New York. 1032.
- Shaukat, A. & Evans, H.J. 1960. Cobalt, a micronutrient element for the growth of soybean plants under symbiotic conditions. *Soil Sci.* 90:205-210.
- Vaneslow, A.P. 1966. Cobalt, p. 142-156. *In* Chapman, H.D., *Diagnosis criteria for plant & soils*. Division of Agricultural Sciences, Univ. California.
- Walsh, T., Fleming, G.A., Kavanagh, T.J. & Ryan, P. 1956. The cobalt status of Irish soils and pastures in relation to pining in sheep and cattle. *Eire J. Dept. Agr.* 52:56-116. (Citado por Reddy & Mehta 1961)

COBALT AND SORBED COMPLEX OF THE SOILS OF THE SOIL UNIT UTINGA

Abstract

Considering the development of livestock production in the Litoral Mata area of Pernambuco and Alagoas, and the significance of mineral elements in animal nutrition, the author has studied some soils to detect cobalt as well as macroelements deficiencies.

Representative "Unidade Utinga" soils from coastal Pernambuco and Alagoas were collected and analysed through spectrophotometry, flamephotometry and other methods.

According to the classification referred to by Reddy and Mahte, 1961, these soils proved to be deficient in total cobalt (less than 2.5 ppm, flueridric extract), as well as in soluble cobalt (less than 0.1 ppm, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1 N and CH_3COOH 0,5 N extract).

Of the interchangeable cations, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} no one was emphasized, although Ca was predominant over the others.

Since manganese is non toxic (Dantas 1971) attention should be called to Al^{3+} , although the causes of toxicity of acid soils are not very well established yet.

According to Carr and Turekin (1961), Co has a tendency to be associated to magnesium more than with iron (II) and so the largest part of cobalt in the granitic rocks is concentrated in the ferromagnesian minerals. The analytic values are in Tables 1 and 2.