

# BRAGANTIA

Revista Científica do Instituto Agrônomo do Estado de São Paulo

Vol. 34

Campinas, março de 1975

N.º 4

## COBRE EM SOLOS DO ESTADO DE SÃO PAULO I — COBRE TOTAL (1)

J. M. A. S. VALADARES (2), *Seção de Pedologia, Instituto Agrônomo*

### SINOPSE

Determinou-se o cobre total, com ataque, perclórico-fluorídrico e espectrofotometria de absorção atômica, em 227 amostras de 28 perfis pertencentes a 14 unidades representativas dos solos de São Paulo.

O material de origem foi o fator preponderante a condicionar os teores de cobre dos solos. Os solos derivados de rochas básicas, os mais ricos em cobre, têm os teores médios ponderados dos horizontes A de seus perfis compreendidos entre 89 e 335 ppm; os derivados de materiais aluviais e coluviais, 26 e 29 ppm; os derivados de sedimentos modernos, entre 6 e 40 ppm; e os derivados do arenito Bauru e dos sedimentos modernos arenosos, entre 2 e 12 ppm, os mais pobres em cobre.

Observou-se boa correlação ( $r = 0,79^{**}$ ) entre os teores de cobre e os de óxidos de ferro dos solos.

### 1 — INTRODUÇÃO

O cobre é um dos micronutrientes essenciais à nutrição das plantas e, portanto, a sua falta no solo afeta o desenvolvimento delas. A deficiência de cobre geralmente ocorre em plantas cultivadas em solos com alto teor de matéria orgânica, especialmente em solos turfosos recentemente postos em cultura, em turfas com pH elevado bem como em solos arenosos (18).

Como são escassas as informações referentes ao cobre nos solos de São Paulo, o presente trabalho visa à obtenção de dados de base, para o

(1) Trabalho apresentado no XIV Congresso bras. de Ciência do Solo, realizado em Santa Maria, RS, de 16 a 23 de Julho de 1973. Recebido para publicação em 27 de agosto de 1974.

(2) Com bolsa de suplementação do C.N.Pq.

que nesta primeira fase faz-se o levantamento dos teores de cobre total em amostras de horizontes de perfis das unidades mais representativas dos solos de São Paulo. Como apenas o teor total não serve para prever a disponibilidade do cobre para as plantas, numa fase posterior será feita a determinação do teor de cobre extraído do solo por extratores apropriados, utilizados para esse fim específico.

## 2 — MATERIAL E MÉTODOS

Foram analisadas 227 amostras de 28 perfis de 14 das principais unidades de solos de São Paulo (19) (PV, Pln, Pml, TE, LRe, LRd, LE, LEa, LV, LVa, LH, R, Hi e Li-bas), já caracterizadas em trabalho anterior (21). A coleta das amostras e o ataque perclórico fluorídrico baseado em Hanna (5), utilizado para a extração do cobre total, já foram descritos em outro trabalho (22).

A determinação do cobre no extrato ácido foi feita por espectrofotometria de absorção atômica (1), com aparelho Perkin Elmer mod. 303, usando expansão de escala e chama de ar-acetileno. Os padrões de cobre com 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 2,0 e 5,0 ppm desse elemento foram preparados em solução aquosa a partir de uma solução-padrão-estoque de 100 ppm, obtida pela dissolução de 0,3929 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em água, adição de 5 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e completando o volume a 1 litro com água desionizada.

Os teores médios ponderados dos horizontes foram obtidos somando os produtos dos teores dos sub-horizontes pelas respectivas espessuras e dividindo essa soma pela espessura do horizonte.

## 3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos constam do quadro 1. Os teores de cobre total dos solos analisados são semelhantes e superiores aos obtidos em solos do USA (3, 7, 14, 16), da URSS (9, 24, 26), da Índia (2, 15), do Paquistão (25), de Madagascar (6, 12), da Austrália (13), de Angola (4) e do Brasil (8, 17).

O material de origem foi o fator preponderante no condicionamento dos teores de cobre total dos solos, como pode ser observado no quadro 2, em que estes se encontram agrupados pelo seu material de origem. Esse fato já havia sido constatado por Oertel (13), Vinogradov (24) e Swaine e Mitchell (20). Os solos derivados de rochas básicas apresentaram os teores mais elevados do cobre total. A maior riqueza em cobre, dos solos derivados de rochas básicas, deve-se ao fato de estas rochas constituírem um material de origem mais rico em cobre que os demais (24).

QUADRO 1. — Teores de cobre total em perfis das principais unidades de solos de São Paulo

Horizonte	Cu ppm	Horizonte	Cu ppm	Horizonte	Cu ppm	Horizonte	Cu ppm
<b>Podzólico vermelho-amarelo orto</b>				<b>Latossolo roxo eutrófico</b>			
P-1016		P-1064		P-1099		P-1118	
A1	20,3	Ap	52,5	A1	219,7	A1	203,9
A2	16,9	A3	41,1	A3	218,2	A3	206,4
IIB1	21,9	B21	38,1	B1	208,3	B21	208,9
IIB21	24,1	B22	45,3	B21	213,7	B22	203,5
IIB22	20,7	IIB3	45,9	B22	210,3	B23	202,9
IIB3	19,1	HIC1	36,6	B23	224,3	B3	203,4
IIC1	19,6			B24	228,3	T1	201,6
IIC2	20,6			T1	221,5	T2	199,8
R	10,5			T2	224,5		
<b>Podzolizados de Lins e Marília var. Lins</b>				<b>Latossolo roxo distrófico</b>			
P-993		P-1120		P-1057		P-1065	
Ap	4,9	A1	6,4	Ap	95,4	A1	88,1
A2	5,3	A2	7,2	A3	101,5	A3	89,8
B21	6,2	B1	7,4	B1	96,3	B1	93,4
B22	7,3	B21	9,6	B21	103,5	B21	97,1
B3	7,1	B22	9,5	B22	94,9	B22	94,3
T1*	7,0	B3	9,5	T1	101,1	T1	88,5
T2	7,1	T1*	9,5	T2	108,3	T2	88,1
T3	7,1	T2	9,5				
T4	5,0						
T5	7,3						
T6	6,3						
<b>Podzolizados de Lins e Marília var. Marília</b>				<b>Latossolo vermelho-escuro orto</b>			
P-1085		P-1089		P-1090		P-1115	
Ap	4,1	A11	6,2	A1	36,8	A1	17,9
A21	2,8	A12	3,8	A3	38,6	A3	18,5
A22	3,4	A21	3,5	B1	40,9	B1	19,3
A23	2,5	A22	4,7	B21	40,9	B21	20,1
A3	3,3	A23	7,3	B22	38,2	B22	20,5
B21	6,6	A24	8,6	T1	37,7	B3	20,9
B22	7,2	A25	9,2	T2	39,0	T1	22,6
B3	6,5	B21	6,7	T3	38,5	T2	21,5
T1	4,3	B22	6,5	T4	36,3		
T2	4,4	B31	9,6	T5	38,6		
T3	3,5	B32	13,5	T6	37,8		
C	4,2						
<b>Terra roxa estruturada</b>				<b>Latossolo vermelho-escuro fase arenosa</b>			
P-1103		P-1114		P-1113		P-1119	
A11	340,6	Ap	161,2	Ap	8,8	A1	10,8
A12	329,5	B1	167,3	A12	10,1	B1	12,8
B21	371,1	B22	173,0	B1	10,7	B21	14,5
B22	350,3	B23	179,2	B21	14,1	B22	16,3
B23	358,6	B3	177,6	B22	15,1	B3	19,1
B31	385,0	T1	179,2	B23	16,6	T1	19,0
C	389,2	T2	179,2	T1	16,4	T2	19,1
R	204,3			T2	16,3		

\* T = Amostra coletada com o trado.

QUADRO 1. — (continuação)

Horizonte	Cu ppm	Horizonte	Cu ppm	Horizonte	Cu ppm	Horizonte	Cu ppm
<b>Latossolo vermelho-amarelo orto</b>				<b>Regossolo</b>			
P-1031		P-1117		P-1096		P-1111	
A11	20,6	A11	16,9	Ap	1,8	A11	1,9
A13	20,1	A12	18,1	A12	2,5	A12	1,1
A3	18,0	A3	18,3	A13	2,4	C1	2,1
B1	18,7	B1	16,7	A14	1,0	C2	2,5
B21	20,2	B21	18,6	A3	1,0	C3	2,5
B22	20,3	B22	16,0	C1	1,7	C4	3,5
B23	19,7	T1	33,0	C2	2,1	T1	3,2
B3	20,1	T2	33,0	C3	3,3		
HC1	20,7						
HC2	15,7						
HC3	9,8						
R	18,7						
<b>Latossolo vermelho-amarelo fase arenosa</b>				<b>Hidromórfico</b>			
P-1104		P-1116		P-1061		P-1062	
A1	11,0	A1	2,8	Ap	28,8	A1	26,1
A3	12,9	A3	2,7	C1g	30,7	A3	25,0
B1	12,3	B1	2,9	C2g	34,2	C1g	26,6
B21	12,0	B21	3,4	C3g	29,1	C2g	30,9
B22	11,9	B22	3,8	C4g	17,7	C3g	33,2
B23	11,4	T1	3,9	C5g	21,9		
B24	11,4	T2	4,4	C6g	15,4		
T1	11,5						
T2	12,4						
<b>Latossolo vermelho-amarelo húmico</b>				P-1059		T-5686	
P-1063		P-1097		A1	156,9	A	251,7
Ap	11,2	A11	6,0	AC	109,1	R	183,7
A12	11,5	A12	6,1	C	73,8		
A13	11,5	A13	6,2				
A14	11,6	A14	6,5				
A3	11,7	A3	7,0				
B1	14,0	B1	7,4				
B2	14,0	B21	7,6				
T1	13,9	B22	7,6				
T2	14,0	B23	7,6				
T3	14,0	T1	8,7				
		T2	8,6				

QUADRO 2. — Teores médios, ponderados, de cobre total em perfis das principais unidades de solos de São Paulo

Perfil	Cu ppm	Perfil	Cu ppm	Perfil	Cu ppm	Perfil	Cu ppm
<b>I — Solos derivados de rochas básicas 187,7</b>							
Litossolo fase substrato basalto				Latossolo roxo eutrófico			
P-1059	92,6	T-5686	251,7	P-1099	219,1	P-1118	203,2
A	156,9	A	251,7	A	218,5	A	204,9
AC	109,1			B	216,9	B	204,5
C	73,8			T*	223,0	T	200,7
Terra roxa estruturada				Latossolo roxo distrófico			
P-1103	364,1	P-1114	176,1	P-1057	103,0	P-1065	91,6
A	334,7	A	161,2	A	98,9	A	89,0
B	365,7	B	175,5	B	97,7	B	95,3
C	389,2	T*	179,2	T	106,4	T	88,3
<b>II — Solos derivados de materiais aluviais e coluviais 26,9</b>							
Hidromórfico							
P-1061	24,4	P-1062	29,3				
A	28,8	A	25,6				
Cg	24,1	Cg	30,				
<b>III — Solos derivados de sedimentos modernos 22,1</b>							
Latossolo vermelho-escuro orto							
P-1090	38,6	P-1115	20,9				
A	37,9	A	18,3				
B	40,2	B	20,6				
T	38,0	T	22,1				
Latossolo vermelho-amarelo orto							
P-1031	16,2	P-1117	17,1				
A	19,5	A	18,0				
B	20,0	B	16,9				
C	12,3	T	17,0				
Latossolo vermelho-amarelo húmico							
P-1063	13,1	P-1097	7,3				
A	11,6	A	6,3				
B	14,0	B	7,6				
T	14,0	T	8,7				
Podzólico vermelho-amarelo orto							
P-1016	20,4	P-1064	42,9				
A	18,8	A	49,2				
B	21,3	B	43,6				
C	19,9	C	36,6				
<b>IV — Solos derivados do arenito Bauru 7,0</b>							
Podzolizados de Lins e Marília var. Lins							
P-993	6,6	P-1120	9,1				
A	5,1	A	6,9				
B	6,9	B	9,3				
T	6,7	T	9,5				
Podzolizados de Lins e Marília var. Marília							
P-1085	4,8	P-1089	7,3				
A	3,4	A	5,5				
B	6,8	B	9,3				
T	4,1						
C	4,2						
<b>V — Solos derivados de sedimentos modernos arenosos 8,7</b>							
Latossolo vermelho-escuro fase arenosa							
P-1113	15,2	P-1119	17,0				
A	9,6	A	10,8				
B	15,3	B	16,7				
T	16,4	T	19,1				
Latossolo vermelho-amarelo fase arenosa							
P-1104	11,8	P-1116	3,6				
A	11,8	A	12,8				
B	11,8	B	3,5				
T	12,0	T	4,2				
Regossolo							
P-1096	2,1	P-1111	2,7				
A	1,8	A	1,6				
C	2,3	C	2,8				
		T	3,2				

\* T = Tradagem.

Pelos resultados obtidos, verifica-se que a terra roxa estruturada e o litossolo fase substrato basalto têm teores de cobre total destacadamente superiores aos das rochas que lhes deram origem, fato já verificado por Oertel (13), em alguns solos derivados de basalto, na Austrália.

Em solos formados de material derivado de rochas básicas, Li-bas (P-1059), TE (P-1103), LRe (P-1099) e LRd (P-1057), de uma mesma região geográfica (Ribeirão Preto), verificou-se que o teor de cobre total variava muito de uma unidade para outra, podendo essas diferenças ser atribuídas aos processos de alteração a que as rochas foram submetidas.

Os solos derivados de sedimentos modernos arenosos e os derivados do arenito Bauru são os mais pobres em cobre, e esse fato é devido à pobreza em cobre dos materiais originais essencialmente arenosos, e cuja fração grosseira é constituída por quartzo, não apresentando minerais ricos em cobre (19, 24).

Pelos resultados que constam dos quadros 1 e 2, observa-se que a terra roxa estruturada, os podzolizados de Lins e Marília, var. Lins, o latossolo vermelho-escuro fase arenosa e o latossolo vermelho-amarelo húmico apresentam um aumento do teor de cobre do horizonte A para o B. Calculando os coeficientes de correlação linear entre os teores de argila e os de cobre para essas unidades, foram obtidos respectivamente os valores  $r = 0,48$ ,  $r = 0,96^{**}$ ,  $r = 0,87^{**}$  e  $r = 0,94^{**}$ , o que mostra haver influência do teor de argila no teor de cobre total desses solos. Swaine & Mitchell (20), em solos da Escócia, observaram aumento do teor de cobre com a profundidade. Wahhab & Bhatti (25), estudando solos do Paquistão, não encontraram relação entre os teores de argila e os de cobre.

Foi calculada a correlação entre os teores de cobre total e os de  $Fe_2O_3$  extraídos do solo pelo ataque sulfúrico (23), obtendo-se  $r = 0,79^{**}$ , o que já fora verificado por Bradford e outros (3) e Nair & Cotennie (10), que obtiveram, respectivamente,  $r = 0,82^*$  e  $r = 0,61^{**}$ .

Foi calculada a correlação entre os teores de cobre e os de matéria orgânica, expressa em carbono, não se obtendo correlação satisfatória, já que  $r = 0,17$ .

#### 4 — CONCLUSÕES

Os teores de cobre total dos solos são primordialmente condicionados pelos teores de cobre dos materiais de origem. Os solos derivados de rochas básicas são os mais ricos em cobre, e os derivados de sedimentos modernos arenosos e do arenito Bauru os mais pobres.

Numa mesma região, solos derivados de rochas básicas apresentam teores de cobre total diferentes, conseqüência dos processos de alteração a que as rochas foram submetidas.

A terra roxa estruturada, os podzolizados de Lins e Marília var. Lins, o latossolo vermelho-escuro fase arenosa e o latossolo vermelho-amarelo úmido apresentam um aumento do teor de cobre do horizonte A para o B, tendo sido obtida para cada uma destas boa correlação entre os teores de argila e os de cobre.

O teor de óxidos de ferro do solo foi a característica que melhor se correlacionou com os teores de cobre ( $r = 0,79^{**}$ ).

## COPPER IN SOILS OF THE STATE OF SÃO PAULO

### I — TOTAL COPPER

#### SUMMARY

Determinations of total copper, extracted with HF-HClO<sub>4</sub>, were carried out in 227 samples of 28 profiles of 14 soil units of the State of São Paulo, using the atomic absorption spectrophotometry.

The amount of copper found in the different soils was mainly determined by the copper content of the soil forming material. In soils derived from basic igneous rocks, the weighted average contents of their A horizons were between 89 and 335 ppm; in those derived from alluvial and colluvial materials the contents were 26 and 29 ppm; in those derived from modern sediments, the contents were between 6 and 49 ppm and in those derived from Bauru sandstone and modern sandy sediments the contents were between 2 and 12 ppm.

A significant correlation ( $r = 0,79^{**}$ ) was determined between the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the total copper contents in the studied soils.

#### LITERATURA CITADA

1. ALLAN, J. E. The determination of copper by atomic absorption spectrophotometry. *Spectrochim. Acta* 17:450-466, 1960.
2. BANDYOPADHYA, A. K. & ADHIKARI, M. Trace element relationships in rice soils. I — Alluvial soils of West Bengal. *Soil Sci.* 105:244-247, 1968.
3. BRADFORD, G. R.; ARKLEY, R. J.; PRATT, F. P. & BAIR, F. L. Total content of nine mineral elements in fifty selected Benchmark soil profiles of California. *Hilgardia* 38:541-556, 1967.
4. FRAGOSO, M. A. C. Microelementos em solos de Angola. Lisboa, Junta de Investigações do Ultramar, 1959. 238p.
5. HANNA, W. J. Methods for chemical analysis of soils. In: BEAR, F. E., ed. *Chemistry of the soil*. New York, Reinhold, 1967. p.474-502.
6. HERVIEU, J. & NALOVIC, Lj. Dosage des éléments cobalt, nickel, cuivre et zinc et leur distribution dans quelques types de sols de Madagascar. *Cah. ORSTOM*, ser. Péd. 3:237-266, 1965.

7. HOLMES, R. S. Copper and zinc content of certain United States soils. *Soil Sci.* 56:359-370, 1943.
8. JACINTHO, A. O. A determinação do cobre pelo método colorimétrico do dietilditiocarbamato de sódio. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 1967. 82fls. (Tese de doutoramento)
9. KHOKHLOVA, T. I. Content and distribution of microelements in the soils of Kuznetsk forest steppe. *Soviet Soil Sci.* 1:47-53, 1967.
10. NAIR, K. P. P. & COTTENIE, R. A statistical evaluation of the inter-relationships between particle size fractions, free iron oxide and trace elements. *J. Soil Sci.* 22:203-209, 1971.
11. NAIR, K. P. P. & COTTENIE, R. Parent material-soil relationships in trace elements — A quantitative estimation. *Geoderma* 5:81-97, 1971.
12. NALOVIC, Lj. Étude spectrographique des éléments traces et leur distribution dans quelques types de soils de Madagascar. *Cah. ORSTOM, ser. Péd.* 7:133-181, 1969.
13. OERTEL, A. C. Relation between trace elements concentration in soils and parent material. *J. Soil Sci.* 12:119-128, 1961.
14. PACK, M. R.; TOTH, S. J. & BEAR, F. E. Copper status of New Jersey soils. *Soil Sci.* 75:433-441, 1953.
15. RANDHAWA, N. S. & KANWAR, J. S. Zinc, copper and cobalt status of Punjab soils. *Soil Sci.* 98:403-407, 1964.
16. REUTHER, W. Copper and soil fertility. In: *Soil — U. S. Dep. Agriculture Yearbook*, 1957. p.128-135.
17. SANTANA, C. J. L. Formas totales y disponibles de cinc, cobre, manganeso, hierro y molibdeno en suelos de la region cacaotera de Bahia, Brasil. Turrialba, IICA, 1971. 112fls. (Tesis de Grado de Magister Scientiae)
18. SAUCHELLI, V. Trace elements in agriculture. New York, Van Nostrand Reinhold, 1969. 248p.
19. SERVIÇO NACIONAL DE PESQUISAS AGRONÔMICAS. Comissão de Solos. Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado de São Paulo. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, 1960. 634p. (Bol. 12)
20. SWAINE, D. J. & MITCHELL, R. L. Trace element distribution in soil profiles. *J. Soil Sci.* 11:347-368, 1960.
21. VALADARES, J. M. A. S. O zinco em solos do Estado de São Paulo. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 1972. 72fls. (Tese de doutoramento).
22. ————— & CATANI, R. A. Zinco em solos do Estado de São Paulo. — Zinco total. *Bragantia* 34:133-139, 1975.
23. VETTORI, L. Métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, 1969. 24p. (Bol. 7)
24. VINOGRADOV, A. P. The geochemistry of rare and dispersed chemical elements in soils. New York, Consultants, 1959. 209p.
25. WAHHAB, A. & BHATTI, H. M. Trace element status of some West Pakistan soils. *Soil Sci.* 86:319-323, 1956.
26. ZYRIN, N. G. Distribution and variation of the content of micro-elements in the soils of Russian plain. *Sov. Soil Sci.* 7:933-942, 1968.