

SEÇÃO II - QUÍMICA E MINERALOGIA DO SOLO

MÉTODOS DE EXTRAÇÃO PARA QUANTIFICAÇÃO DE COBRE DISPONÍVEL EM FERTILIZANTES⁽¹⁾

Ana Rosa Ribeiro Bastos⁽²⁾, Janice Guedes de Carvalho⁽³⁾, Alfredo
Scheid Lopes⁽⁴⁾ & José Carlos Alcarde⁽⁵⁾

RESUMO

Neste estudo, determinou-se a solubilidade do Cu em diferentes fertilizantes e avaliou-se sua correlação com a absorção deste micronutriente por plantas de arroz (*Oryza sativa* L.). Utilizaram-se as seguintes fontes: mistura de óxido cúprico p.a. e Cu metálico moído p.a.; óxido de Cu 40 Ind.; sulfato de Cu p.a.; minério calcopirita; Cu metal moído p.a. e óxido cúprico p.a. Foram determinados o teor total de Cu e os teores de Cu solúvel em água e em soluções de ácido cítrico a 20 g L⁻¹, de citrato neutro de amônio (1 + 9) e de DTPA 0,005 mol L⁻¹. As solubilidades nesses três últimos extratores foram determinadas por agitação da amostra por uma hora e por fervura durante cinco minutos. Paralelamente, foram realizados experimentos em casa de vegetação, com cultivos sucessivos da cultura do arroz, para verificar os efeitos imediato e residual da aplicação das fontes de Cu em diferentes doses (0; 0,75; 1,5 e 3 mg dm⁻³ de Cu) em um Neossolo Quartzarênico órtico. Os fertilizantes apresentaram solubilidade diferenciada, sendo diferente também com relação ao teor total de Cu. Todas as fontes testadas foram eficientes no fornecimento desse elemento às plantas, embora doses mais elevadas sejam necessárias quando se usam as fontes minério calcopirita e óxido de Cu 40 Ind. As fontes apresentaram efeito residual de Cu no solo após o segundo cultivo das plantas de arroz. Diante das várias fontes com Cu e das diferenças entre elas com relação à solubilidade e eficiência agrônômica, sugere-se a adoção de mais um tipo de garantia para o micronutriente além do teor total. O citrato neutro de amônio (1 + 9), na relação 1:100, com fervura por cinco minutos, mostrou-se adequado para determinação do teor de Cu disponível em fertilizantes.

Termos de indexação: fontes de cobre, disponibilidade, solubilidade, extratores químicos, arroz.

⁽¹⁾ Parte da Tese do primeiro autor – Curso de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas/UFLA. Trabalho financiado pela FAPEMIG e CNPq. Recebido para publicação em outubro de 2004 e aprovado em janeiro de 2007.

⁽²⁾ Engenheira-Agrônoma, D.Sc, Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Lavras – UFLA. Caixa Postal 3037, CEP 37200-000 Lavras (MG). E-mail: arosa@ufla.br

⁽³⁾ Professora Titular do Departamento de Ciência do Solo, UFLA. E-mail: janicegc@ufla.br

⁽⁴⁾ Professor Emérito do Departamento de Ciência do Solo, UFLA. E-mail: ascheid@ufla.br

⁽⁵⁾ Professor Titular do Departamento de Ciências Exatas, ESALQ/USP. E-mail: jcalcard@esalq.usp.br

SUMMARY: EXTRACTION METHODS FOR QUANTIFICATION OF AVAILABLE COPPER IN FERTILIZERS

*In this study available copper (Cu) content in different sources of this micronutrient was determined using several extractants. The copper sources were: copper oxide p.a. + copper powder p.a., copper oxide 40 Ind., $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ p.a., chalcopyrite ore, copper powder p.a. and copper oxide p.a., and they were used in the following extraction procedures: total Cu content and soluble Cu contents in water, citric acid at 20 g L^{-1} , neutral ammonium citrate (1 + 9) and DTPA at 0.005 mol L^{-1} . The Cu solubility in the latter three extractors was assessed after shaking the sample for one hour and boiling it for 5 minutes. Alongside, growth and Cu uptake by rice plants (*Oryza sativa* L.) cultivated in an orthic Quartzpsamment, fertilized with the different Cu sources at rates of 0.0, 0.75, 1.5 and 3.0 mg dm^{-3} of Cu, were evaluated in a greenhouse. The fertilizers differed in soluble Cu as well as the total Cu content. All tested sources were efficient in supplying Cu to plants, although higher doses were necessary when the sources containing chalcopyrite and copper oxide 40 Ind. were used, since these sources resulted in lower amounts of plant-available Cu. A residual effect of Cu was observed in the soil for all sources after the second rice cultivation. In view of the differences of the sources regarding Cu solubility and agronomic efficiency, the use of a second warranty control is suggested to determine the Cu content besides that of the total content. The extraction procedure using neutral ammonium citrate (1 + 9) at 1:100, with boiling for 5 min, proved adequate for the determination of the available Cu content in fertilizers.*

Index terms: copper sources, availability, solubility, chemical extractants, rice.

INTRODUÇÃO

Os solos da região dos Cerrados, de modo geral, são deficientes em micronutrientes. Esse problema é agravado pelo cultivo sucessivo de plantas, se as taxas de exportação de nutrientes são maiores do que as de reposição. Além disso, a utilização de doses elevadas de calcário e sua incorporação inadequada no solo podem ocasionar a deficiência de micronutrientes.

Para correção ou manutenção dos teores de micronutrientes no solo, como o Cu, são utilizados fertilizantes que variam consideravelmente na sua forma física, reatividade química, custos e, principalmente, na eficiência agrônômica. A determinação do Cu "disponível" em fertilizantes não é feita pelos laboratórios no Brasil, pois a legislação brasileira de fertilizantes vigente faz referência apenas ao teor total, sem nenhuma exigência quanto a solubilidade, eficiência de absorção, transporte na planta e eficiência agrônômica do micronutriente. Rodella & Alcarde (2001) afirmam que a legislação atual pode ser considerada deficiente quando estabelece a determinação apenas dos teores totais de micronutrientes em fertilizantes. Nessa determinação, o ataque enérgico com ácidos minerais fortes e calor possibilita a solubilização de fontes que dificilmente teriam alguma solubilização mais efetiva no solo. Vale & Alcarde (1999) determinaram a solubilidade dos micronutrientes em fertilizantes comerciais em extratores químicos, correlacionando-os com a absorção

pelas plantas de arroz. Com exceção do B, a garantia pelo teor total não indicou a real disponibilidade dos micronutrientes contidos nos fertilizantes. Os extratores que se mostraram mais promissores foram o ácido cítrico 20 g L^{-1} , citrato neutro de amônio (1 + 9) e DTPA $0,005 \text{ mol L}^{-1}$. Mais recentemente, Vale & Alcarde (2002) confirmaram a não-validade da garantia dos fertilizantes com Zn pelo teor total, sugerindo que o extrator citrato neutro de amônio (1 + 9), na relação 1:100, com fervura por cinco minutos, seria o mais adequado para avaliação da disponibilidade de Zn nos fertilizantes.

Com relação às fontes com Cu, Mortvedt (1991) comenta que a calcopirita (CuFeS_2) é o mineral mais comum, seguido de calcocita (Cu_2S) e bornita (CuFeS_4), todos com liberação de nutrientes a longo prazo. O sulfato de cobre é o fertilizante cúprico mais utilizado, estando disponível em diversos tamanhos de partículas, desde pó muito fino até cristais grandes. Segundo esse autor, os óxidos, em geral, custam menos por unidade de micronutrientes do que os sulfatos, porém são pouco solúveis em água (CuO) ou não são solúveis em água (Cu_2O). Conseqüentemente, podem ser menos eficientes se aplicados na forma granular, pois assim a superfície específica é muito reduzida. Contudo, o autor comenta que o óxido de cobre em pó tem eficiência semelhante à do sulfato. Gilkes & Sadleir (1978) compararam fontes de Cu tradicionais (óxido, sulfato e Cu-EDTA) com superfosfato simples enriquecido com cobre e um

fosfato de cobre na produção de matéria seca do trigo. Todas as fontes de Cu aumentaram a produção de matéria seca em comparação com a testemunha sem Cu. Entretanto, os valores semelhantes de absorção de Cu de fontes com diferentes solubilidades em água indicam que a eficiência agrônômica dessas fontes não pode ser estimada com extração em água. Posteriormente, Gilkes & Lim-Nunez (1979) observaram que as grandes diferenças de solubilidade em água das várias fontes não afetaram o suprimento de Cu para o trigo. Segundo esses autores, parece não haver nenhuma vantagem no uso de compostos solúveis, como sulfato de cobre ou quelato, em detrimento de fontes mais baratas, como óxido de cobre e Cu metálico finamente moído.

O presente trabalho visou quantificar o Cu disponível em fertilizantes, por meio de soluções extratoras, e correlacioná-lo com a absorção desse elemento pelas plantas de arroz, em dois cultivos sucessivos, em casa de vegetação. Procurou-se identificar o efeito imediato e o possível efeito residual do nutriente e, com isso, eleger o extrator ou os extratores mais promissores para definir a disponibilidade de Cu nos fertilizantes.

MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi realizado no Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras (UFLA). Foram utilizados fertilizantes comerciais e produtos PA para comparação, todos na forma de pó. Esses produtos são: mistura de óxido cúprico p.a. e Cu metálico moído p.a. (1:1, 90 % Cu); óxido de cobre 40 Industrial (40,4 % Cu); sulfato de cobre pentaidratado p.a. (25,43 % Cu); minério calcopirita (32,5 % Cu); Cu metálico moído p.a. (99,8 % Cu) e óxido cúprico p.a. (79,6 % Cu).

Para análise do teor total foram utilizados dois extratores, HCl e HCl + HNO₃, conforme procedimentos descritos por Brasil (1983). Os teores de Cu solúveis em água e nas soluções de ácido cítrico (AC 20 g L⁻¹, 1:100), citrato neutro de amônio (CNA 1 + 9, 1:100) e de ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA 0,005 mol L⁻¹, 1:100) foram determinados segundo Vale & Alcarde (1999, 2002). Efetuaram-se três repetições para cada método de análise.

As amostras dos produtos foram moídas manualmente em gral de porcelana e passadas em peneira de 0,84 mm (ABNT nº 20). A extração com AC, CNA e DTPA foi efetuada de duas maneiras: por agitação da amostra com o extrator durante uma hora e por fervura durante cinco minutos. Na extração por agitação, transferiu-se 1 g da amostra para erlenmeyer de 250 mL e adicionaram-se 100 mL da solução extratora, tampando com rolha de borracha. A mistura foi colocada em agitador tipo Wagner por

uma hora a 30–40 rpm, filtrando-se em papel faixa branca para balão de 250 mL. Na extração por fervura, foram adicionados 1 g da amostra e 100 mL da solução extratora em erlenmeyer de 250 mL. Cobriu-se a mistura com vidro de relógio e ferveu-se por cinco minutos, filtrando em papel faixa branca para balão de 250 mL. Nas duas formas de extração, o erlenmeyer e o filtro foram lavados com água destilada, transferindo-se para o balão, e o volume final foi completado. Preparou-se, também, uma prova em branco. Os teores de Cu foram quantificados por espectrofotometria de absorção atômica. Os dados de solubilidade de Cu foram submetidos à análise estatística pelo Sistema de Análise de Variância, SISVAR, UFLA (Ferrera, 2000), e comparados pelo teste de Scott & Knott a 5 % (Scott & Knott, 1974).

Efetou-se, também, a identificação dos principais minerais e eventuais resíduos nas amostras dos fertilizantes, por análise em difratômetro de raios-X, dotado de goniômetro vertical e geometria θ , variação angular de 2–60 ° 2 θ , radiação de CoK α , filtro de Fe e velocidade de exposição de 1 °2 θ .

A disponibilidade de Cu dos fertilizantes para a cultura do arroz foi estudada em experimento de casa de vegetação, em um solo com baixo teor de Cu. O solo, classificado como Neossolo Quartzarênico órtico (Embrapa, 1999), apresentava as seguintes características químicas e físicas: pH em água (1:2,5) 5,4; 0,8 cmol_c dm⁻³ de Al³⁺; 0,08 cmol_c dm⁻³ de K⁺; 0,5 cmol_c dm⁻³ de Ca²⁺; 0,2 cmol_c dm⁻³ de Mg²⁺; 3,2 cmol_c dm⁻³ de H + A; 8 % de saturação por bases (V); 13 g dm⁻³ de MO; 6,6 mg dm⁻³ de P; 0,1 mg dm⁻³ de Cu (Mehlich 1); 0,25 mg dm⁻³ de Cu (DTPA); 52 g kg⁻¹ de argila; 23 g kg⁻¹ de silte e 925 g kg⁻¹ de areia. Essas análises do solo foram efetuadas segundo Embrapa (1997), e a do teor de Cu (DTPA), de acordo com Lindsay & Norvell (1978).

Foram testadas quatro doses: 0; 0,75; 1,5 e 3 mg dm⁻³ de Cu de cada fonte, compondo um fatorial 4 x 6 (4 doses e 6 fontes). Utilizou-se o delineamento experimental inteiramente casualizado com quatro repetições, totalizando 96 parcelas em vasos de 5 mg dm⁻³ de solo.

Antes do plantio, aplicou-se carbonato de cálcio p.a. e hidroxicarbonato de magnésio p.a. na relação Ca:Mg 3:1, para elevar a saturação por bases do solo para 50 %, conforme recomendado por Alvarez V. & Ribeiro (1999). Os vasos permaneceram incubados por 15 dias, com umidade em torno de 60 % do volume total de poros (VTP). A seguir, foram adicionados, em mg dm⁻³ de solo, macronutrientes (N: 300, P: 200, K: 240, Ca: 90, Mg: 30 e S: 50) e micronutrientes (B: 0,5; Mn: 5; Zn: 5; Mo: 0,1 e Fe: 5), na forma de reagentes p.a., segundo Malavolta (1980). Os nutrientes foram aplicados em solução e misturados uniformemente ao solo. O N e o K foram parcelados em três aplicações iguais: no plantio, aos 35 e 55 dias após a emergência das plântulas. Todos os produtos com Cu foram adicionados antes do plantio, na forma

de pó, sendo misturados em todo o solo contido no vaso, exceto o sulfato de Cu, que foi aplicado em solução. As sementes de arroz, cultivar Canastra, foram tratadas com solução de hipoclorito de sódio a 1 %, colocando-se dez sementes por vaso. Após a emergência, foram desbastadas para seis plantas uniformes e vigorosas por vaso.

Aos 60 dias da emergência, no perfilhamento, cortaram-se quatro plantas por vaso rente ao solo, para avaliação de matéria seca e análise foliar. A parte aérea foi lavada em água destilada e deionizada, secada até massa constante em estufa de circulação forçada de ar a 60 °C, pesada e moída em moinho tipo Wiley. Efetuou-se a digestão nitroperclórica das amostras, em bloco digestor, para determinação do teor de Cu no extrato, conforme Malavolta et al. (1997). As duas plantas restantes foram mantidas nos vasos até o final do ciclo, para avaliar a produção de grãos. Após o corte, a parte aérea foi separada em folhas + colmos e em panículas. As raízes foram retiradas dos vasos e, nas amostras de solo, foi analisado o teor de Cu com os extratores Mehlich-1 (Mehlich, 1953) e DTPA (Lindsay & Norvell, 1978). As análises das plantas de arroz foram semelhantes às realizadas no perfilhamento.

Avaliou-se, também, o efeito residual do Cu aplicado ao solo, com o segundo cultivo de arroz. Neste, foram aplicados nutrientes com base na análise de solo e adubação de cobertura com N e K. As avaliações foram semelhantes às efetuadas no primeiro cultivo. Os dados foram submetidos à análise de variância, utilizando-se programa estatístico SISVAR (Ferrera, 2000).

Foram efetuadas correlações lineares de Pearson entre os teores de Cu extraído por todos os extratores com a quantidade de Cu acumulada nas plantas, utilizando o pacote estatístico SAEG (Ribeiro Jr., 2001). A recuperação do Cu do fertilizante pela planta foi calculada empregando-se o Índice de Eficiência Agrônômica (IEA) das fontes, em relação ao sulfato de cobre PA, tal como descrito por Vale & Alcarde (2002) para fertilizantes com Zn, utilizando-se a seguinte expressão:

$$IEA = \frac{Acúmulo_{fonte} - Acúmulo_{testemunha}}{Acúmulo_{CuSO_4 \cdot 5H_2O p.a.} - Acúmulo_{testemunha}}$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliação da solubilidade de cobre contido nos fertilizantes

Houve efeito altamente significativo ($P < 0,001$) das fontes e extratores utilizados sobre os teores de Cu, havendo também interação significativa entre estes (Quadro 1). De modo geral, a solubilidade em água foi mais baixa, exceto para o sulfato de Cu (F1) com o extrator DTPA e para a calcopirita (F4) com $CNA_{fervura}$. Os valores de Cu fornecidos pelo rótulo dos produtos foram iguais ou próximos aos fornecidos pela extração em água-régia (HCl + HNO_3), sugeridos pelos valores em HCl concentrado. Ambos foram superiores aos demais extratores testados.

Quadro 1. Teor de cobre fornecido pelo fabricante (rótulo) e determinado por diversos extratores nos produtos. F1 (sulfato de cobre pentaidratado p.a.); F2 (óxido de cobre 40 Ind.); F3 (óxido cúprico p.a.+ cobre metal moído p.a.); F4 (minério calcopirita); F5 (cobre metal moído p.a.); F6 (óxido cúprico p.a.)⁽¹⁾

Extrator	F1						F2						F3						F4						F5						F6																																																																																									
	g kg ⁻¹																																																																																																																							
Rótulo	25,43	A	40,40	b	90,00	a	32,50	a	99,80	a	79,60	a	25,18	a	40,80	a	88,77	b	31,77	b	99,79	a	79,45	a	25,41	a	36,02	c	59,19	c	3,34	c	69,33	b	78,26	b	24,53	b	0,02	i	0,18	j	0,70	g	0,003	i	2,47	h	25,38	a	10,60	e	19,58	f	1,09	f	1,77	h	26,20	c	24,04	c	10,44	e	10,17	g	1,08	f	6,06	e	9,94	d	24,54	b	8,48	f	41,99	e	1,52	e	23,72	c	6,68	e	25,20	a	16,32	d	57,64	d	0,45	h	7,32	d	78,61	b	23,18	d	5,56	g	5,44	h	2,07	d	2,41	g	5,28	h	21,62	e	1,06	h	2,74	i	1,44	e	3,07	f	3,91	g

⁽¹⁾ Médias seguidas das mesmas letras, nas colunas, não diferem entre si (Scott & Knott, 5 %).

A solubilidade do sulfato de Cu (F1) foi semelhante na maioria dos extratores. Ocorreu diferença estatística entre estes, com menores valores para o DTPA (agitação e fervura) (Quadro 1). Essa baixa solubilização do DTPA foi observada por Vale & Alcarde (1999, 2002), o que, segundo Norvell (1984), quando utilizado em solo, pode estar relacionado à excessiva quantidade de Cu no solo, que pode exceder a capacidade quelante do extrator. Esse fato poderia acontecer com os fertilizantes, pois as fontes testadas contêm concentrações bem elevadas desse micronutriente. O excesso de metais também comprometeu a eficácia do DTPA no trabalho de Paim (2002). Em solo contaminado por resíduos de mineração de Zn, com elevadas concentrações de Pb, Cd, Cu e Zn, o extrator Mehlich-1 (HCl 0,05 mol L^{-1} e H_2SO_4 0,0125 mol L^{-1}) foi mais eficiente que o DTPA na extração de metais pesados em solos.

Para o óxido de Cu 40 Ind. (F2), houve elevada solubilização tanto pelo HCl quanto pelo $\text{HCl} + \text{HNO}_3$, seguido do $\text{CNA}_{\text{fervura}}$. A solubilidade dessa fonte foi praticamente nula em água e muito baixa em DTPA. Na mistura de óxido cúprico p.a. e Cu metálico (F3), ocorreu maior solubilização pelas extrações totais, seguido pelo $\text{CNA}_{\text{fervura}}$ e $\text{CNA}_{\text{agitação}}$. Por sua vez, houve menor solubilização em água e em DTPA, nas duas formas de extração.

Quanto ao minério calcopirita (F4), a extração em HCl foi menor que em $\text{HCl} + \text{HNO}_3$. Na análise de fertilizantes do tipo fritas e misturas que contenham a calcopirita, utiliza-se, geralmente, uma mistura de $\text{HF} + \text{HClO}_4$ (Brasil, 1983). Contudo, quando se utilizam os extratores $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ ou o HCl , resultados podem ser irrealistas, mesmo que fontes não-fritas sejam utilizadas, com relação à disponibilidade para as plantas.

Houve alta solubilização do Cu metálico (F5) em alguns dos extratores testados, que seria explicada, possivelmente, pelos resultados obtidos na análise por DRX (dados não apresentados) de amostras em pó. Nos difratogramas não foram detectadas fases cristalinas do mineral correspondente, inferindo-se que este se encontra na forma amorfa, de mais fácil dissolução, e, teoricamente, mais disponível às plantas. Altas extrações dos teores totais com HCl e $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ foram observadas também para o óxido cúprico p.a. (F6), bem como baixa solubilização em água e DTPA. Observa-se que o $\text{CNA}_{\text{fervura}}$ solubilizou teores de Cu que não diferiram estatisticamente do teor total em HCl nessa fonte.

Ocorreu, de maneira geral, solubilização intermediária das fontes por meio do CNA e também do AC. A ação solubilizante das soluções de CNA e AC sobre fertilizantes fosfatados foi investigada por Alcarde & Ponchio (1979). Esses autores mencionam as constantes de estabilidade dos complexos que o $\text{AC-C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})^3$ e seus íons podem formar com alguns cátions, considerando o pH da solução. Em

pH 7 do CNA, predomina citrato³⁻, o qual, na presença de cátions polivalentes, forma complexos mais estáveis na forma $\text{Al}(\text{OH})$ -citrato, Fe -citrato, Al -citrato e Cu -citrato. Por outro lado, em pH 2,3 do AC 20 g L^{-1} , ocorre predomínio de Fe-H_2 citrato, Cu-H_3 citrato, Ca-H_3 citrato e Mg-H_2 citrato. Entretanto, as constantes de estabilidade desse último grupo de complexos são muito inferiores às do primeiro grupo. Observa-se, desse modo, o potencial dessas soluções na extração de fontes contendo Cu, principalmente o CNA.

De maneira geral, a água foi pouco eficiente em extrair Cu das fontes testadas, exceto para o sulfato de Cu (F1) (Quadro 2). Quando se excluiu essa fonte, a água extraiu, em média, cerca de 1,37 % do Cu em relação ao total em HCl . O $\text{CNA}_{\text{fervura}}$ extraiu bem mais, solubilizando, em média, de todas as fontes, 65 % do teor de Cu. Essa tendência de extração foi semelhante à encontrada por Vale & Alcarde (1999, 2002), para fertilizantes com Zn, e por Alcarde & Vale (2003), para formulações de fertilizantes com micronutrientes.

O sulfato (F1) foi a fonte de maior solubilidade em todos os extratores. O óxido cúprico p.a. (F6) também apresentou elevada solubilização em $\text{CNA}_{\text{fervura}}$, não diferindo estatisticamente do sulfato (F1). O óxido cúprico p.a. (F6) mostrou solubilidade intermediária em $\text{AC}_{\text{agitação}}$, que diminuiu nesse mesmo extrator, com fervura.

Os materiais utilizados no experimento se encontravam em forma de pó fino e, como verificado, com solubilidade bem baixa em água. Segundo Mortvedt (1991), alguns óxidos, como Cu_2O , podem ser usados diretamente do material extraído das minas, mas devem ser aplicados na forma de pó e misturados com o solo, para aumentar a eficiência de absorção pelas plantas. Essa disponibilidade para as plantas, de nutrientes provenientes de óxidos insolúveis em água, é inversamente proporcional ao tamanho de partículas, devido à diminuição da superfície específica. Uma regra prática, conforme o autor, é que a fonte de micronutriente deve ser constituída de pelo menos um terço na forma solúvel em água para ser eficiente na forma granulada. Moraes et al. (2004) também observaram que produtos comerciais e mistura pró-análise com micronutrientes na forma de pó proporcionaram produtividades de grãos de arroz semelhantes, porém superiores às obtidas pela formulação granulada e testemunha.

O Cu metal moído p.a. (F5) apresentou solubilidade em água praticamente nula e 34,21 % em $\text{CNA}_{\text{agitação}}$, em relação ao teor total. Em geral, observou-se que o Cu metálico (F5), mesmo não estando na forma cristalina, foi pouco solubilizado pelos diferentes extratores. Daí a importância de experimentos com fontes metálicas, para verificar a real disponibilidade destas às plantas. O óxido de Cu 40 Ind. (F2) apresentou baixa solubilidade em água e em $\text{DTPA}_{\text{fervura}}$, em relação ao teor total (Quadro 2).

Quadro 2. Teores de cobre extraído por diversos extratores em relação ao total extraído em HCl nos produtos: F1 (sulfato de cobre pentaidratado p.a.); F2 (óxido de cobre 40 Ind.); F3 (óxido cúprico p.a. + cobre metal moído p.a.); F4 (minério calcopirita); F5 (cobre metal moído p.a.); F6 (óxido cúprico p.a.)⁽¹⁾

Extrator	F1	F2	F3	F4	F5	F6
H ₂ O	96,54 a	0,05 d	0,30 d	21,04 b	0,004 c	3,16 c
AC _{agitação}	99,91 a	29,43 c	33,08 b	32,70 b	2,55 b	33,48 b
AC _{fervura}	94,61 a	28,98 c	17,18 d	32,20 b	8,73 e	12,70 e
CNA _{agitação}	96,60 a	23,54 e	70,95 b	45,57 c	34,21 f	8,53 f
CNA _{fervura}	99,18 a	45,33 c	97,39 b	13,36 d	10,55 a	100,44 a
DTPA _{agitação}	91,23 a	15,43 c	9,19 d	61,81 b	3,47 e	6,74 e
DTPA _{fervura}	85,12 a	2,95 c	4,64 c	43,07 b	4,43 c	5,00 c

⁽¹⁾ Médias seguidas das mesmas letras, nas linhas, não diferem entre si (Scott & Knott, 5 %).

Avaliação da disponibilidade de cobre contido nos fertilizantes

Não foram observadas correlações significativas entre a quantidade total acumulada na matéria seca das plantas de arroz e os teores de Cu nos fertilizantes no primeiro cultivo (Quadro 3). No segundo cultivo, observou-se correlação significativa para o extrator HCl, provavelmente devido ao grande acúmulo de Cu obtido pelas plantas de arroz. Os métodos AC_{agitação} e CNA_{fervura} correlacionaram-se significativamente com a quantidade total de Cu acumulada.

Em experimento com fontes de micronutrientes, Vale & Alcarde (1999) também encontraram correlação significativa para o teor total em HCl (0,56*), AC (0,64**) e CNA (0,73**). Esses autores utilizaram o teste de Neubauer & Schneider descrito por Catani & Bergamin Filho (1961), de rápida realização em placas de Petri com fontes insolúveis e apenas uma fonte solúvel de Cu. Em outro trabalho, Vale & Alcarde (2002) observaram que o Zn de fontes p.a. (sulfato, óxido e Zn metálico) e de fritas comerciais, solubilizado pelo CNA_{fervura}, apresentou as maiores correlações com o absorvido pela planta em Neossolo Quartzarênico, em casa de vegetação. Esses autores encontraram correlações entre o acumulado em plantas e o extraído pelo CNA_{fervura} de 0,92** para o arroz e 0,96** para o milho. Para extração em HCl, a correlação obtida foi de 0,82**, em ambas as culturas. Vale & Alcarde (1999) e Vale (2001) mostraram que o B nos fertilizantes não apresenta problema de disponibilidade para as plantas, tendo todos os extratores (inclusive CNA_{fervura} e HCl, entre outros) apresentado altas correlações com o acumulado na matéria seca de parte aérea em plantas de arroz e soja. A utilização de soluções extratoras de multinutrientes é de grande importância para os laboratórios de análise de rotina,

pois possibilita redução de custos e aumenta a praticidade de uso nos laboratórios. As informações obtidas neste estudo, aliadas às obtidas por Vale & Alcarde (1999, 2002) e Vale (2001), sugerem a recomendação da solução de citrato neutro de amônio (1 + 9) sob fervura por cinco minutos como um extrator confiável para avaliar os teores de micronutrientes, notadamente o Cu e o Zn, em fertilizantes.

De maneira geral, as fontes utilizadas apresentaram índice de eficiência agrônômica (IEA) acima de 100 % (Quadro 4). Isso demonstra o potencial desses fertilizantes para arroz, exceto para as fontes óxido de cobre 40 Ind. (F2) e minério calcopirita (F4). Na menor dose de Cu, algumas fontes tiveram IEA maior ou próximo do padrão, principalmente no segundo cultivo. Em parte, isso se deve à utilização das fontes na forma de pó fino, o que aumenta sua eficiência. No segundo cultivo, os IEAs foram superiores na maioria dos casos, possivelmente devido à maior solubilização das fontes utilizadas.

A solubilização dos produtos usados como fertilizantes, quando se utilizou o CNA_{fervura}, foi semelhante à que ocorreu durante o cultivo das culturas (Quadro 2). As fontes com a mistura (F3) e o óxido cúprico p.a. (F6) disponibilizaram mais Cu. Entretanto, esse método subestimou parte do Cu disponível às plantas vindo do Cu metálico (F5). Este encontrava-se na forma amorfa, o que garantiu essa maior disponibilidade às plantas de arroz. O teor total em HCl indicou melhor a real disponibilidade de Cu desta fonte às plantas. No primeiro cultivo, as fontes óxido de Cu 40 Ind. (F2) e calcopirita (F4) mostraram, tanto pelo CNA_{fervura} quanto pelo acúmulo de Cu nas plantas, menor disponibilidade às plantas. No segundo cultivo esses valores se elevaram, mostrando que houve maior solubilização delas.

Quadro 3. Coeficiente de correlação linear de Pearson (r) entre os teores de cobre nos fertilizantes por diferentes métodos de extração e a quantidade total de cobre acumulada nas plantas de arroz no primeiro e segundo cultivo

Extrator	Quantidade total de Cu acumulada	
	1º Cultivo	2º Cultivo
HCl	0,68 ^{ns}	0,81*
H ₂ O	0,43 ^{ns}	0,23 ^{ns}
AC _{agitação}	0,68 ^{ns}	0,77*
AC _{fervura}	0,53 ^{ns}	0,49 ^{ns}
CNA _{agitação}	0,39 ^{ns}	0,53 ^{ns}
CNA _{fervura}	0,64 ^{ns}	0,83*
DTPA _{agitação}	0,41 ^{ns}	0,29 ^{ns}
DTPA _{fervura}	0,50 ^{ns}	0,30 ^{ns}

* e ns: significativo a 5 % e não-significativo, respectivamente.

Quadro 4. Índice de Eficiência Agronômica para as fontes de cobre utilizadas, em relação ao sulfato de cobre p.a. F1 (sulfato de cobre pentaidratado p.a.); F2 (óxido de cobre 40 Ind.); F3 (óxido cúprico p.a.+ cobre metal moído p.a.); F4 (minério calcopirita); F5 (cobre metal moído p.a.); F6 (óxido cúprico p.a.) nas diferentes doses

	Índice de Eficiência Agronômica					
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
	%					
Acumulado total	1º Cultivo					
	Dose de 0,75 mg dm ⁻³					
	100	59	110	44	188	142
	Dose de 1,50 mg dm ⁻³					
	100	42	79	40	91	111
	Dose de 3,00 mg dm ⁻³					
	100	63	116	56	110	125
Acumulado total	2º Cultivo					
	Dose de 0,75 mg dm ⁻³					
	100	142	310	132	329	74
	Dose de 1,50 mg dm ⁻³					
	100	56	112	25	90	130
	Dose de 3,00 mg dm ⁻³					
	100	70	87	23	87	88

CONCLUSÕES

1. Os fertilizantes cúpricos apresentaram solubilidade diferenciada de Cu. Os teores de Cu disponível foram diferentes daqueles obtidos pela determinação do teor total.

2. Todas as fontes testadas foram eficientes em prover Cu às plantas. As fontes minério calcopirita e óxido de Cu 40 Ind. disponibilizaram menores quantidades do nutriente às plantas de arroz.

3. Todas as fontes apresentaram efeito residual de Cu no solo após o segundo cultivo das plantas de arroz.

4. O método de determinação pelo teor total, adotado pela legislação brasileira, mostrou-se inadequado do ponto de vista agrônomo para avaliação da disponibilidade de Cu.

5. O citrato neutro de amônio (1 + 9), na relação 1:100 e com fervura por cinco minutos, mostrou-se um método confiável para determinação do teor de Cu disponível em fertilizantes.

LITERATURA CITADA

- ALCARDE, J.C. & PONCHIO, C.O. A ação solubilizante das soluções de citrato de amônio e de ácido cítrico sobre fertilizantes fosfatados. *R. Bras. Ci. Solo*, 3:173-178, 1979.
- ALCARDE, J.C. & VALE, F. Solubilidade de micronutrientes contidos em formulações de fertilizantes, em extratores químicos. *R. Bras. Ci. Solo*, 27:363-372, 2003.
- ALVAREZ V., V.H. & RIBEIRO, A.C. Calagem. In: COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS. Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais- 5ª Aproximação. Viçosa, MG, 1999. p.43-60.
- BRASIL, Ministério da Agricultura. Análises de corretivos, fertilizantes e inoculantes - Métodos oficiais. Brasília, Laboratório Nacional de Referência Vegetal (LANARV)/Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária, 1983. 104p.
- CATANI, R.A. & BERGAMIN FILHO, H. Sobre uma modificação no método de Neubauer. *An. ESALQ*, 18:287-299, 1961.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solos. 2. ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. Rio de Janeiro, 1999. 412p.
- FERRERA, D.F. Análises estatísticas por meio do sisvar para Windows versão 4.0. In: REUNIÃO ANUAL DA REGIÃO BRASILEIRA DA SOCIEDADE INTERNACIONAL DE BIOMETRIA, 45., São Carlos, 2000. Anais. São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, 2000. p.255-258.
- GILKES, R.J. & LIM-NUNEZ, R. Insoluble copper phosphates in copper super-phosphate and their availability to plants. *Aust. J. Soil Res.*, 17:325-334, 1979.
- GILKES, R.J. & SADLEIR, S.B. Availability to wheat of copper from various sources including copper super phosphate. *Aust. J. Soil Res.*, 16:113-120, 1978.
- LINDSAY, W.L. & NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43:421-428, 1978.
- MALAVOLTA, E. Elementos de nutrição mineral de plantas. São Paulo, Ceres, 1980. 251p.
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C. & OLIVEIRA, S.A. Avaliação do estado nutricional das plantas: Princípios e aplicações. 2.ed. Piracicaba, POTAFOS, 1997. 319p.
- MEHLICH, A. Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH₄. Raleigh, North Carolina Soil Test Division, 1953. (não publicado)
- MORAES, M.F.; SANTOS, M.G.; BERMÚDEZ-ZAMBRANO, O.D.; MALAVOLTA, M.; RAPOSO, R.W.C.; CABRAL, C.P. & MALAVOLTA, E. Resposta do arroz em casa de vegetação a fontes de micronutrientes de diferentes granulometria e solubilidade. *Pesq. Agropec. Bras.*, 39:611-614, 2004.
- MORTVEDT, J.J. Micronutrients fertilizer technology. In: MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAN, L.M. & WELCH, R.M., eds. Micronutrients in agriculture. 2 ed. Madison, Soil Science Society of America, 1991. p.523-548.
- NORVEL, W.A. Comparison of chelating agents as extractants for metals in diverse soil materials. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:1285-1292, 1984.
- PAIM, L.A. Contaminação do solo por metais pesados, silício e fósforo como agentes amenizadores. Lavras, Universidade Federal de Lavras, 2002. 67p. (Tese de Mestrado)
- RIBEIRO Jr., J.I.R. Análises estatísticas no SAEG. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 2001.301p.
- RODELLA, A.A. & ALCARDE, J.C. Legislação sobre micronutrientes e metais pesados. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B.van & ABREU, C.A., eds. Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal, CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. p.555-574.
- SCOTT, A.J. & KNOTT, M.A. Cluster analysis method for grouping means in the analysis of variance. *Biometric*, 30:507-512, 1974.
- VALE, F. Avaliação e caracterização da disponibilidade de boro e zinco contidos em fertilizantes. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2001. 91p (Tese de Doutorado)
- VALE, F. & ALCARDE, J.C. Solubilidade e disponibilidade dos micronutrientes em fertilizantes. *R. Bras. Ci. Solo*, 23: 441-451, 1999.
- VALE, F. & ALCARDE, J.C. Extratores para avaliar a disponibilidade do zinco em fertilizantes. *R. Bras. Ci. Solo*, 26:655-662, 2002.