

NÚBIA MICHELI ZAVAGLIA PEREIRA

**INFLUÊNCIA DO pH E DA ADIÇÃO DE ZINCO NA MASSA SECA DE
MILHO E NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE DOIS SOLOS ÁCIDOS**

LAGES

Estado de Santa Catarina - Brasil

Julho - 2005

NÚBIA MICHELI ZAVAGLIA PEREIRA

Engenheira Agrônoma

**INFLUÊNCIA DO pH E DA ADIÇÃO DE ZINCO NA MASSA
SECA DE MILHO E NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE DOIS SOLOS
ÁCIDOS**

Orientador: Prof. PhD. **PAULO ROBERTO ERNANI**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Santa Catarina – Centro de Ciências Agroveterinárias, como um dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciência do Solo, Área de Concentração em Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas.

LAGES

Estado de Santa Catarina - Brasil

Julho - 2005

NÚBIA MICHELI ZAVAGLIA PEREIRA
Engenheira Agrônoma

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DO SOLO

**INFLUÊNCIA DO pH E DA ADIÇÃO DE ZINCO NA MASSA SECA DE MILHO E NA
COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE DOIS SOLOS ÁCIDOS**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do Título de
MESTRE EM CIÊNCIA DO SOLO, Área de Concentração em Fertilidade do Solo e Nutrição
de Plantas

BANCA EXAMINADORA

PhD. PAULO ROBERTO ERNANI
Orientador – CAV/UDESC

PhD. LUIS SANGOI
CAV/UDESC

PhD. CARLOS ALBERTO BISSANI
Departamento de Solos - UFRGS

Dr. PAULO CEZAR CASSOL
Diretor Geral do Centro de Ciências
Agroveterinárias – CAV/UDESC

“E ainda que tivesse o *dom de profecia*,
e conhecesse todos os mistérios e toda
a ciência, e ainda que tivesse toda a fé,
de maneira tal que transportasse os montes,
e não tivesse amor, nada seria”.

(I Cor 13:2)

(aos meus pais, Hélio Vianei da Luz Pereira e
Evanildes Terezinha Zavaglia Pereira, e
minha irmã, Mônica Juliani Zavaglia Pereira)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me presenteado com uma família maravilhosa;

Ao meu orientador Prof. Paulo Roberto Ernani, pelos conhecimentos compartilhados, pela atenção e principalmente pela amizade;

Ao Prof. Jaime Antonio de Almeida, pela amizade;

Às amigas Prof. Márcia Simonete e Sulamita Figueiredo;

Aos laboratoristas Alcir, Henrique e Fátima, pelo auxílio laboratorial;

Ao Centro de Ciências Agroveterinárias (CAV) da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), pela oportunidade de realização do curso;

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE FIGURAS	x
RESUMO	xii
SUMMARY	xiv
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 Absorção, translocação e redistribuição de micronutrientes na planta	3
2.2 Sintomas de deficiência e de toxidez de Zn às plantas.....	3
2.3 Nível crítico de Zn na planta.....	5
2.4 Disponibilidade de Zn às plantas.....	5
2.5 Funções do Zn na planta.....	6
2.6 Resposta das culturas à adição de Zn.....	6
2.7 Formas de ocorrência de Zn nos minerais e no solo.....	7
2.8 Fatores que afetam a disponibilidade do Zn.....	9
2.8.1 pH do solo.....	9
2.8.2 Adsorção.....	11
2.8.2.1 Adsorção por óxidos.....	12
2.8.2.2 Adsorção pela matéria orgânica do solo.....	13
2.8.2.3 Adsorção por fósforo.....	14

2.8.3 Mecanismo que regula a forma trocável do Zn.....	15
2.8.4 Influência de práticas agrícolas de controle da disponibilidade de Zn.....	16
2.9 Métodos para avaliar a disponibilidade de Zn no solo.....	17
2.10 Teores críticos de Zn no solo.....	19
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	20
3.1 Experimento em casa-de-vegetação.....	20
3.2 Experimento em laboratório (Isotermas de Adsorção de Zn).....	22
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
4.1 Experimento em casa-de-vegetação.....	24
4.1.1 Teor de Zn extraído do Nitossolo Vermelho.....	24
4.1.2 Teor de Zn extraído do Cambissolo Húmico.....	27
4.1.3 Correlação entre o Zn extraído por Mehlich-3 e HCl 0,1 mo L ⁻¹	30
4.1.4 Produção de massa seca.....	32
4.1.4.1 No Nitossolo Vermelho.....	32
4.1.4.2 No Cambissolo Húmico.....	35
4.1.5 Concentração de Zn no tecido vegetal e quantidade absorvida pelo milho.....	37
4.1.5.1 No Nitossolo Vermelho.....	37
4.1.5.2 No Cambissolo Húmico.....	40
4.1.6 Correlação entre Zn no solo e Zn absorvido.....	43
4.2 Experimento em laboratório (Isotermas de Adsorção de Zn).....	48
5 CONCLUSÕES	50
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

LISTA DE TABELAS

	Página
1. Teor de zinco no solo (mg dm ⁻³) extraído pelo método HCl 0,1 mol L ⁻¹ dos quatro cultivos de milho do Nitossolo Vermelho, em função do pH do solo e da adição de zinco antecedendo o primeiro cultivo. Média de três repetições.	25
2. Teor de zinco no solo (mg dm ⁻³) extraído pelo método Mehlich-3 dos quatro cultivos de milho do Nitossolo Vermelho, em função do pH do solo e da adição de zinco antecedendo o primeiro cultivo. Média de três repetições.	26
3. Teor de zinco no solo (mg dm ⁻³) extraído pelo método HCl 0,1 mol L ⁻¹ dos quatro cultivos de milho do Cambissolo Húmico, em função do pH do solo e da adição de zinco antecedendo o primeiro cultivo. Média de três repetições.	28
4. Teor de zinco no solo (mg dm ⁻³) extraído pelo método Mehlich-3 dos quatro cultivos de milho do Cambissolo Húmico, em função do pH do solo e da adição de zinco antecedendo o primeiro cultivo. Média de três repetições.	29
5. Rendimento de massa seca (g) de plantas de milho do primeiro cultivo do Nitossolo Vermelho, em função do pH do solo e da adição de zinco antecedendo o primeiro cultivo. Média de três repetições.....	33

6. Concentração de zinco (mg dm^{-3}) no tecido vegetal da parte aérea de plantas de milho dos quatro cultivos do Nitossolo Vermelho, em função do pH do solo e da adição de zinco antecedendo o primeiro cultivo. Média de três repetições.	38
7. Quantidade de zinco absorvida ($\mu\text{g vaso}^{-1}$) dos quatro cultivos do Nitossolo Vermelho, em função do pH do solo e da adição de zinco antecedendo o primeiro cultivo. Média de três repetições.....	39
8. Concentração de zinco (mg dm^{-3}) no tecido vegetal da parte aérea de plantas de milho dos quatro cultivos do Cambissolo Húmico, em função do pH do solo e da adição de zinco antecedendo o primeiro cultivo. Média de três repetições.....	41
9. Quantidade de zinco absorvida ($\mu\text{g vaso}^{-1}$) dos quatro cultivos do Cambissolo Húmico, em função do pH do solo e da adição de zinco antecedendo o primeiro cultivo. Média de três repetições.	42

LISTA DE FIGURAS

	Página
1. Correlação entre os extractores Mehlich-3 e HCl 0,1 mol L ⁻¹ para o teor de Zn extraído do solo (mg dm ⁻³) do primeiro (a), segundo (b), terceiro (c) e quarto (d) cultivo de milho do Nitossolo Vermelho (p < 0,0001).....	31
2. Correlação entre os extractores Mehlich-3 e HCl 0,1 mol L ⁻¹ para o teor de Zn extraído do solo (mg dm ⁻³) do primeiro (a), segundo (b), terceiro (c) e quarto (d) cultivo de milho do Cambissolo Húmico (p < 0,0001).....	32
3. Rendimento de massa seca (g) das plantas de milho em função das doses de Zn (mg dm ⁻³) do segundo cultivo do Nitossolo Vermelho (p < 0,05). Média de quatro níveis de pH.....	34
4. Rendimento de massa seca (g) das plantas de milho em função do pH do solo do segundo (a), terceiro (b) e quarto (c) cultivo do Nitossolo Vermelho (p < 0,05). Média de quatro doses de Zn.....	34
5. Rendimento de massa seca (g) das plantas de milho em função do pH do solo do primeiro (a), segundo (b), terceiro (c) e quarto (d) cultivo do Cambissolo Húmico (p < 0,05). Média de quatro doses de Zn.....	37
6. Correlação entre o teor de Zn no solo (mg dm ⁻³) extraído com HCl 0,1 mol L ⁻¹ e a quantidade de Zn absorvida (μg vaso ⁻¹) do primeiro (a), segundo (b), terceiro (c) e quarto (d) cultivo de milho do Nitossolo Vermelho (p < 0,0001).....	44
7. Correlação entre o teor de Zn no solo (mg dm ⁻³) extraído com Mehlich-3 e a quantidade de Zn absorvida (μg vaso ⁻¹) do primeiro (a), segundo (b), terceiro (c) e quarto (d) cultivo de milho do Nitossolo Vermelho (p < 0,0001).....	45

8. Correlação entre o teor de Zn no solo (mg dm^{-3}) extraído com HCl 0,1 mol L^{-1} e a quantidade de Zn absorvida ($\mu\text{g vaso}^{-1}$) do primeiro (a), segundo (b), terceiro (c) e quarto (d) cultivo de milho do Cambissolo Húmico ($p < 0,0001$).....	46
9. Correlação entre o teor de Zn no solo (mg dm^{-3}) extraído com Mehlich-3 e a quantidade de Zn absorvida ($\mu\text{g vaso}^{-1}$) do primeiro (a), segundo (b), terceiro (c) e quarto (d) cultivo de milho do Cambissolo Húmico ($p < 0,0001$).....	47
10. Relação entre o teor de Zn adicionado ($\mu\text{g 2g}^{-2}$) e adsorvido ($\mu\text{g 2g}^{-2}$) na solução de equilíbrio: (a) em um Nitossolo Vermelho; (b) em um Cambissolo Húmico ($p < 0,05$). Média de duas doses de Zn (5,0 ou 20,0 mg dm^{-3}).....	48

INFLUÊNCIA DO pH E DA ADIÇÃO DE ZINCO NA MASSA SECA DE MILHO E NA COMPISIÇÃO QUÍMICA DE DOIS SOLOS ÁCIDOS

Autor: NÚBIA MICHELI ZAVAGLIA PEREIRA

Orientador: Prof. PhD. PAULO ROBERTO ERNANI

RESUMO

O pH afeta as reações do Zn no solo e assim pode influenciar a disponibilidade desse nutriente aos vegetais. É importante, entretanto, quantificar a magnitude dessa influência em vários tipos de solos. O presente trabalho objetivou avaliar o efeito do pH e da adição de Zn no rendimento de matéria seca de milho e na composição química de dois solos ácidos catarinenses. O experimento foi conduzido em casa de vegetação, em vasos com 3,0 kg de solo (base seca) de um Nitossolo Vermelho (NV) e um Cambissolo Húmico (CH), sobre os quais foram desenvolvidos quatro cultivos de milho. Os tratamentos consistiram de um fatorial com quatro valores de pH (natural, 5,5, 6,0 ou 6,5) e quatro doses de Zn (0, 10, 40 e 80 mg dm⁻³). Além disso, foi também conduzido um experimento de laboratório quantificando o efeito do pH e da dose de Zn na adsorção desse nutriente por meio de isotermas de adsorção. Os maiores teores de Zn, nos dois solos foram encontrados nos tratamentos sem calcário. A solução de Mehlich-3 extraiu menos Zn do que a solução de HCl 0,1 mol L⁻¹, porém houve uma alta correlação entre os valores de Zn quantificados pelos dois extratores. Independente da solução extratora, os teores de Zn estiveram sempre acima do nível crítico (0,5 mg kg⁻¹) em todos os tratamentos. Os maiores rendimentos de massa seca de milho geralmente ocorreram nos tratamentos com pH 5,5. A adição de Zn ao solo causou efeito sobre o rendimento

de massa seca no primeiro e segundo cultivos do Nitossolo Vermelho, entretanto, no Cambissolo Húmico a adição de Zn não causou nenhum efeito sobre a massa seca. A concentração de Zn na planta e a quantidade de Zn absorvida correlacionaram-se positivamente com a adição de Zn e negativamente com o pH. Houve uma alta correlação entre as quantidades de Zn extraídas do solo e as absorvidas pelo milho. Nos dois solos, a adsorção de Zn aumentou linearmente com a elevação da dose adicionada e foi muito menor no solo sem calcário do que nos demais valores de pH, nos quais mais de 90% do Zn adicionado foi adsorvido. A isoterma tipo-C foi a que melhor descreveu a relação entre Zn adicionado e Zn adsorvido, para ambos os solos.

Termos de indexação: disponibilidade de Zn, absorção de Zn, adsorção de Zn, pH do solo.

INFLUENCE OF pH AND ZINC ADDITION ON MAIZE DRY MASS AND ON CHEMICAL COMPOSITION OF TWO ACIDS SOILS

Author: NÚBIA MICHELI ZAVAGLIA PEREIRA

Adviser: Prof. PhD. PAULO ROBERTO ERNANI

SUMMARY

The soil pH affects Zn reactions in the soil and thus can affect Zn availability to crops. It is important, however, to quantify the magnitude of this reaction in many types of soils. This study was carried out to evaluate the effect of both pH and Zn addition on dry matter yield and chemical composition of two Brazilian soils, from the state of Santa Catarina. The experiment was conducted in a greenhouse using an Entisol and an Oxisol into which were developed four maize cycles of 30-days each. The experimental units were constituted by pots of 3.0 kg of soil (dry matter base). Treatments consisted of four values of pH (natural, 5.5, 6.0 and 6.5) and four values of Zn (0, 10, 40, and 80 mg dm⁻³) as ZnCl₂. In addition, it was run an additional experiment in the laboratory to evaluate the effect of soil pH and Zn rates on Zn adsorption through adsorption isotherms. The highest Zn values were found in the treatments with no liming, in both soils. The Mehlich-3 method always extracted less Zn than the HCl solution, however, there was a high relationship between both Zn extraction methods. Regardless of the extracting solution, soil Zn values in all treatments were always above the critical level (0.5 mg kg⁻¹). The highest values for maize dry mass generally occurred on treatments with pH 5.5. Addition of Zn to the soil had effect on maize dry mass of first and second crops in the Entisol. In the Oxisol, addition of Zn had no effect on maize dry mass regardless of corn cycle. In both

soils, Zn adsorption increased linearly with increases on Zn rate added and it was lowest in absence of liming. On limed treatments, more than 90% of Zn added was adsorbed. The relationship between Zn added and Zn adsorbed was best described by the type-C isotherm.

Index terms: Zn availability, Zn uptake, Zn adsorption, soil pH.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, tem se intensificado o uso de micronutrientes na agricultura brasileira, em função da produção de grãos no Brasil ter apresentado um aumento considerável. A produção de grãos é uma atividade importante para a economia, pois além de ser uma geradora de divisas é responsável por milhões de empregos diretos e indiretos. O agricultor brasileiro, para ser competitivo no mercado, necessita aumentar a produtividade com consequente redução de custos.

A importância dos micronutrientes pode ser entendida através das funções que exercem no metabolismo das plantas, atuando como catalisadores. Alguns fatores podem interferir na absorção deles pelas plantas. Aplicações sucessivas de calcário podem causar diminuição na disponibilidade da maioria dos micronutrientes, em função do aumento da intensidade das reações de adsorção resultante da elevação do pH do solo.

O zinco é o micronutriente normalmente propenso a se tornar deficiente. A disponibilidade dele é muita influenciada pela reação de adsorção química, onde cátions ligam-se fortemente a grupos funcionais que se encontram nas superfícies externas de argilo-minerais, da matéria orgânica, e, principalmente, de óxidos e hidróxidos. A efetivação dessa ligação promove o deslocamento de prótons (H^+) para a solução do solo, indicando que ao se elevar o pH ocorre uma maior adsorção de zinco. Por esta razão, não se recomenda elevar o pH do solo para valores maiores que 7,0. Além do pH, a disponibilidade de zinco aos vegetais é influenciada pelo teor de fósforo, que, quando em excesso, deprime a absorção desse micronutriente pelas plantas.

O milho é uma das culturas mais exigentes em zinco. Em condições deficientes, pode causar reduções severas no crescimento e no desenvolvimento das plantas, com o consequente decréscimo no rendimento de grãos. Solos pouco cultivados normalmente suprem o zinco para as culturas. Com a intensificação dos cultivos, entretanto, há uma tendência do mesmo se tornar limitante, caso não seja aplicado através dos fertilizantes, principalmente em condições que favoreçam o decréscimo de sua disponibilidade, como altos valores de pH e de fósforo no solo. Além do pH e do teor de P, a necessidade da adição de zinco ao solo varia com o tipo de solo, com a intensidade de cultivo e com as condições climáticas. Tanto os técnicos quanto os produtores têm muitas dificuldades em decidir quando realmente há necessidade de aplicar zinco ao solo, principalmente porque há uma pressão dos setores comerciais ligados à indústria de fertilizantes, incentivando a aplicação indiscriminada do mesmo, assim como de outros micronutrientes. Essa tomada de decisão somente será atingida quando houver um número de informações científicas dando suporte para o que deve ser feito em cada situação particular de lavoura. Além disso, o zinco é um metal pesado, e seu uso indiscriminado pode contaminar as águas subterrâneas, com consequências negativas para o meio ambiente.

Como a disponibilidade de zinco depende das características químicas e mineralógicas do solo, objetivou-se avaliar o efeito do pH e da adição de zinco em dois solos com características contrastantes: i) na disponibilidade e na absorção de zinco por plantas de milho, em cultivos sucessivos, e ii) na relação entre o Zn-solução e o Zn-adsorvido por meio de isotermas de adsorção.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Absorção, translocação e redistribuição de micronutrientes na planta

O suprimento dos nutrientes do solo às raízes ocorre por intercepção radicular; fluxo de massa e difusão (Barber & Olsen, 1968; Corey, 1973), enquanto que a absorção dos mesmos pelas plantas pode acontecer por processos passivos (rápidos) ou ativos (lentos) (Dechen et al., 1991b).

O transporte dos nutrientes à longa distância dentro da planta ocorre principalmente pelo xilema (Fried & Shapiro, 1961). Com exceção do boro (B) e do manganês (Mn), os demais micronutrientes (zinc, manganês, cobre, ferro e cloro) são transportados, no todo ou em parte, associados com compostos orgânicos que se deslocam para o pólo positivo no campo eletroforético (Tiffin, 1972).

Quanto à redistribuição, principalmente nos vasos do floema, o Cl e o Mo são móveis, o B é imóvel, e os demais (Zn, Mn, Cu, Fe) são pouco móveis. Esta mobilidade relativa se reflete no aparecimento dos sintomas de deficiência nas folhas mais velhas no primeiro grupo e nas mais novas nos demais (Malavolta et al., 1991). O zinco (Zn) é considerado altamente móvel por alguns autores, enquanto outros atribuem a ele uma mobilidade intermediária. Quando existe um grande suprimento de Zn, muitas espécies de plantas têm translocado quantidades apreciáveis do elemento das folhas velhas para órgãos de crescimento. Entretanto, quando as mesmas espécies estão sob condições de deficiência, ele apresenta baixa mobilidade. Comumente, o Zn se acumula nas folhas mais velhas (Dechen et al., 1991b).

2.2 Ocorrência de sintomas de deficiência e de toxicidade de Zn às plantas

Alguns solos brasileiros apresentam deficiência de Zn às plantas (Thomaz & Santos, 2000), principalmente os arenosos. Além disso, solos com pH alto são mais propícios ao aparecimento de deficiência do que aqueles com pH mais baixo (Yamada, 1996).

Sintomas de deficiência de Zn são freqüentes em regiões onde há pouca reserva e baixa disponibilidade deste micronutriente no solo (Malavolta, 1980). Solos derivados de rochas eruptivas básicas são ricos em micronutrientes, não apresentando, portanto, deficiência de Zn (Valadares, 1972). Considerando que a solubilidade das formas precipitadas e co-precipitadas, tais como $ZnCO_3$, $Zn(OH)_2$ e $Zn(PO_4) \cdot H_2O$ é relativamente elevada (Lindsay, 1972b), a adsorção constitui o processo mais importante a ser considerado nos estudos da disponibilidade do Zn para as plantas (Machado & Pavan, 1987).

Os solos existentes na região do cerrado brasileiro são os mais propensos a apresentar deficiência de Zn, em decorrência do baixo nível de nutrientes, alta saturação por alumínio (Al) e baixa capacidade de troca de cátions (CTC) (Buol, 1973; Leal & Velloso, 1973; Lopes & Cox, 1977). Fageria & Zimmermann (1979) adicionaram calcário, P e Zn na cultura de arroz e verificaram que os sintomas de deficiência de Zn apareceram de 30 a 35 dias após o plantio onde o nutriente não foi adicionado. A adição de $150 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$, sem a presença de Zn, e principalmente a calagem causaram deficiência, a qual foi eliminada pela adição de 10 kg ha^{-1} de Zn. Barbosa Filho (1987) encontrou deficiência de Zn em solos de várzeas inundadas, a qual, segundo o autor, está provavelmente relacionada às altas concentrações de bicarbonato e/ou ao aumento da disponibilidade de P, os quais podem imobilizar o Zn na rizosfera.

As deficiências de Zn tendem a ocorrer nos períodos iniciais do desenvolvimento das plantas, devido ao sistema radicular crescer mais lentamente que o desenvolvimento da plântula (Yamada, 1996). O Zn é imóvel no floema (Magalhães, 1988), resultando na diminuição dos reguladores de crescimento. Os principais sintomas de deficiência são plantas raquíticas, manchas verde-claras entre as nervuras das folhas, folhas pequenas, internódios curtos, e largas faixas brancas em cada lado da nervura central do milho e do sorgo (Yamada, 1996). A deficiência poderá ser manifestada por uma ou mais das seguintes razões: ineficiência da espécie ou variedade para absorver ou utilizar o elemento, condições adversas de clima (temperatura, chuva, luminosidade), pobreza natural do solo, e problemas relacionados com pH demasiadamente alto e adubação inadequada (Malavolta et al., 1991).

Efeitos de toxicidade são bastante raros nos solos cultivados, ficando dependente do tipo de manejo realizado no solo. No entanto, desconhece-se a partir de que doses o Zn passa a ser tóxico aos vegetais (Ernani et al., 2001). O sintoma mais comum de toxidez de Zn é a clorose de deficiência de Fe induzida (Yamada, 1996).

2.3 Nível crítico de Zn na planta

O nível crítico corresponde à concentração na folha abaixo da qual a taxa de crescimento, a produção ou a qualidade diminui significativamente (Munson & Nelson, 1973). A concentração de um nutriente na planta é um indicador final de vários fatores que influenciam o seu crescimento (Melsted et al., 1969). Para o milho, a concentração crítica de Zn na parte aérea, em condições de casa-de-vegetação, varia de 15 ppm (Melsted et al., 1969; Terman et al., 1972; Malavolta et al., 1989) a 20 ppm (Trani et al., 1983), podendo chegar até 50 ppm (Malavolta et al., 1989).

O nível crítico de Zn em folhas de milho, sob um Latossolo Vermelho-Amarelo, textura argilosa, fase cerrado, foi de $18,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (Gralão, 1995). Já em um Latossolo Vermelho-Escuro, textura argilosa, fase cerrado, o nível crítico foi de $17,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (Gralão, 1996). Quando se trabalhou com um Latossolo Vermelho distroférrego, o teor de Zn no tecido vegetal da parte aérea de milho aumentou com a dose aplicada, obtendo uma concentração acima de 40 mg kg^{-1} , mas, mesmo assim, não houve toxidez de Zn ao milho (Ernani et al., 2001), apesar desse valor estar próximo do limite superior de suficiência, como mencionado acima.

2.4 Disponibilidade de Zn às plantas

A disponibilidade de Zn às plantas é determinada por sua atividade na solução do solo, a qual é controlada principalmente pela adsorção desse nutriente aos compostos sólidos, por meio de complexos de esfera interna e pela formação de precipitados (Ma & Lindsay, 1993).

Há uma correlação negativa entre o pH do solo e os teores de Zn na folha, pois à medida que o pH aumenta os teores de Zn na folha diminuem (Santos, 1971; Gralão & Mesquita Filho, 1981; Iyengar et al., 1981), podendo não afetar o rendimento de grãos de plantas de milho (Gralão, 1995). Isso pode ser devido à hidrólise parcial do Zn, formando ZnOH^+ , que é adsorvido com maior energia que o Zn^{+2} (Elgabaly, 1950; Bar-Yosef, 1979), por possuir menor raio hidratado, não sendo, portanto, deslocado por soluções salinas não tamponadas (Elgabaly, 1950). O Zn se apresenta disponível para as plantas na forma iônica Zn^{+2} (Furlani, 1988) ou na forma de quelato (Hermes & Santos, 2000).

A grande limitação para interpretação dos resultados como diagnóstico nutricional está na dificuldade em distinguir entre o teor de Zn fisiologicamente ativo, ou o localizado no interior da célula, com o inativo ou o presente no espaço livre aparente (ELA). A análise foliar tem sido uma técnica utilizada para o diagnóstico do estado nutricional. Entretanto, vários fatores podem afetar as interpretações dos resultados analíticos. Métodos de lavagem para folhas de cafeiro não causaram perdas significativas dos elementos N, P, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Cu e Zn das folhas, entretanto, a lavagem deve ser feita imediatamente após a coleta das folhas (tecido vivo), o que, provavelmente, contribui para minimizar as perdas dos elementos durante a operação (Pavan et al., 1984).

2.5 Funções do Zn na planta

O Zn atua em muitos processos enzimáticos das plantas, tais como na multiplicação e crescimento das células, na absorção de nutrientes, no processo de fotossíntese e na síntese de proteína (Arbore, 1993; Yamada, 1996). Acredita-se que tanto a absorção radicular do Zn quanto a foliar ocorram por processos ativos (Malavolta et al., 1997).

A participação mais importante do Zn nos processos metabólicos das plantas se dá como componente de várias enzimas, incluindo a desidrogenasse, proteinase, peptidases e fosfohidrolase, assim como na atuação da síntese do aminoácido triptofano, precursor do ácido indol acético (AIA), um hormônio do crescimento vegetal (Dechen et al., 1991a). Uma função básica do Zn está relacionada ao metabolismo de carboidratos e proteínas, de fosfatos e também na formação de auxinas, RNA e ribossomos. Existem evidências de que o Zn tem influência na permeabilidade de membranas e é estabilizador de componentes celulares (Lindsay, 1972a; Price et al., 1972).

2.6 Resposta das culturas à adição de Zn

A resposta das plantas à adição desse nutriente depende da disponibilidade no solo e das características genéticas de cada cultivar. O milho apresenta uma alta exigência em Zn (Couto et al., 1992; Yamada, 1996; Mandal et al., 2000), diferentemente da soja, da cevada e do trigo, que não são tão exigentes neste micronutriente (Yamada, 1996). Reis Jr. et al. (2002)

observaram que o fornecimento de Zn ao solo aumentou os teores e o conteúdo deste micronutriente em cultivares de café, porém não influenciou os teores de P nas folhas, no caule e nas raízes.

Independente do pH do solo, a absorção de Zn pelo milho aumenta à medida que se aumentam os níveis de Zn aplicados, porém ocorre o inverso ao se elevar o pH, apesar de ocorrer aumento na produção de matéria seca com o acréscimo de calcário. Entretanto, com o passar do tempo, ocorre um decréscimo nos teores de Zn extraídos do solo pelo método Mehlich-1 (Galrão & Mesquita Filho, 1981).

Mesmo havendo resposta deste micronutriente pelo milho, a adição de 1,25 ppm no solo foi suficiente para manter a produção de matéria seca por três cultivos em casa-de-vegetação, sob um Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico, textura argilosa, fase cerrado, evidenciando um bom efeito residual (Galrão & Mesquita Filho, 1981). Ao se trabalhar sobre um Latossolo Vermelho-Escuro, argiloso, fase cerrado, a adição de 1,2 kg ha⁻¹ de Zn, a lanço, na forma de sulfato de zinco, antecedendo ao primeiro cultivo, foi suficiente para se obter o maior rendimento de grãos, em três cultivos. O rendimento máximo de grãos de milho também foi atingido por duas pulverizações foliares com uma solução de 1% de sulfato de zinco, na terceira e na quarta semana após a emergência das plantas (Galrão, 1994; Galrão, 1996).

A adição de 1,0 kg ha⁻¹ de Zn no primeiro cultivo de soja foi suficiente para aumentar o rendimento de grãos, os teores de Zn no solo e os teores de Zn em folhas de milho no quarto cultivo efetuado sobre um Latossolo Vermelho-Amarelo, textura argilosa, fase cerrado, evidenciando o prolongado efeito residual da adubação com Zn (Galrão, 1995). Todavia, quando o zinco foi aplicado no sulco de semeadura, antecedendo ao primeiro cultivo, ou no sulco parceladamente (0,4 kg ha⁻¹ de Zn por cultivo), o rendimento máximo de grãos ocorreu a partir do segundo cultivo. Entretanto, a aplicação de 1,0 kg de ZnO para cada 20,0 kg de sementes também proporcionou rendimento máximo de grãos, porém, apenas no segundo e terceiro cultivos (Galrão, 1996).

Ernani et al. (2001) adicionaram duas fontes de Zn em um Latossolo Vermelho distróférico e verificaram que o Zn no solo aumentou linearmente com a adição dos dois fertilizantes, sendo que o efeito foi maior com esterco suíno do que com óxido de zinco (ZnO). A aplicação de até 50,0 mg kg⁻¹ de Zn, independente da fonte, não afetou o rendimento de matéria seca da parte aérea do milho, em casa-de-vegetação. Barbosa Filho et al. (1992)

também não obtiveram resposta à adição de Zn para a produção de grãos e de matéria seca de nove cultivares de arroz, num Latossolo Vermelho-Escuro distrófico, textura argilosa, fase cerrado. A resposta a este micronutriente só ocorreu na presença de calcário, pois o mesmo reduz a absorção de Zn e influencia o rendimento do arroz.

Quando é necessária a aplicação de Zn para os solos dos Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina, a recomendação oscila entre 1,0 e 2,0 kg ha⁻¹ (CFS-RS/SC, 1994). Isto sugere que baixas quantidades de Zn adicionadas são suficientes para se obter altos rendimentos de grãos em solos que apresentam deficiência de tal micronutriente.

2.7 Formas de ocorrência de Zn nos minerais e no solo

O Zn faz parte das rochas ácidas e básicas como acessório nos seguintes minerais: olivina, augita, hornblendita, magnetita e biotita (Souza & Ferreira, 1991). Ele também se encontra precipitado em alguns minerais secundários, principalmente sob as formas de óxido, hidróxido, fosfato (hopeíta) com fórmula Zn₃(PO₄)₂.4H₂O, carbonato, silicatos e zincato de cálcio.

A presença de formas específicas de Zn está associada aos valores de pH dos solos. A forma iônica Zn⁺² é a mais comum na solução do solo até valores de pH próximos de 7,7; de 7,7 a 9,1 ocorre em menor quantidade, na forma de ZnOH; e acima de pH 9,1 ocorre como espécies neutras como Zn(OH)⁰₂ (Camargo, 1988; Hermes & Santos, 2000). O Zn também é encontrado como cátion trocável, dissolvido na solução do solo e na matéria orgânica, com a qual pode formar quelatos (Fundação Cargill, 1982). Aproximadamente 75% do Zn da solução do solo estão na forma de complexos orgânicos (vários autores citados por Stevenson & Ardakani, 1972). Outros complexos formados pelo Zn incluem: ZnNO⁺₃, Zn(NO₃)⁰₂, ZnCl⁰₂, ZnCl⁺, ZnCl⁻₃, ZnCl⁻²₄ e ZnH₂PO⁺₄, os quais não contribuem significativamente para o total do Zn em solução. O Zn pode ficar ainda adsorvido na forma de complexos como Zn-Si(OH)₄ e ZnMoO₄ (Souza & Ferreira, 1991).

De acordo com Krauskopf (1972), Fassbender (1984) e Besoain (1985), os minerais que mais contêm Zn, na crosta terrestre, são: a) sulfetos: esfalerita (• -ZnS), wurtzita (• -ZnS) e voltzita (Zn₅O₄S); b) carbonatos: smithsonita (ZnCO₃); c) silicatos: hemimorfita [Zn₄(OH)₂(SiO₇).7H₂O, e willemita (Zn₂SiO₄); d) outros: franklinita (ZnFe₂O₄), zincita (ZnO),

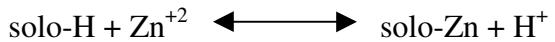
hidroxineita $[\text{Zn}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6]$, e gahnita $(\text{ZnAl}_2\text{O}_4)$. Com relação à solubilidade, os minerais $\text{Zn}(\text{OH})_2$, zincita e smithsonita, são cerca de 10^5 vezes mais solúveis do que o Zn adsorvido ao solo, sendo que a willemita apresenta solubilidade intermediária entre os minerais citados e o solo-Zn. O mineral $\text{Zn}(\text{OH})_2\text{ZnSO}_4$ é tão solúvel que seu teor é baixo mesmo em solos ricos em SO_4^{2-} , o mesmo ocorrendo com o complexo ZnSO_4^0 . Por isto, o sulfato contido em fertilizantes e no gesso agrícola é, muitas vezes, benéfico, em função do complexo ZnSO_4^0 aumentar a solubilidade e a mobilidade do Zn no solo. Sabe-se também que a deficiência de Zn em solos cultivados com arroz inundado é atribuída, temporariamente, à formação de sulfetos de zinco insolúveis, como a esfalerita e a wurtzita. A forma hopeíta é geralmente mais solúvel do que os óxidos, hidróxidos e carbonatos de Zn. Quando o solo é rico em H_2PO_4^- , esse radical é fixado formando a strenguita, dando origem ao complexo strenguita-solo-Fe, diminuindo a formação de hopeíta. Entretanto, quando o pH é elevado e o solo é rico em cálcio (Ca), formam-se $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\bullet \text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ou $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, que podem evitar a precipitação do Zn. Tal conhecimento é importante devido ao H_2PO_4^- controlar mais a solubilidade do Zn do que o inverso (Souza & Fereira, 1991).

2.8 Fatores que afetam a disponibilidade do Zn no solo

2.8.1 pH do solo

Nos Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina, recomenda-se elevar o pH-água dos solos até 6,0 para a maioria das espécies cultivadas. Para atingir esse valor, em alguns solos com alto poder tampão, é necessário aplicar mais de 10 t ha^{-1} de calcário (Ernani & Almeida, 1986; Almeida et al., 1999), o que representa um alto custo inicial. A elevação do pH para 5,5, ao invés de 6,0, representa uma opção para reduzir os custos iniciais com a calagem, pois os maiores benefícios da calagem ocorrem até o pH de 5,5 (Ernani et al., 1998). Para os solos altamente tamponados do Estado de Santa Catarina, foi proposta uma pequena elevação do pH, para apenas 5,2. A elevação do pH até esse valor promoveu um aumento na saturação por bases de 24 para 50%, uma diminuição no Al trocável de 42 para 7 mmolc kg^{-1} e na saturação por Al de 52 para apenas 8%, com redução nas quantidades de calcário de até 7 t ha^{-1} (Almeida et al., 1999).

A aplicação de calcário é considerada a mais antiga e mais utilizada técnica de imobilização de metais do solo (Mench et al., 1999). Os efeitos do pH sobre a disponibilidade de Zn são bem conhecidos, pois a relação entre pH e solubilidade de micronutrientes vem sendo objeto de estudo de longa data (Camargo et al., 1982). Assim, diversos autores (Martens et al., 1966; Baver, 1971; MacLean et al., 1972; Shukla, 1972) relataram uma diminuição no teor de Zn com o aumento do pH do solo, como é mostrado pela equação abaixo (Trierweiller & Lindsay, 1969), que pode ser de até 100 vezes para cada unidade do pH:



onde: solo-H representa um sítio de adsorção, -Zn significa que o metal está adsorvido ao solo, e a representação isoladamente dos elementos (Zn ou H) significa que eles estão na solução do solo.

A aplicação de carbonato reduziu a fração trocável de Zn em mais de 95% num solo proveniente de área de rejeitos. O Zn que se encontrava adsorvido à fase sólida foi deslocado para a fração residual, na qual houve um aumento de até 70%. A adição de alguns materiais orgânicos (vermicomposto, serragem e Solamax) ao solo também diminuiu os teores de Zn adsorvidos, porém a aplicação de gesso não alterou a distribuição do Zn entre as fases do solo. Portanto, o carbonato foi o material mais eficiente em reduzir a disponibilidade de Zn para *Mimosa caesalpiniaefolia* (Ribeiro-Filho et al., 2001).

Em ambientes ácidos, a adição de calcário promove a imobilização dos metais por adsorção e precipitação de íons (Krebs et al., 1998). Os metais adicionados ao solo podem se associar com o CaCO_3 aplicado (Martinez & Motto, 2000), pois esse produto fornece sítios para a interação de metais via adsorção específica ou precipitação (Yoshida & Tanaka, 1969; Katyal & Ponnampерuma, 1975; Saeed & Fox, 1977; Ge et al., 2000).

Em condições de baixa contaminação de metais em solos, a adição de calcário melhora o balanço de nutrientes e aumenta o vigor da vegetação (Derome, 2000), o que permite a sobrevivência das plantas e o estabelecimento da vegetação. Isto garantirá o restabelecimento das funções vitais do solo no ecossistema e a reabilitação da área degradada (Accioly et al., 2004).

As doses necessárias para a inativação do excesso dos contaminantes metálicos podem ser maiores do que as utilizadas na correção da acidez de solos agrícolas. A quantidade de corretivo a ser aplicada depende do tipo de metal, do grau de contaminação do solo, das

condições químicas deste e da tolerância da vegetação a ser estabelecida na área (Accioly et al., 2004). Em solos contaminados com metais pesados, a atividade do Zn^{+2} é mais solúvel do que em solos não contaminados, ao se comparar às formas Zn_2SiO_4 e $ZnCO_3$ (Ma & Lindsay, 1993).

A adição de calcário reduziu os teores de Zn na matéria seca da parte aérea e das raízes de plantas de *Eucalyptus camaldulensis* a valores inferiores aos considerados tóxicos, em solos previamente com excesso de Zn. Entretanto, mesmo ocorrendo tal redução, os teores de Zn foram maiores nas raízes do que na parte aérea. Este fato é um indicativo de que a planta limita a translocação de metais das raízes para a parte aérea (Accioly et al., 2004). A capacidade da planta em imobilizar o metal nas raízes é um dos mecanismos de tolerância de algumas espécies de plantas aos metais pesados (Baker, 1981).

A calagem também diminuiu a absorção de Cu, Fe, Mn e Zn pelo arroz-de-sequeiro, sob vegetação de cerrado, sendo que as cultivares de arroz apresentaram diferenças quanto à absorção e resposta ao Zn (Barbosa Filho et al., 1992).

2.8.2 Adsorção

A adsorção dos micronutrientes é um processo de união deles com as superfícies coloidais do solo suficientemente forte para ser considerado importante no controle da sua quantidade e movimentação do solo e, consequentemente, na sua disponibilidade para as plantas (Camargo, 1991).

A adsorção ocorre em resposta à concentração de um íon em solução, concentração de elementos competidores pelos locais de adsorção, concentração de íon H^+ e formação e destruição de quelatos orgânicos e complexos inorgânicos (Camargo, 1991).

O principal fator responsável pela redução da disponibilidade do Zn é a adsorção específica do mesmo pelo solo (Bar-Yosef, 1979). Tal adsorção é dependente das características químicas, entre elas, pH, CTC, matéria orgânica, cátions e ânions solúveis, assim como das mineralógicas, como tipo e teor de argila, percentagem de argila, óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn (Lindsay, 1972b; Shuman, 1975; Shuman, 1976; Trehan & Sekhon, 1977; Kalbasi et al., 1978; Bar-Yosef, 1979; Shukla & Mittal, 1979; Kuo & Baker, 1980; Moraes, 1982).

Na faixa de pH entre 4,0 e 7,0, ocorre uma maior adsorção do Zn em função da menor competição com o íon H^+ e maior afinidade dos sítios de troca pelas formas hidrolisadas com

menor valência (ZnOH^+). Entretanto, na faixa de pH de 4,0 a 5,0 há uma maior solubilidade do Al, deslocando o equilíbrio da reação do Zn para a solução, em função de ocorrer competição e/ou bloqueamento dos sítios de adsorção pelo Al. A preferência de certos cátions pelos sítios de troca também influencia a adsorção de Zn. Quando estes ocorrem em maior concentração, há uma maior competição destes pelos sítios de troca, deslocando o Zn para a solução (Machado & Pavan, 1987).

Metais de transição com menor afinidade pelo oxigênio (menor eletronegatividade), como por exemplo, Zn e Cd, apenas poderão liberar o H^+ dos grupos H_2O ou OH^- da superfície da caulinita, oxídróxidos, hidróxidos e óxidos de Fe e Al em valores mais elevados de pH, originando complexos na superfície da caulinita e da gibsita do tipo Al-OH-M (metal) (Hsu, 1989). Os efeitos indiretos do pH na adsorção tanto do Zn como do Cd corroboram esta hipótese (Araújo et al., 2002). À medida que a concentração de Zn e Cu aumenta na solução inicial, os valores de pH diminuem, devido à hidrólise dos dois metais e a liberação de prótons durante a adsorção. A adsorção tanto do Zn como do Cu diminui quando ambos os cátions se encontram presentes na solução, evidenciando a competição pelos sítios de adsorção. Através da equação de Freundlich, verificou-se que o Cu tem maior afinidade pela fase sólida do solo do que o Zn ($K_{\text{Cu}} > K_{\text{Zn}}$) (Mesquita & Vieira e Silva, 2002).

2.8.2.1 Adsorção por óxidos

A presença de óxidos no solo pode ser parcialmente responsável pela indisponibilidade parcial do Zn adicionado ao solo. Desenvolveu-se uma teoria que existe uma estrutura ponte entre o Zn^{+2} e a superfície dupla de grupos $-\text{OH}_2$ de adsorção específica, indicando que o coeficiente de seletividade dos óxidos de Fe e de Al para com o Zn tem um ativador entre os minerais de argila e o húmus, e esta adsorção específica do Zn pelo Al_2O_3 e pelo Fe_2O_3 é a principal responsável pela indisponibilidade do Zn (Assad & Nielsen, 1985).

O óxido de Fe e a quantidade de Zn adicionada afetam as formas de sorção de Zn. Solos que apresentam condições favoráveis para reduzir o Fe dos óxidos podem converter o Zn não trocável em Zn disponível às plantas, mesmo que o metal não esteja na forma trocável. A goethita adsorveu mais Zn quando comparada com a hematita, especialmente no nível de 2500 $\mu\text{mol Zn kg}^{-1}$ de areia, aparentemente devido à hidrólise de superfície de Zn induzida por

grupos de superfície OH⁻. O Zn é retido na forma trocável em pH menor do que 6,0, ocorrendo um pequeno aumento na retenção do Zn trocável com o aumento do pH. Em contraste, há um aumento na fração do Zn não trocável em pH acima de 5,5-6,0 (Stahl & James, 1991a; Stahl & James, 1991b). Stahl & James (1991a) observaram que mais ou menos 25% da CTC foi ocupada por Zn⁺² em pH menor do que 6,0, quando adicionaram 250 e 2500 µmol Zn kg⁻¹ de areia.

A presença do óxido de Mn também influencia a atividade do Zn em solos. Em pH abaixo de 5,0, o Zn é trocado por prótons (H⁺) na superfície do óxido, mas entre os valores de pH de 5,0 a 8,0 o Zn é trocado pelo Mn estrutural, ocorrendo, posteriormente, a hidrólise para a retenção final do Zn. Por outro lado, em valores de pH acima de 8,0 ocorre precipitação na forma de Zn(OH)₂. As formas biernisita-hausmanita e pyrolusita aumentam a adsorção do Zn principalmente nas formas não trocáveis, sendo que a primeira foi a que adsorveu mais Zn (Sthal & James, 1991b).

A absorção de Zn por plantas de arroz depende não somente da concentração do mesmo no solo, mas também da concentração de Fe⁺² e Mn⁺² na solução do solo. Altas concentrações de Fe⁺² e Mn⁺² na solução do solo causam antagonismo na absorção de Zn (Mandal et al., 2000). Nos solos inundados, ocorre o processo de oxirredução para o ferro. A interação Zn x Fe ocorre como um processo de competição com os agentes quelantes do solo (Olsen, 1972) ou com a formação de franklinita (ZnFe₂O₄), diminuindo a disponibilidade de ambos os nutrientes (Kabata-Pendias & Pendias, 1985).

2.8.2.2 Adsorção pela matéria orgânica do solo

A fração orgânica do solo também exibe propriedades de adsorção. Ela tem alta afinidade pelos cátions e normalmente se correlaciona com a quantidade desses no solo (Hodgson, 1963).

Os materiais vegetais mantidos na superfície do solo podem afetar o teor de matéria orgânica do solo e exercer efeitos positivos sobre a acidez e sobre o teor de Al (Miyazawa et al., 1993). A redução do teor de Al está associada com o aumento do pH e com a complexação orgânica. O maior teor de matéria orgânica e a maior concentração de nutrientes na superfície do solo, em sistema plantio direto, são dois fatores que alteram o comportamento do Al em

solução. Essas duas características reduzem a atividade do Al e, consequentemente, sua toxidez, pela formação de complexos Al-orgânicos e pela maior força iônica da solução do solo (Salet et al., citados por Anghinoni & Salet, 1998). O aumento na capacidade de troca de cátions do solo, decorrente do maior teor de matéria orgânica, pode proporcionar concentrações suficientes de cátions trocáveis, mesmo em solo com alta acidez (Caires et al., 1998).

A matéria orgânica oferece sítios para a troca de cátions, mas sua grande afinidade com os metais é devida a ligantes ou grupos que formam quelatos (compostos formados com o metal e a matéria orgânica) ou complexos com esses metais. Os principais grupos funcionais que tomam parte nas reações são os carboxílicos, fenólicos, alcoólicos, enólicos e alguns tipos de carbonila (C=O) (Stevenson & Ardakani, 1972). Alguns autores (Hodgson, 1963; Randhawa & Broadbent, 1965; Mandal et al., 2000) sugerem que ácidos húmicos e fúlvicos têm papel importante na adsorção do Zn e do Cu, através da formação de quelatos.

A temperatura e a adição de matéria orgânica afetam os mecanismos de sorção de Zn⁶⁵. O aumento da temperatura causou um aumento na concentração do Zn⁶⁵ na fração adsorvida irreversivelmente até 21°C, causando um decréscimo na fração solúvel e na quantidade que estava adsorvida na forma reversível. Ao se adicionar matéria orgânica ao solo ocorreu um aumento no potencial de mobilidade do Zn⁶⁵, mas o efeito foi mais pronunciado em 9°C do que em 21°C, ou seja, o efeito da matéria orgânica foi mais eficiente em mobilizar Zn em baixas temperaturas (Almås et al., 2000).

O carbono orgânico foi a variável que mais influenciou a adsorção do Zn e do Cd, através de efeito direto. O efeito direto da CTC, assim como o efeito indireto via carbono orgânico, mostraram que a adsorção não específica por meio da formação de complexos de esfera externa, de menor estabilidade, exerce papel importante na retenção de Zn e Cd em amostras superficiais de solos de 12 classes representativas do Brasil. A adsorção mais fraca desses dois elementos em comparação ao Pb e ao Cu explica a maior mobilidade e biodisponibilidade de Zn e do Cd (Araújo et al., 2002).

2.8.2.3 Adsorção por fósforo

A concentração de fósforo (P) do solo apresenta correlação negativa com a absorção de Zn pelas plantas (Hamilton et al., 1993) devido ao P inibir a absorção do Zn, como resultado de

reações químicas no solo (Bingham, 1963) ou através do antagonismo entre estes dois elementos na planta (Burleson et al., 1961; Langin et al., 1962).

O P causa uma diminuição na absorção do Zn possivelmente em função do aumento da adsorção do Zn por óxidos de Fe e Al amorfos e pelo fato do P tornar o Zn insolúvel no xilema diminuindo o seu transporte para a parte aérea (Malavolta, 1980; Malavolta et al., 1997). Esta interação P/Zn ocorre quando o Zn apresenta teores baixos no solo, pois a aplicação de P em um solo bem suprido em Zn não produziu a deficiência deste micronutriente (Yamada, 1996).

Os efeitos adversos do P na absorção do Zn também podem estar relacionados com os efeitos da colonização MVA (micorriza vesículo-arbuscular). Em solos com baixo teor de P, a colonização MVA aumenta a absorção de P; entretanto, a fertilização com P reduz a colonização. Ao se reduzir a colonização, poderá ocorrer uma redução na absorção de outros nutrientes dependentes da CTC, como por exemplo, Zn e Cu (Hamilton et al., 1993).

2.8.3 Mecanismo que regula a forma trocável do Zn

Como o solo é um sistema aberto, é difícil determinar o mecanismo que regula a forma trocável do Zn, pois, a argila, a matéria orgânica e os óxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al possuem sítios de adsorção que permitem a adsorção do metal na forma não trocável (Sposito, 1984; Camargo, 1988).

Um mecanismo proposto para se entender a menor quantidade existente do metal na forma trocável na argila é baseado na hidrólise do Zn e a união do H^+ no metal hidrolisado com o oxigênio (O^-) nas camadas ditriogonal na folha tetraedral nos minerais de argila filossilicatados (Sposito, 1984). Se os óxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al são vistos com comportamento de ácidos diprotônicos, um metal pode ser trocado pelo H^+ na superfície (McKenzie, 1980), a atividade do sítio torna-se desprotonada e o metal pode ser covalentemente unido ou adsorvido quimicamente no sítio de ligação (McBride, 1989), podendo difundir para dentro da estrutura do óxido (Bruemmer et al., 1988), ou pode precipitar na superfície ou coprecipitar com Fe, Mn e Al (Lindsay, 1979; Pulford, 1986). Os mecanismos de adsorção-desorção e precipitação-dissolução são os mais importantes na determinação da concentração de Zn na solução do solo (Ma & Lindsay, 1993). Segundo Ge et al. (2000), a precipitação de compostos puros de carbonatos exerce pouca influência no controle da solubilidade de metais

no solo. O pH do solo pode afetar as cargas de superfície, regular as especiações dos íons na solução e controlar a precipitação de espécies em solução (Stahl & James, 1991c), tendo um papel importante na regulação da concentração de Zn (Ma & Lindsay, 1990). Em condições de alta concentração e altos valores de pH, a hidrólise induzida na superfície de troca pode ser o principal mecanismo que controla a atividade de Zn na solução do solo (McKenzie, 1980; Martinez & Motto, 2000).

Sítios de cargas resultantes da substituição isomórfica nas folhas tetraedral ou octaedral em argilas filossilicatadas do tipo 2:1 são cargas difusas embutidas na estrutura mineral do cristal e a carga é em parte ocupada por um cátion em qualquer um dos quatro ou oito átomos de O⁼ (Schulze, 1989). A transição de adsorção eletrostática para adsorção química pode resultar na transição de formas trocáveis em não trocáveis, as quais ficarão retidas principalmente na camada de óxidos (Stahl & James, 1991c).

2.8.4 Influência de práticas agrícolas de controle da disponibilidade de Zn

O controle da disponibilidade de Zn pode ser realizado previamente através da sua aplicação na semeadura (Yamada, 1996). Os adubos nitrogenados, por acidificarem o solo, causam um melhor aproveitamento do Zn, possibilitando um maior desenvolvimento radicular e da parte aérea. A utilização de adubos fosfatados causa um aumento na sua adsorção diminuindo a sua disponibilidade, mas o superfosfato simples e o superfosfato triplo, por acidificarem o meio, proporcionam uma maior dissolução do Zn. O uso de adubos potássicos poderá proporcionar um aumento na saturação de potássio (K) no solo, havendo uma diminuição do efeito depressivo causado pelo aumento do teor de P. Através da calagem ocorrerá a elevação do pH, a formação de zincato de cálcio e uma maior adsorção na superfície dos carbonatos, diminuindo a disponibilidade de Zn (Souza & Ferreira, 1991).

A utilização da drenagem irá ocasionar uma maior disponibilidade de Zn. Como há redução do Fe e do Mn em solos inundados, haverá uma menor absorção de Zn por causa do efeito antagônico que apresentam com o Zn. Com o uso da irrigação há um aumento na disponibilidade de Zn em alguns casos, porém se for executada em excesso, principalmente em solos arenosos, o Zn pode ser lixiviado em maior ou menor quantidade, dependendo do teor de matéria orgânica (Souza & Ferreira, 1991).

Amaral Sobrinho et al. (1997) aplicaram uma fórmula contendo NPK (2-28-8) + 5 g de Zn kg⁻¹, apatita de araxá e termofosfato Yoorin, além de um corretivo da acidez a amostras de solo dos horizontes A₁ e Bt de um Podzólico Vermelho-Amarelo, em laboratório. Eles verificaram que as amostras do horizonte A₁ tratadas com NPK + Zn apresentaram concentrações de Zn cerca de 13 vezes maior que as amostras que não receberam Zn. A concentração de Zn trocável nas amostras do horizonte Bt foi menor que nas do horizonte A₁, provavelmente porque o horizonte Bt apresentou maior teor de argila (650 g kg⁻¹), tendo assim, uma maior área de superfície específica e, consequentemente, uma maior densidade de grupamentos hidroxilados, que favorecem a adsorção específica do Zn.

2.9 Métodos para avaliar a disponibilidade de Zn no solo

Na literatura existem vários métodos para extrair Zn do solo. As soluções salinas, as ácidas, e aquelas com complexantes têm sido as mais empregadas na extração do Zn. Contudo, elas apresentam diferenças quanto à quantidade extraída.

Vários trabalhos ao longo dos anos vêm demonstrando que extratores constituídos por ácidos diluídos têm apresentado correlações significativas entre o zinco absorvido pelas plantas e o zinco extraído do solo (Wear & Sommer, 1948; Martens & Chesters, 1967; Wear & Evans, 1968; Coffman & Miller, 1973; Couto et al., 1992). Entretanto, há trabalhos que criticam o seu uso por baixarem o pH do extrato a valores entre 1,0 e 2,5, o que provocaria a dissolução de compostos de zinco, como por exemplo, extraíram o Zn ligado a hidróxidos e carbonatos, que normalmente não estaria disponível às plantas (Nelson et al., 1960; Martens et al., 1966; Lantmann & Meurer, 1982; Accioly et al., 2004), independente do seu caráter lábil (Bataglia & Raij, 1994) e dos níveis de calcário utilizados (Galarão & Mesquita Filho, 1981). Neste aspecto, os agentes quelantes seriam mais adequados por manter o pH inalterado durante a extração, mais próximo, portanto, do pH normal dos solos, evitando a solubilização desses compostos (Viets, 1962). Além disso, o caráter complexante permite o acúmulo de Zn na solução extratora, mesmo existindo atividade baixa do elemento em solução, em equilíbrio com formas lábeis (Bataglia & Raij, 1994), porém o Mehlich-3 apresenta capacidade preditiva comparável aos métodos que normalmente são usados na extração de P, Mn, Cu e Zn (Sims, 1989).

Camargo et al. (1982) verificaram que os extratores Mehlich-1 (HCl 0,05 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,025 mol L^{-1}) e DTPA-TEA pH 7,3 não foram eficientes em discriminar o comportamento do Zn em solos que receberam diferentes doses de carbonato de cálcio (CaCO_3), ao analisarem 24 horizontes superficiais de solos representativos do Estado de São Paulo. Em solos de várzea, entretanto, os extratores Mehlich-1 e o HCl 0,1 mol L^{-1} foram eficientes na avaliação do Zn disponível para a cultura do arroz (Paula et al., 1991). Já em solos alcalinos, o extrator HCl 0,1 mol L^{-1} extraiu mais Zn do solo quando comparado com o DTPA, sendo que este último extraiu a mesma quantidade de Zn que é absorvida pela planta (Lauer, citado por Lindsay & Norvel, 1978).

O extrator HCl 0,1 mol L^{-1} apresentou maior capacidade de extração de Zn do que os extratores DTPA-TEA e Mehlich-1 em 103 amostras de horizontes superficiais de solos representativos do Estado do Rio de Janeiro (Pereira et al., 2001). Ernani et al. (2001) verificaram que o extrator HCl 0,1 mol L^{-1} recuperou todo Zn adicionado na forma de esterco suíno e entre 78 e 90% do Zn adicionado como ZnO .

A extração de Zn do solo por fusão alcalina demonstrou ser superior à digestão nítrico-perclórica e à digestão nítrico-clorídrico-perclórica, sendo a extração por fusão alcalina precedida pela extração com ácido fluorídrico (HF). Entretanto, não houve correlação significativa entre os teores de Zn solúveis em água e as quantidades absorvidas pelas plantas de feijão (Muraoka, 1984). O extrator $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ apresentou um alto grau de correlação para a relação Zn-absorvido/ Zn-extraído, seguido de valores mais baixo para os extratores HCl 0,1 mol L^{-1} e Mehlich-1, para 10 solos do Estado do Rio Grande do Sul (Lantmann & Meurer, 1982). Para 26 solos do Estado de São Paulo, verificou-se que o DTPA foi o melhor extrator para avaliar a fitodisponibilidade de Zn em solos, sendo superior aos demais extratores na discriminação do efeito da calagem sobre a disponibilidade do Zn no solo (Bataglia & Raij, 1994). Entretanto, para as condições de solos ácidos, com pH inferior a 7,0, a solução extratora DTPA tamponada a pH 7,3, pode ser menos eficiente na avaliação de Zn-disponível quando comparada aos extratores ácidos diluídos (Paula et al., 1991).

2.10 Teores críticos de Zn no solo

O teor crítico representa a quantidade disponível do elemento no solo acima da qual a resposta das plantas à adição do mesmo é pouco provável de acontecer. A quantidade de Zn extraída depende das características químicas, físicas e mineralógicas de cada solo e da composição de cada extrator (Matt, 1972; Havlin & Soltanpour, 1981; Singh et al., 1983), o que tem conduzido a variações no teor crítico (Brown et al., 1970).

Os níveis máximos de Zn no solo permitidos pela Comunidade Econômica Européia são de 150 mg kg⁻¹ (Chaudri et al., 1993). Para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina, o teor crítico de Zn em solos é de 0,5 mg kg⁻¹, tendo como método adotado o extrator HCl 0,1 mol L⁻¹ (CFS-RS/SC, 1994). Os valores dos teores críticos de 12 solos sob vegetação de cerrado para a cultura do milho, em casa-de-vegetação, apresentaram uma amplitude de 0,8 a 4,6 µg cm⁻³ para o extrator Mehlich-1 e de 1,1 a 5,0 µg cm⁻³ para o extrator HCl 0,1 mol L⁻¹ (Couto et al., 1992). Outros trabalhos, entretanto, sugerem um nível crítico de 0,8 ppm para o extrator DTPA (Lindsay & Norvel, 1978) e de 1,0 ppm para o extrator Mehlich-1, para o milho em casa de vegetação (Gralão & Mesquita Filho, 1981). Brown et al. (1970) trabalharam com vários solos e verificaram que não houve resposta de plantas de milho à aplicação de Zn quando o teor deste micronutriente foi superior a 1,0 ppm quando extraído pela ditizona, a 1,35 ppm quando extraído pelo DTPA, e a 2,5 ppm quando a extração foi feita pelo Na₂-EDTA.

Gralão (1995) determinou que os níveis críticos de Zn de um Latossolo Vermelho-Amarelo, textura argilosa, fase cerrado, após o cultivo do milho, foram de 0,9, 0,7 e 0,4 mg dm⁻³, respectivamente para os extratores HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich-1 e DTPA. Para o milho cultivado num Latossolo Vermelho-Escuro, textura argilosa, fase cerrado, o nível crítico foi de 1,0, 0,9, 0,8 e 0,6 mg dm⁻³, respectivamente para os extratores HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA (Gralão, 1996), evidenciando a superioridade dos extratores ácidos. Entretanto, houve uma tendência do nível crítico de Zn para o milho, extraído pelo método Mehlich-1, aumentar de acordo com o aumento do pH, os quais foram de 0,9, 1,5 e 1,6 mg dm⁻³ para valores de pH de 6,0, 6,4 e 6,7, respectivamente (Lins, citado por Gralão, 1995). Porém, para um outro solo (Latossolo Vermelho-Amarelo, textura argilosa, fase cerrado), não houve efeito das doses de calcário (1,8, 2,0 e 3,9 t ha⁻¹, PRNT 100%) nos teores extraídos do solo pelos métodos HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich-1 e DTPA (Gralão, 1995).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Experimento em casa-de-vegetação

Este experimento foi conduzido em casa-de-vegetação, na Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), em Lages, SC, no período de maio de 2003 a outubro de 2004. Utilizaram-se amostras de dois solos representativos do Planalto Catarinense, sendo um Nitossolo Vermelho, tendo como material de origem o Basalto, e um Cambissolo Húmico, tendo como material de origem uma rocha sedimentar (Embrapa, 1999). Elas foram coletadas na camada superficial de 0-20 cm de profundidade, de áreas com vegetação campestre nativa, nunca cultivadas, no município de Lages, SC.

O Nitossolo Vermelho apresentou pH-água = 4,5; Al trocável = 30 mmol_c dm⁻³; Ca⁺² trocável = 7,0 mmol_c dm⁻³; Mg⁺² trocável = 5,0 mmol_c dm⁻³; matéria orgânica = 40 g dm⁻³; argila = 880 g dm⁻³; P e K = 1,8 e 58 mg dm⁻³, respectivamente. A necessidade de calcário, determinada pelo método SMP para elevar o pH para 5,5, 6,0 ou 6,5 foi, respectivamente, de 6,0; 9,1 e 12,3 Mg ha⁻¹ (PRNT 100%) (CFS-RS/SC, 1994). O Cambissolo Húmico apresentou pH-água = 4,1; Al trocável = 73 mmol_c dm⁻³; Ca⁺² trocável = 10 mmol_c dm⁻³; Mg⁺² trocável = 6,0 mmol_c dm⁻³; matéria orgânica = 43 g kg⁻¹; argila = 360 g dm⁻³; P e K = 2,7 e 144 mg dm⁻³, respectivamente. A necessidade de calcário para elevar o pH-água para 5,5, 6,0 ou 6,5 foi, respectivamente, de 15, 21 e 29 Mg ha⁻¹ (PRNT 100%) (CFS-RS/SC, 1994).

Utilizou-se o delineamento experimental inteiramente casualizado, com três repetições. Os tratamentos constituíram de um fatorial com quatro valores de pH (natural; 5,5; 6,0 ou 6,5) e quatro doses de zinco (0,0; 10,0; 40,0 ou 80,0 mg dm⁻³). Após a aplicação do calcário dolomítico, as unidades experimentais, formadas por 3,0 kg de solo (base seca), foram acondicionadas em sacos plásticos, umedecidas e incubadas por 30 dias. Passado o período de incubação, os tratamentos de zinco foram homogeneizados com o solo, utilizando-se uma solução de cloreto de zinco ($ZnCl_2$) pró-análise. O cloreto de zinco foi seco em estufa a 65°C por 1 dia antes de ser aplicado ao solo. A seguir, as unidades experimentais foram

acondicionadas em vasos plásticos com volume aproximado de 5 litros, e iniciaram-se os cultivos de milho. Foram efetuados quatro cultivos sucessivos, todos com duração de 30 dias após a germinação, porém sem reaplicação dos tratamentos. Antecedendo a semeadura de cada cultivo, as unidades experimentais foram manualmente homogeneizadas por ocasião da adição de 100 mg N dm⁻³, na forma de uréia, 100 mg K dm⁻³, na forma de KCl, ambos via líquida, e 100 mg P dm⁻³, na forma de superfosfato triplo sólido cujos grânulos foram passados em peneira de 2 mm.

Foram realizados quatro cultivos (semeadura, desenvolvimento da cultura e colheita) em cada solo, respectivamente entre outubro e dezembro de 2003, entre março e abril de 2004, entre abril e junho de 2004, e entre agosto e outubro desse mesmo ano. As variedades de milho utilizadas no primeiro e segundo cultivos foram a 32R21 e a Premium P-22 respectivamente; no terceiro e quarto cultivos usou-se a Tractor.

Do primeiro ao terceiro cultivo, utilizaram-se cinco plantas por vaso, após o desbaste. No quarto cultivo, foram utilizadas oito plantas por vaso. Para manter o solo com umidade de aproximadamente 80% do teor de água retido na capacidade de campo, foi adicionada água destilada, diariamente, por meio da pesagem individual dos vasos. Semanalmente, os vasos foram mudados de posição dentro da casa-de-vegetação, ao acaso. Um dia antes de se realizar a colheita, não foi adicionada água destilada aos vasos.

Ao término de cada cultivo, as plantas foram cortadas rente à superfície do solo, e a parte aérea foi secada em estufa com circulação forçada de ar ajustada numa temperatura entre 60 e 65°C, até peso constante, determinando-se, posteriormente, a massa seca de cada tratamento. A seguir, esse material foi moído e nele determinou-se a concentração de zinco. O tecido vegetal foi digerido com uma mistura de ácido nítrico (HNO₃) e ácido perclórico (HClO₄). Para isso, 1,00 grama de tecido foi colocada em tubos cilíndricos de digestão (pirex) aos quais foram adicionados 6,0 mL de HNO₃ concentrado, mantendo-se em repouso durante uma noite. No dia seguinte, os tubos foram agitados manualmente, sobre eles colocaram-se pequenos funis de vidro para evitar a evaporação da solução ácida e assim permitir seu refluxo, e a seguir acondicionados num bloco digestor previamente ajustado a uma temperatura de 50°C. Esta temperatura foi mantida no bloco por uma hora, período em que os tubos foram agitados eventualmente até que a espuma oriunda da digestão parasse de subir pelas bordas dos mesmos. A seguir, elevou-se a temperatura para 70°C, e após 30 minutos, para 90°C, mantendo-a por

mais uma hora, quando foi elevada para 120°C. Nesta etapa, há liberação de bastante vapor de coloração marrom. Após 2 ½ horas, retiraram-se os funis e mantiveram-se as amostras por mais 1 ½ hora no bloco. A seguir, as amostras foram retiradas do bloco, permaneceram esfriando por 10 minutos, quando então foi adicionado 1,0 mL de HClO₄ concentrado em cada tubo. Cinco minutos após, os funis foram recolocados sobre os tubos e a temperatura foi gradualmente elevada de 10 em 10°C, a cada 30 minutos, até atingir 180°C. Passadas duas horas, os funis foram retirados, e os tubos permaneceram por mais 15 minutos sob aquecimento, quando foram retirados definitivamente do bloco. Após um breve período para resfriamento, o volume dos mesmos foi completado para 20,0 mL com água destilada, homogeneizado, e nele determinou-se a concentração de zinco por meio de espectrofotometria de absorção atômica. A quantidade de Zn absorvida pela parte aérea das plantas de milho foi obtida multiplicando-se o peso da massa seca (g) pela concentração de Zn (mg dm⁻³) na mesma.

Ao término de cada cultivo, foram coletadas amostras de solo com aproximadamente 30 g, as quais foram posteriormente secadas em estufa na temperatura entre 60 e 65°C, até peso constante. A concentração de zinco extraível das amostras de solo foi efetuada por uma solução de HCl (ácido clorídrico) 0,1 mol L⁻¹ e por uma solução do método Mehlich-3 (CH₃COOH 0,2 mol L⁻¹ + NH₄NO₃ 0,25 mol L⁻¹ + NH₄F 0,015 mol L⁻¹ + HNO₃ 0,013 mol L⁻¹ + EDTA 0,001 mol L⁻¹). No método que utiliza o HCl, utilizou-se a relação solo/solução de 1:4, e 30 minutos de agitação; no método Mehlich-3, utilizou-se a relação solo/solução de 1:10, e cinco minutos de agitação (Mehlich, 1984). A determinação do Zn nos extratos das duas soluções foi feita por meio de espectrofotometria de absorção atômica.

Os dados obtidos em cada cultivo foram submetidos à análise da variância e as médias comparadas pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade e quando houve interação entre os fatores estudados (pH x doses de Zn adicionadas), foi efetuada a análise de regressão. Para melhor efeito de visualização dos dados, optou-se pelo uso de tabelas quando houve interação entre os fatores, e por figuras na ausência de interação.

3.2 Experimento em laboratório (Isotermas de Adsorção de Zn)

Foi conduzido também um experimento de laboratório, sobre os mesmos solos, com o mesmo delineamento experimental e mesmo número de repetições que o anterior. Nele,

determinou-se o efeito do pH e da adição prévia de zinco na insolubilização desse nutriente pelo solo por meio de isoterma de adsorção. Os tratamentos consistiram da combinação fatorial entre quatro valores de pH (natural, 5,5, 6,0 ou 6,5) e duas doses de zinco (5,0 ou 20,0 mg dm⁻³). Esses tratamentos foram aplicados aos solos um ano antes da quantificação das isotermas de adsorção. Para elevar o pH, usou-se calcário dolomítico finamente moído, e como fonte de zinco foi usado o cloreto de zinco pró-análise, ambos utilizados no experimento anterior.

Para a elaboração das isotermas de adsorção, foram utilizadas sub-amostras de 2,0 g de solo (com repetição) de cada tratamento. Sobre elas foram adicionados 20 mL de diferentes soluções de zinco, também na forma de cloreto de zinco pró-análise ($ZnCl_2$) (0,0; 20,0; 40,0; 80,0; 160,0 ou 320,0 mg L⁻¹) de forma a obter-se as seguintes concentrações de zinco no solo: 0,0; 2,0; 4,0; 8,0; 16,0 ou 32,0 mg dm⁻³. Após 16 horas de agitação, seguidas de 22 horas de decantação, determinou-se o Zn remanescente nos extratos líquidos por espectrofotometria de absorção atômica e, por diferença, calculou-se o Zn-adsorvido.

Os dados obtidos foram submetidos à análise da variância e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade de erro e quando houve efeito de interação entre as variáveis estudadas, efetuou-se a análise de regressão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Experimento em casa-de-vegetação

4.1.1 Teor de Zn extraído do Nitossolo Vermelho

Para os teores de Zn extraídos do Nitossolo Vermelho (NV) com solução de HCl ou de Mehlich-3 houve efeito significativo da interação entre os valores de pH e as doses de Zn aplicadas ao solo, nos quatro cultivos (Tabelas 1 e 2, respectivamente). Para os dois extratores, os teores de Zn extraídos aumentaram com o aumento das doses adicionadas ao solo, ocorrendo os maiores teores nas amostras com pH natural (4,5) com a adição de até 80,0 mg dm⁻³ de Zn. Porém, as maiores diferenças ocorreram do pH natural (4,5) para o pH 5,5. Em pH ácido a forma iônica Zn⁺² é a mais comum em solução (Camargo et al., 1988; Hermes & Santos, 2000), e como foi adicionada uma quantidade elevada de Zn ao solo (80,0 mg dm⁻³), isto favoreceu os altos teores encontrados.

Os teores de Zn, dentro de cada valor de pH, aumentaram com a adição de Zn, porém a quantidade de Zn extraída passou a diminuir, a partir da dose de 10,0 mg dm⁻³ no primeiro e terceiro cultivos (Tabela 2) e a partir da dose de 40,0 mg dm⁻³ para os demais cultivos (Tabelas 1 e 2), com o aumento do pH, indicando que ocorreu correlação negativa entre esses dois fatores. O carbonato de cálcio (CaCO₃) e/ou de magnésio (MgCO₃), quando adicionados ao solo, originam sítios de ligação que favorecem a adsorção específica do Zn da mesma forma que favorecem as reações de precipitações (Yoshida & Tanaka, 1969; Katyal & Ponnamperuma, 1975; Saeed & Fox, 1977; Ge et al., 2000), reduzindo os seus teores disponíveis. As formas precipitadas e co-precipitadas de Zn (ZnCO₃; Zn(OH)₂ e Zn(PO₄).H₂O), provenientes das reações de precipitação, apresentam, entretanto, uma solubilidade relativamente alta, tornando o elemento temporariamente indisponível às plantas (Lindsay, 1972b).

Tabela 1. Teor de zinco no solo (mg dm^{-3}) extraído pelo método $\text{HCl 0,1 mol L}^{-1}$ dos quatro cultivos de milho do Nitossolo Vermelho, em função do pH do solo e da adição de zinco antecedendo o primeiro cultivo. Média de três repetições.

pH do solo*	Zn aplicado (mg dm^{-3})**			
	0,0	10,0	40,0	80,0
1º cultivo				
4,5	1,3 a D	5,6 a C	21,0 a B	45,4 a A
5,5	1,7 a D	5,0 a C	14,9 b B	29,7 b A
6,0	1,6 a D	4,4 a C	15,2 b B	29,1 b A
6,5	1,9 a C	3,5 a C	11,2 c B	20,7 c A
Prob > F = 0,00001		Média Geral = 13,27		CV = 9,35 (%)
2º cultivo				
4,5	1,2 a C	4,5 a C	15,8 a B	32,2 a A
5,5	1,3 a C	3,6 a C	11,2 b B	20,8 c A
6,0	1,7 a C	4,1 a C	12,6 ab B	27,3 b A
6,5	1,4 a C	3,6 a C	11,7 b B	26,0 b A
Prob > F = 0,00014		Média Geral = 11,20		CV = 3,64 (%)
3º cultivo				
4,5	1,5 a C	4,1 a C	14,1 ab B	36,5 a A
5,5	1,7 a C	2,6 a C	9,9 c B	25,5 c A
6,0	1,1 a C	2,4 a C	15,1 a B	30,8 b A
6,5	2,0 a C	3,5 a C	11,0 bc B	23,9 c A
Prob > F = 0,00004		Média Geral = 11,62		CV = 15,42(%)
4º cultivo				
4,5	0,6 a C	3,5 a C	16,8 a B	36,2 a A
5,5	1,7 a D	4,7 a C	15,3 ab B	30,0 b A
6,0	1,6 a C	4,5 a C	15,9 a B	28,9 b A
6,5	1,9 a C	4,1 a C	12,6 b B	29,4 b A
Prob > F = 0,00011		Média Geral = 12,98		CV = 10,50 (%)

*Médias seguidas de letras minúsculas iguais na coluna não diferem entre os valores de pH dentro de cada dose de Zn pelo teste de Tukey ao nível de 5 %. **Médias seguidas de letras maiúsculas iguais na linha não diferem entre doses de Zn dentro de cada valor de pH pelo teste de Tukey ao nível de 5 %.

Tabela 2. Teor de zinco no solo (mg dm⁻³) extraído pelo método Mehlich-3 dos quatro cultivos de milho do Nitossolo Vermelho, em função do pH do solo e da adição de zinco antecedendo o primeiro cultivo. Média de três repetições.

pH do solo*	Zn aplicado (mg dm ⁻³)**			
	0,0	10,0	40,0	80,0
1º cultivo				
4,5	1,0 a D	3,7 a C	11,7 a B	26,7 a A
5,5	1,0 a D	2,3 b C	9,0 b B	18,0 c A
6,0	1,0 a D	2,7 ab C	9,7 b B	20,0 b A
6,5	1,0 a D	2,7 ab C	9,0 b B	19,3 b A
Prob > F = 0,00001		Média Geral = 8,67		CV = 6,87 (%)
2º cultivo				
4,5	1,0 a D	3,0 a C	10,3 a B	23,7 a A
5,5	1,0 a D	2,0 a C	8,3 b B	16,0 c A
6,0	1,0 a D	2,0 a C	8,0 b B	17,7 b A
6,5	1,0 a D	2,3 a C	8,3 b B	18,3 b A
Prob > F = 0,00001		Média Geral = 7,75		CV = 5,90 (%)
3º cultivo				
4,5	1,0 a D	2,7 ab C	10,0 a B	22,7 a A
5,5	1,0 a D	2,0 b C	8,0 b B	16,3 c A
6,0	1,0 a D	2,3 ab C	8,0 b B	17,3 b A
6,5	1,0 a D	3,0 a C	8,0 b B	17,3 b A
Prob > F = 0,00001		Média Geral = 7,60		CV = 4,65 (%)
4º cultivo				
4,5	1,0 a D	3,0 a C	10,3 a B	22,7 a A
5,5	2,0 a C	3,0 a C	9,0 b B	19,0 b A
6,0	1,0 a D	2,7 a C	8,7 b B	19,0 b A
6,5	1,0 a D	2,0 a C	8,3 b B	19,3 b A
Prob > F	0,00004	Média Geral = 8,25		CV = 6,78 (%)

*Médias seguidas de letras minúsculas iguais na coluna não diferem entre os valores de pH dentro de cada dose de Zn pelo teste de Tukey ao nível de 5 %. **Médias seguidas de letras maiúsculas iguais na linha não diferem entre doses de Zn dentro de cada valor de pH pelo teste de Tukey ao nível de 5 %.

4.1.2 Teor de Zn extraído do Cambissolo Húmico

Para os teores de Zn extraídos do Cambissolo Húmico (CH) com solução de HCl ou de Mehlich-3 também houve efeito significativo da interação entre os valores de pH e as doses de Zn aplicadas ao solo, nos quatro cultivos (Tabelas 3 e 4). À semelhança do que ocorreu no NV, os teores de Zn aumentaram com a adição de Zn, ocorrendo os maiores teores em pH natural (4,1) com a maior dose de Zn (80 mg dm^{-3}). As maiores diferenças ocorreram do pH natural (4,1) para o pH 5,5. Houve correlação negativa entre o pH e os teores de Zn a partir da dose de $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$ durante os quatro cultivos (Tabelas 3 e 4).

Independente da solução extratora utilizada, os valores de Zn no tratamento onde não foi aplicado esse nutriente ao término dos quatro cultivos, tanto no NV (Tabelas 1 e 2) como no CH (Tabelas 3 e 4), estiveram sempre acima do nível crítico ($0,5 \text{ mg kg}^{-1}$) estabelecido para os solos dos Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina (CFS – RS/SC, 1994). Isso indica que os solos utilizados no presente trabalho não apresentam deficiência de Zn. Como muitos solos da região Sul do Brasil são derivados de rochas eruptivas básicas, eles apresentam naturalmente níveis adequados de Zn (Valadares, 1972), o que justifica os teores encontrados neste estudo, principalmente na ausência de Zn e em valor de pH 6,5, nos dois solos.

Tabela 3. Teor de zinco no solo (mg dm^{-3}) extraído pelo método HCl 0,1 mol L^{-1} dos quatro cultivos de milho do Cambissolo Húmico, em função do pH do solo e da adição de zinco antecedendo o primeiro cultivo. Média de três repetições.

pH do solo*	Zn aplicado (mg dm^{-3})**			
	0,0	10,0	40,0	80,0
1º cultivo				
4,1	2,8 a D	7,7 a C	23,7 a B	46,5 a A
5,5	1,5 a C	3,1 b C	7,3 b B	13,8 b A
6,0	1,1 a C	1,9 b C	5,6 b B	11,0 c A
6,5	1,1 a C	2,4 b C	6,2 b B	11,5 c A
Prob > F = 0,00001		Média Geral = 9,21		CV = 8,83 (%)
2º cultivo				
4,1	3,3 a D	6,4 a C	16,6 a B	35,7 a A
5,5	1,7 a C	2,7 b C	6,8 b B	12,9 b A
6,0	1,7 a C	2,4 b C	6,6 b B	10,6 b A
6,5	1,9 a C	2,7 b C	5,8 b B	10,1 b A
Prob > F = 0,00001		Média Geral = 7,99		CV = 16,51(%)
3º cultivo				
4,1	2,7 a D	5,8 a C	19,4 a B	38,6 a A
5,5	0,9 a C	2,8 b BC	5,3 b B	13,7 b A
6,0	1,3 a C	2,3 b C	7,2 b B	12,1 b A
6,5	1,7 a C	2,8 b C	6,4 b B	11,9 b A
Prob > F = 0,00001		Média Geral = 8,43		CV = 14,53 (%)
4º cultivo				
4,1	3,2 a D	6,4 a C	21,4 a B	39,1 a A
5,5	2,3 a C	4,0 ab C	9,8 b B	17,5 b A
6,0	1,8 a C	3,1 b C	8,2 b B	13,0 c A
6,5	1,7 a C	3,3 b C	7,8 b B	14,6 bc A
Prob > F = 0,00001		Média Geral = 9,83		CV = 13,90 (%)

*Médias seguidas de letras minúsculas iguais na coluna não diferem entre os valores de pH dentro de cada dose de Zn pelo teste de Tukey ao nível de 5 %. **Médias seguidas de letras maiúsculas iguais na linha não diferem entre doses de Zn dentro de cada valor de pH pelo teste de Tukey ao nível de 5 %.

Tabela 4. Teor de zinco no solo (mg dm⁻³) extraído pelo método Mehlich-3 dos quatro cultivos de milho do Cambissolo Húmico, em função do pH do solo e da adição de zinco antecedendo o primeiro cultivo. Média de três repetições.

pH do solo*	Zn aplicado (mg dm ⁻³)**			
	0,0	10,0	40,0	80,0
1º cultivo				
4,1	2,0 a D	6,7 a C	26,7 a B	43,7 a A
5,5	2,0 a C	3,0 b C	8,7 b B	17,0 b A
6,0	1,0 a D	2,7 b C	7,0 c B	13,7 c A
6,5	1,0 a D	2,7 b C	6,7 c B	15,7 b A
Prob > F = 0,00001		Média Geral = 9,63		CV = 7,35 (%)
2º cultivo				
4,1	2,0 a D	6,0 a C	17,7 a B	38,0 a A
5,5	1,0 a D	3,0 b C	6,7 b B	14,0 b A
6,0	1,3 a C	2,0 b C	6,3 b B	12,0 c A
6,5	1,7 a C	2,3 b C	6,7 b B	13,7 b A
Prob > F = 0,00001		Média Geral = 8,40		CV = 6,43 (%)
3º cultivo				
4,1	2,0 a D	5,7 a C	17,3 a B	36,0 a A
5,5	1,0 b D	3,0 b C	7,3 b B	13,7 b A
6,0	1,0 b D	2,0 c C	6,0 b B	11,3 b A
6,5	1,7 ab D	3,0 b C	6,0 b B	13,0 b A
Prob > F = 0,00001		Média Geral = 8,13		CV = 5,33 (%)
4º cultivo				
4,1	2,0 a D	5,7 a C	16,3 a B	35,3 a A
5,5	2,0 a D	3,3 b C	8,7 b B	16,0 b A
6,0	1,0 a D	3,0 b C	7,3 c B	13,7 c A
6,5	1,7 a D	3,0 b C	7,0 c B	14,7 c A
Prob > F = 0,00001		Média Geral = 8,79		CV = 5,69 (%)

*Médias seguidas de letras minúsculas iguais na coluna não diferem entre os valores de pH dentro de cada dose de Zn pelo teste de Tukey ao nível de 5 %. **Médias seguidas de letras maiúsculas iguais na linha não diferem entre doses de Zn dentro de cada valor de pH pelo teste de Tukey ao nível de 5 %.

4.1.3 Correlação entre o Zn extraído por Mehlich-3 e HCl 0,1 mol L⁻¹

No primeiro cultivo do NV (Figura 1a), o coeficiente de correlação entre os dois extractores foi alto e positivo ($r = 0,97$). A equação de regressão ($y = 0,35 + 0,631x$) mostrou que o Mehlich-3 extraiu apenas 63% do Zn extraído pelo HCl 0,1 mol L⁻¹. Os coeficientes de correlação após os demais cultivos (Figura 1b; 1c e 1d) foram semelhantes aos do primeiro cultivo.

Com relação ao CH, no primeiro cultivo (Figura 2a), o coeficiente de correlação entre os extractores Mehlich-3 e HCl 0,1 mol L⁻¹ também foi alto e positivo ($r = 0,98$). A equação de regressão ($y = 1,15 + 0,931x$) mostrou que o Mehlich-3 extraiu 93% do Zn em relação ao HCl 0,1 mol L⁻¹. Os coeficientes de correlação após os demais cultivos (Figura 2b; 2c e 2d) foram semelhantes aos do primeiro cultivo.

A solução de Mehlich-3 sempre extraiu menos Zn do que a solução de HCl, porém, os dois extractores apresentaram um alto grau de correlação entre si. A quantidade de Zn extraída do solo depende não só das características químicas, físicas e mineralógicas, como também da composição de cada extrator (Matt, 1972; Havlin & Soltanpour, 1981; Singh et al., 1983). A maior capacidade do HCl 0,1 mol L⁻¹ de extraer Zn do solo também foi encontrada quando se comparou esse extrator com os extractores DTPA-TEA e Mehlich-1 (Pereira et al., 2001). Ernani et al. (2001) verificaram que o HCl 0,1 mol L⁻¹ recuperou todo Zn adicionado ao solo na forma de esterco suíno e entre 78 e 90% na forma de ZnO. Entretanto, há um número limitado de estudos com o extrator Mehlich-3 para a extração de Zn, e neles normalmente é apenas citado o nível crítico de Zn no solo (Gralão, 1996), apesar do mesmo apresentar capacidade preditiva comparável aos métodos que normalmente são usados na extração de P, Mn, Cu e Zn (Sims, 1989).

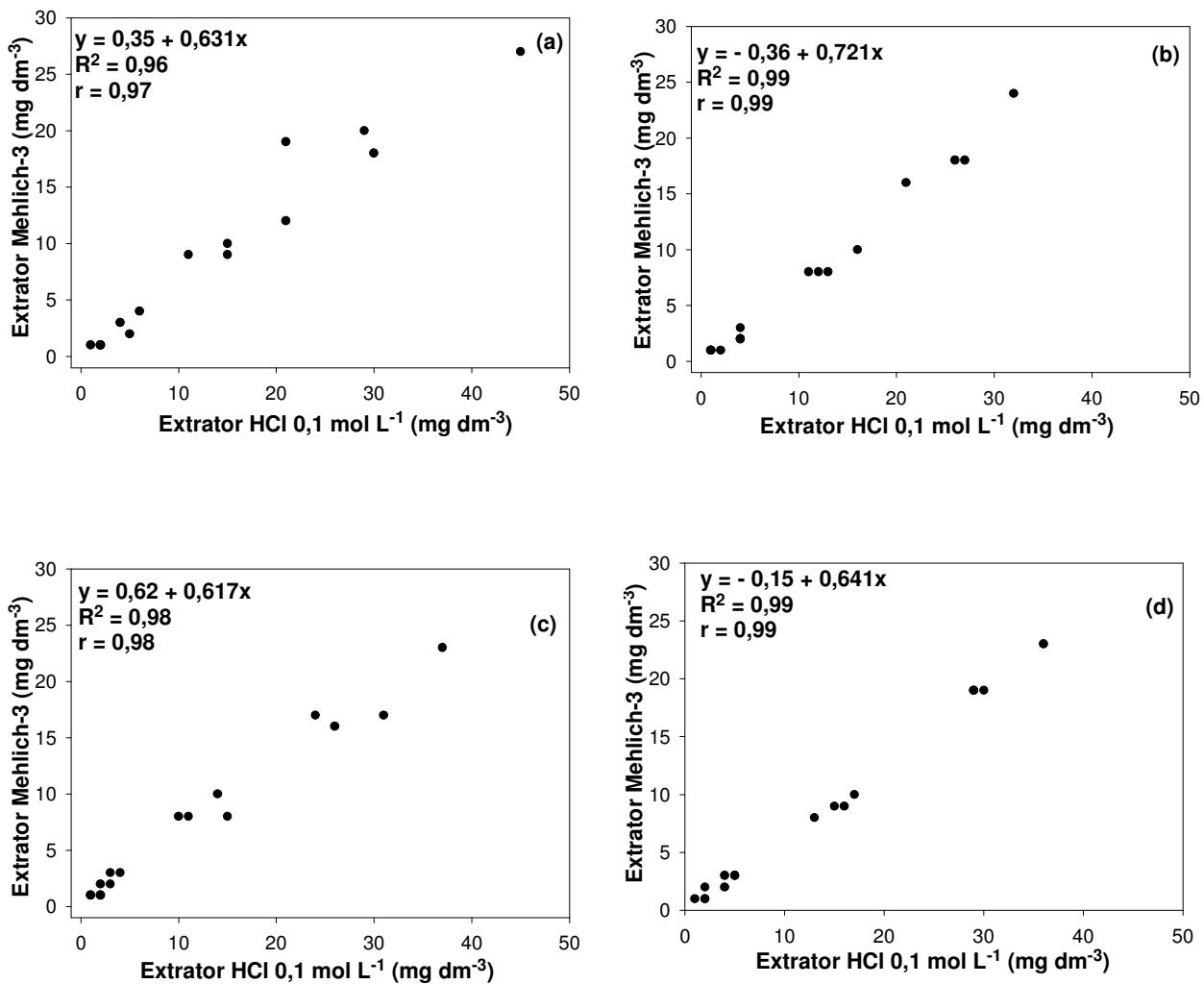


Figura 1. Correlação entre os extractores Mehlich-3 e HCl 0,1 mol L⁻¹ para o teor de Zn extraído do solo (mg dm⁻³) do primeiro (a), segundo (b), terceiro (c) e quarto (d) cultivo de milho do Nitossolo Vermelho ($p < 0,0001$).

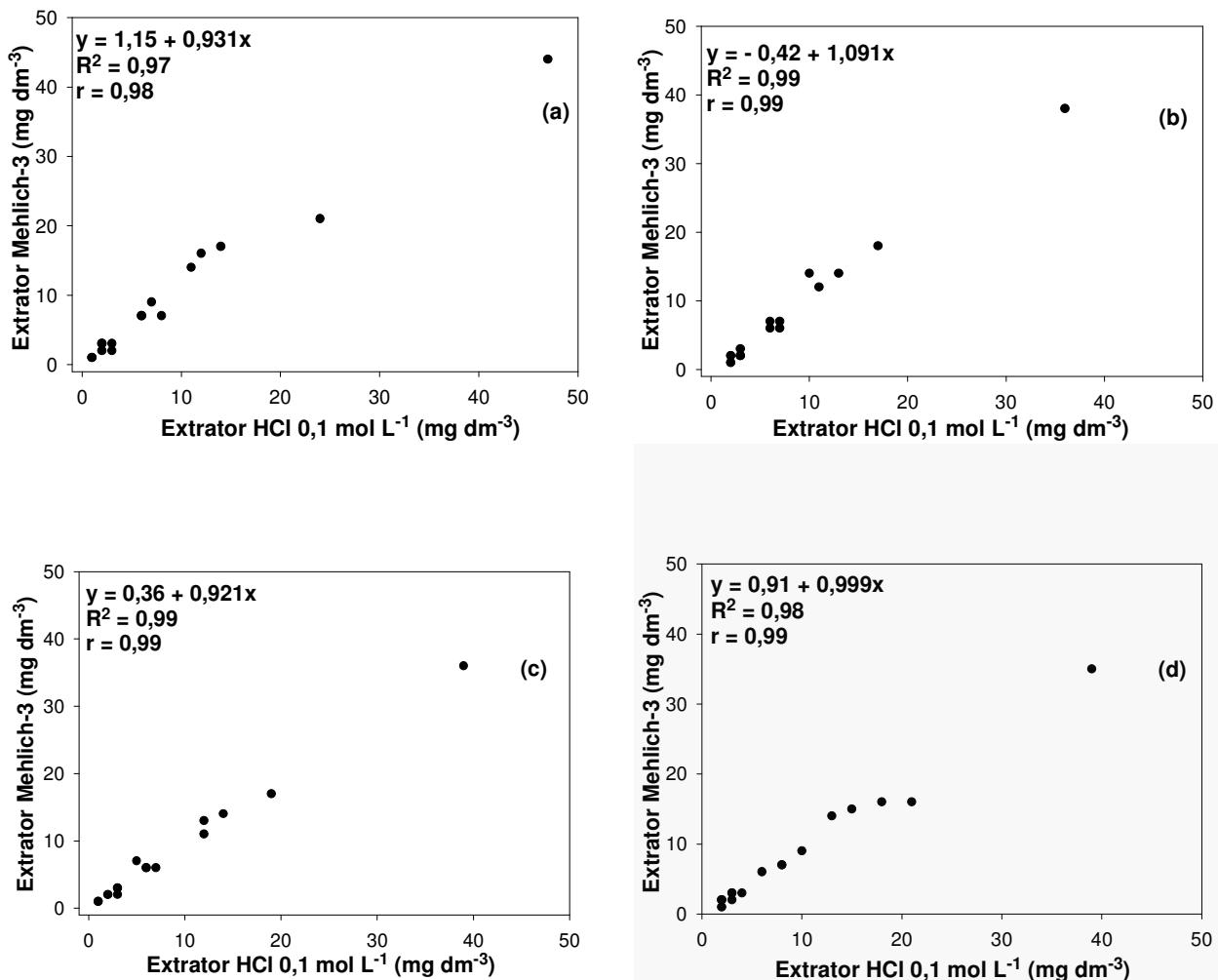


Figura 2. Correlação entre os extractores Mehlich-3 e HCl 0,1 mol L⁻¹ para o teor de Zn extraído do solo (mg dm⁻³) do primeiro (a), segundo (b), terceiro (c) e quarto (d) cultivo de milho do Cambissolo Húmico ($p < 0,0001$).

4.1.4 Produção de massa seca

4.1.4.1 No Nitossolo Vermelho

No primeiro cultivo (Tabela 5), houve efeito da interação entre os valores de pH e as doses de Zn adicionadas. A adição de Zn afetou a produção de massa seca de milho. Em pH natural (4,5), a adição de 40 mg dm⁻³ de Zn ocasionou redução na produção de massa seca relativamente à testemunha (dose zero de Zn). Nos tratamentos com pH 6,0, entretanto, a adição de 40 e 80 mg dm⁻³ de Zn proporcionou aumento na produção da massa seca de milho quando comparadas com a testemunha. Alguns autores também relataram resposta à adição deste

micronutriente (Galrão & Mesquita Filho, 1981; Galrão, 1994; Galrão, 1995; Galrão, 1996; Reis Jr. et al., 2002). Nos demais valores de pH, a adição de Zn não causou nenhum efeito sobre a produção de massa seca, à semelhança do encontrado por outros autores (Barbosa Filho et al., 1992; Ernani et al., 2001).

Os valores de pH passaram a interferir na produção de massa seca a partir da doze zero de Zn (Tabela 5). Houve um acréscimo acentuado na produção quando se elevou o pH para 5,5, no qual a massa seca não diferiu da obtida nos demais valores de pH, e foi nesse nível onde ocorreram as maiores produções de massa seca, independente da dose de Zn aplicada (Galrão & Mesquita Filho, 1981; Ernani et al., 1996; Ernani et al., 1998; Ernani et al., 2000; Caires et al., 2002; Pires et al., 2003; Caires et al., 2004).

Tabela 5. Rendimento de massa seca (g) de plantas de milho do primeiro cultivo do Nitossolo Vermelho, em função do pH do solo e da adição de zinco antecedendo o primeiro cultivo. Média de três repetições.

pH do solo*	Zn aplicado (mg dm ⁻³)**			
	0,0	10,0	40,0	80,0
4,5	5,9 b A	4,8 b AB	3,9 b B	4,4 b AB
5,5	15,5 a A	16,1 a A	15,1 a A	16,0 a A
6,0	14,1 a B	14,7 a AB	16,2 a A	16,2 a A
6,5	14,8 a A	15,3 a A	15,8 a A	15,2 a A
Prob > F	0,00262			
Média Geral	12,75			
CV (%)	5,85			

*Médias seguidas de letras minúsculas iguais na coluna não diferem entre os valores de pH dentro de cada dose de Zn pelo teste de Tukey ao nível de 5 %. **Médias seguidas de letras maiúsculas iguais na linha não diferem entre doses de Zn dentro de cada valor de pH pelo teste de Tukey ao nível de 5 %.

Na produção do segundo cultivo, houve efeito isolado das variáveis. A produção de massa seca aumentou linearmente com a adição de Zn (Figura 3) semelhantemente ao obtido por Galrão & Mesquita Filho (1981), Galrão (1994, 1995, 1996), e por Reis Jr. et al. (2002). Com relação ao pH, houve aumento na produção de massa seca até o valor de 5,2 (ponto de máxima eficiência técnica (PMET)), ocorrendo um decréscimo a partir dele (Figura 4a).

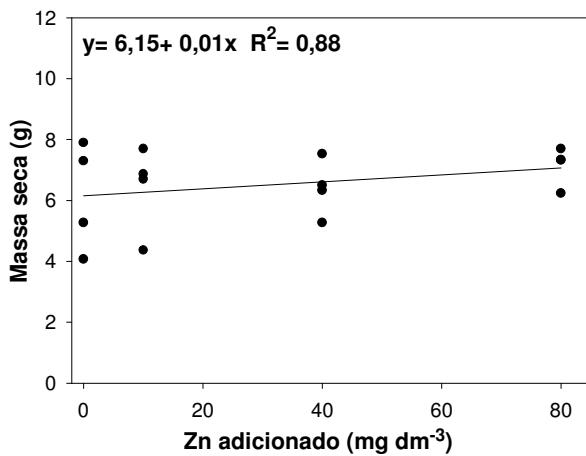


Figura 3. Rendimento de massa seca (g) das plantas de milho em função das doses de Zn (mg dm⁻³) do segundo cultivo do Nitossolo Vermelho ($p < 0,05$). Média de quatro níveis de pH.

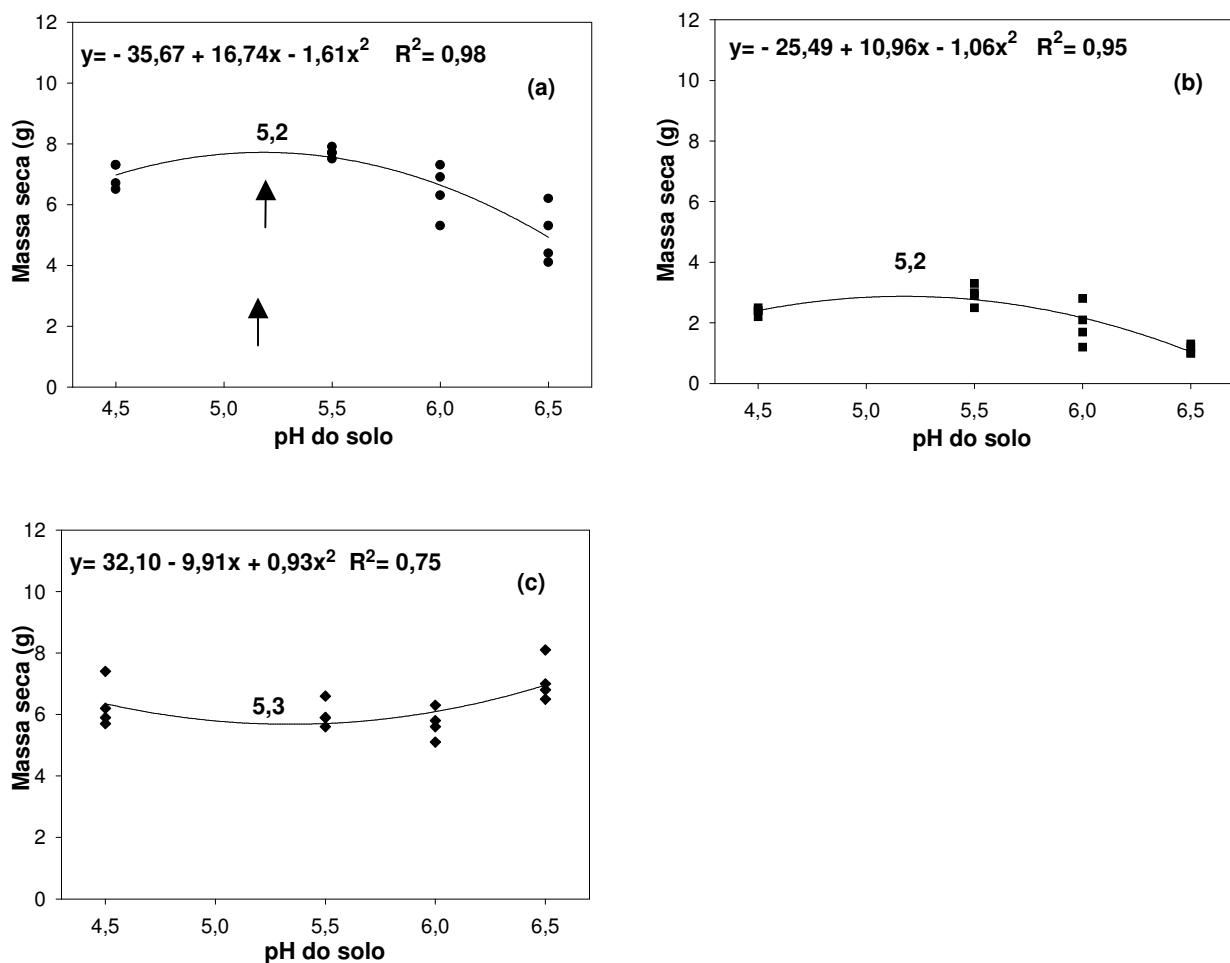


Figura 4. Rendimento de massa seca (g) das plantas de milho em função do pH do solo, do segundo (a), terceiro (b) e quarto (c) cultivo do Nitossolo Vermelho ($p < 0,05$). Média de quatro doses de Zn.

Para os dois últimos cultivos, entretanto, houve efeito apenas do pH sobre a produção de massa seca. No terceiro cultivo, a produção foi menor e aumentou até o PMET, que ocorreu em pH 5,2, diminuindo a partir deste valor de pH (Figura 4b). No quarto cultivo, porém, a produção começou a aumentar a partir do pH 5,3 (Figura 4c). Comportamento semelhante foi obtido por outros autores (Gralão & Mesquita Filho, 1981; Ernani et al., 1996; Ernani et al., 1998; Ernani et al., 2000; Caires et al., 2002; Pires et al., 2003; Caires et al., 2004).

4.1.4.2 No Cambissolo Húmico

Diferente do que aconteceu com o solo anterior, durante os quatro cultivos do CH houve somente o efeito do pH no rendimento de massa seca de milho (Figura 5). No primeiro cultivo, a produção aumentou até o PMET, que ocorreu em pH 6,3, ocorrendo um declínio nos valores da produção a partir deste valor de pH (Figura 5a). No segundo cultivo, a produção aumentou até o pH 5,0 (PMET), diminuindo a partir daí (Figura 5b). No terceiro cultivo, como ocorreu com o NV, a produção foi menor e aumentou até o pH 5,1 (PMET), diminuindo a partir deste valor de pH (Figura 5c). No último cultivo, entretanto, o pH influenciou de forma negativa a produção, a qual decresceu linearmente com a diminuição da acidez do solo (Figura 5d).

Apesar do milho apresentar uma maior exigência em relação ao Zn (Couto et al., 1992; Mandal et al., 2000), a produção de massa seca da parte aérea sofreu maior influência do pH. Ocorreu uma resposta momentânea da produção à adição de Zn no NV para o primeiro (Tabela 5) e segundo (Figura 3) cultivos. Isto pode estar relacionado a um consumo de luxo pela cultura, ocorrendo quando se aumentam os níveis de Zn no solo (Gralão & Mesquita Filho, 1981), uma vez que os níveis deste elemento no solo estiveram sempre acima do nível crítico ($0,5 \text{ mg kg}^{-1}$, CFC – RS/SC, 1994), como pôde ser observado nas Tabelas 1 e 2. Nos demais cultivos do NV (Figura 4), e durante todos os cultivos do CH (Figura 5), não houve resposta à adição de Zn. Outros autores também relataram a falta de resposta à adição de Zn (Barbosa Filho et al., 1992; Ernani et al., 2001).

A produção de massa seca da parte aérea do milho foi influenciada pelo pH, durante os quatro cultivos, nos dois solos (Tabela 5; Figuras 4 e 5). Os solos estudados apresentaram um alto teor de Al^{+3} ($30,0$ e $73,0 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$, respectivamente, no NV e no CH), o que estaria contribuindo para uma menor produção de massa seca na ausência da calagem. Nos solos ácidos

de regiões tropicais e subtropicais, a existência de Al^{+3} dificulta o desenvolvimento da maioria das espécies vegetais (Ernani et al., 2000). O efeito benéfico da adição de calcário sobre a produção já vem sendo relatado há longa data, em diferentes condições e com diferentes culturas (Gralão & Mesquita Filho, 1981; Ernani et al., 1996; Ernani et al., 1998; Ernani et al., 2000; Caires et al., 2002; Pires et al., 2003; Caires et al., 2004). Entretanto, o efeito do pH sobre a produção não foi linear. A adição de cálcio (Ca^{+2}) via calcário poderia estar contribuindo para a formação de fosfato de cálcio (Ca_2PO_4), resultando na diminuição dos dois nutrientes na solução do solo e, consequentemente, em uma menor produção.

No terceiro cultivo, tanto do NV (Figura 4b) quanto do CH (Figura 5c), a produção de massa seca foi menor em comparação com os demais cultivos. Durante o período de desenvolvimento das plantas prevaleceram dias nublados, que são típicos das estações frias. No solstício (outono/inverno), o comprimento de onda passa a ser maior, ou seja, a energia que chegava às plantas era baixa, o que poderia estar comprometendo a ativação dos centros de reação e, consequentemente, o seu desenvolvimento. Na planta existem dois complexos fotoquímicos (centros de reação), denominados de fotossistemas I e II, os quais operam em série para realizar as reações de armazenamento de energia da fotossíntese. O fotossistema I absorve preferencialmente luz na faixa do vermelho-distante, com comprimentos de onda acima de 680 nm, ou seja, absorve a luz de comprimento maior, necessitando uma menor energia para ser ativado. O fotossistema II absorve preferencialmente luz na faixa do vermelho com comprimento de onda de 680 nm, sendo fracamente estimulada pelo vermelho-distante, ou seja, absorve luz com comprimento de onda menor, sendo necessária uma maior energia para ser encaminhada ao centro de reação, para então ser ativado. O milho é classificado como uma planta C₄, que fotossintetiza com maior eficiência em altas temperaturas (menor comprimento de onda), sendo a luz essencial para regular as várias enzimas específicas da operação do ciclo C₄. Na ausência de um dos comprimentos de onda para ativar os fotossistemas, o pleno desenvolvimento das plantas fica comprometido, resultando em uma menor produção. Como os demais cultivos ocorreram no equinócio (primavera/verão), isto conferiu um adequado suprimento de onda aos fotossistemas I e II, favorecendo o pleno desenvolvimento da cultura (Blankenship, 2004).

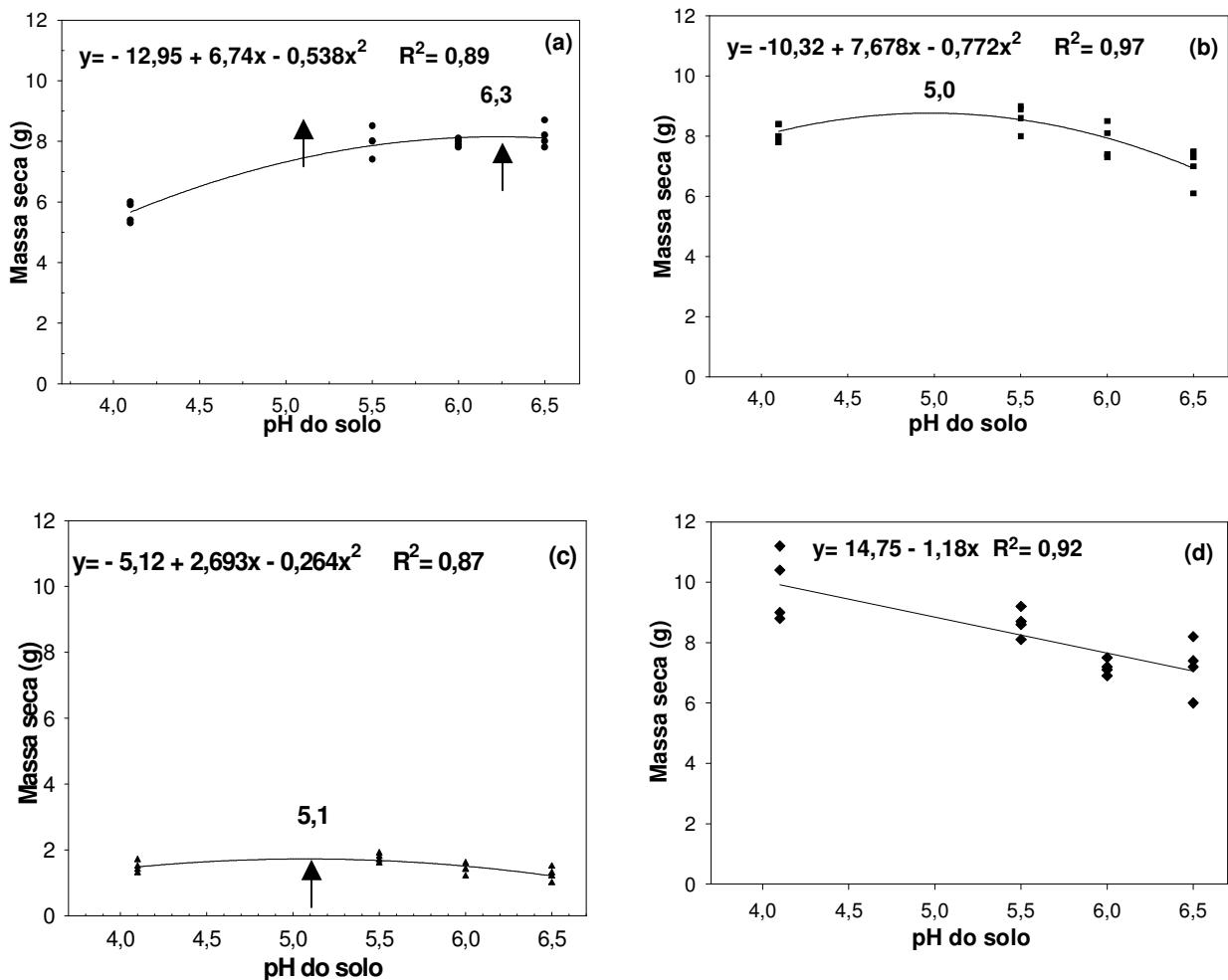


Figura 5. Rendimento de massa seca (g) das plantas de milho em função do pH do solo, do primeiro (a), segundo (b), terceiro (c) e quarto (d) cultivo do Cambissolo Húmico ($p < 0,05$). Média de quatro doses de Zn.

4.1.5 Concentração de Zn no tecido vegetal e quantidade absorvida pelo milho

4.1.5.1 No Nitossolo Vermelho

Durante os quatro cultivos, houve efeito da interação entre os valores de pH e as doses de Zn. Tanto a concentração quanto a quantidade de Zn absorvida aumentaram com o aumento das doses de Zn adicionadas ao solo (Tabelas 6 e 7). Outros trabalhos também encontraram resposta à adição de Zn sobre a sua concentração no tecido e sobre as quantidades absorvidas pelo milho (Gralão & Mesquita Filho, 1981; Gralão, 1994; Gralão, 1995; Gralão, 1996; Ernani et al., 2001).

Tabela 6. Concentração de zinco (mg dm^{-3}) no tecido vegetal da parte aérea de plantas de milho dos quatro cultivos do Nitossolo Vermelho, em função do pH do solo e da adição de zinco antecedendo o primeiro cultivo. Média de três repetições.

pH do solo*	Zn aplicado (mg dm^{-3})**			
	0,0	10,0	40,0	80,0
1º cultivo				
4,5	68,7 a D	117 a C	214 a B	264 a A
5,5	21,3 b C	34,7 b C	83,3 b B	141 b A
6,0	16,0 b B	30,0 b B	54,7 b AB	86,0 c A
6,5	12,0 b B	27,3 b B	47,3 b AB	74,7 c A
Prob > F = 0,00009		Média Geral = 80,75		CV = 24,60(%)
2º cultivo				
4,5	26,0 a D	56,7 a C	149 a B	281 a A
5,5	18,0 a C	29,3 b BC	47,3 b AB	65,3 b A
6,0	13,0 a C	25,3 b C	48,7 b B	70,7 b A
6,5	10,7 a C	20,0 b C	50,0 b B	74,0 b A
Prob > F = 0,00001		Média Geral = 61,54		CV = 15,04 (%)
3º cultivo				
4,5	24,0 a C	41,3 a C	94,7 a B	229 a A
5,5	25,3 a C	34,7 a BC	52,0 b B	75,3 b A
6,0	12,0 a B	32,0 ab B	34,0 bc B	60,7 bc A
6,5	10,7 a B	12,0 b B	22,7 c B	53,3 c A
Prob > F = 0,00001		Média Geral = 50,83		CV = 18,23 (%)
4º cultivo				
4,5	39,3 a C	68,0 a C	159 a B	227 a A
5,5	36,7 a C	46,0 ab C	98,7 b B	159 b A
6,0	30,0 a C	54,0 ab BC	66,0 c B	115 c A
6,5	18,7 a C	33,3 b BC	52,7 c B	89,3 c A
Prob > F = 0,00001		Média Geral = 80,79		CV = 16,83 (%)

*Médias seguidas de letras minúsculas iguais na coluna não diferem entre os valores de pH dentro de cada dose de Zn pelo teste de Tukey ao nível de 5 %. **Médias seguidas de letras maiúsculas iguais na linha não diferem entre doses de Zn dentro de cada valor de pH pelo teste de Tukey ao nível de 5 %

Tabela 7. Quantidade de zinco absorvida ($\mu\text{g vaso}^{-1}$) dos quatro cultivos do Nitossolo Vermelho, em função do pH do solo e da adição de zinco antecedendo o primeiro cultivo. Média de três repetições.

pH do solo*	Zn aplicado (mg dm^{-3})**			
	0,0	10,0	40,0	80,0
1º cultivo				
4,5	404 a C	569 a BC	849 b AB	1179 b A
5,5	330 a C	558 a C	1260 a B	2256 a A
6,0	223 a C	443 a C	888 b B	1389 b A
6,5	178 a C	418 a BC	748 b B	1133 b A
Prob > F = 0,00008		Média Geral = 801,6		CV = 19,71 (%)
2º cultivo				
4,5	190 a C	381 a C	975 a B	2062 a A
5,5	142 a B	226 ab B	360 b AB	504 b A
6,0	70,0 a C	172 ab BC	307 b AB	517 b A
6,5	43,3 a C	87,3 b BC	268 b AB	464 b A
Prob > F = 0,00001		Média Geral = 423,0		CV = 23,38 (%)
3º cultivo				
4,5	57,0 a C	98,7 a C	234 a B	497 a A
5,5	63,0 a C	103 a BC	153 a B	252 b A
6,0	14,7 a B	72,7 ab B	61,0 b B	171 b A
6,5	13,0 a A	12,3 b A	22,0 b A	67,7 c A
Prob > F = 0,00001		Média Geral = 118,21		CV = 31,51 (%)
4º cultivo				
4,5	220 a B	400 a B	1173 a A	1431 a A
5,5	219 a C	261 a BC	582 b B	1041 b A
6,0	153 a B	340 a B	376 b AB	679 c A
6,5	151 a B	214 a B	367 b AB	619 c A
Prob > F = 0,00043		Média Geral = 514,17		CV = 29,32 (%)

*Médias seguidas de letras minúsculas iguais na coluna não diferem entre os valores de pH dentro de cada dose de Zn pelo teste de Tukey ao nível de 5 %. **Médias seguidas de letras maiúsculas iguais na linha não diferem entre doses de Zn dentro de cada valor de pH pelo teste de Tukey ao nível de 5 %.

Os maiores valores da concentração e da quantidade absorvida de Zn (Tabelas 6 e 7), ocorreram em pH natural (4,5), com exceção do primeiro cultivo onde a adição de 40,0 e 80,0

mg dm⁻³ de Zn em pH 5,5 proporcionou os maiores valores na concentração de Zn (Tabela 7). Em pH baixo a forma iônica Zn⁺² é a mais comum (Camargo, 1988; Hermes & Santos, 2000), e como a planta absorve o Zn nesta forma (Zn⁺²) (Furlani, 1988), isto favoreceu os altos valores encontrados na folha.

4.1.5.2 No Cambissolo Húmico

Houve efeito da interação entre os valores de pH e as doses de Zn nos quatro cultivos. A concentração e a quantidade de Zn aumentaram com o aumento das doses de Zn no solo (Tabelas 8 e 9). Entretanto, quando se elevou o pH de 4,1 para 5,5, tanto a concentração quanto a quantidade absorvida diminuíram. Isso provavelmente ocorreu porque a disponibilidade de Zn às plantas é determinada pela atividade de Zn na solução do solo, e esta é controlada principalmente pela adsorção do nutriente aos compostos sólidos por meio de complexos de esfera interna e pela formação de precipitados (Ma & Lindsay, 1993), cuja magnitude aumenta com a elevação do pH, ocorrendo correlação negativa entre o pH do solo e os teores de Zn na folha (Galarão, 1995).

As concentrações de Zn no tecido variaram com os tratamentos (pH x doses de Zn), nos dois solos, independente do cultivo, e estiveram sempre próximas do nível crítico, que corresponde à faixa de 15 a 50 ppm no tecido vegetal do milho (Melsted et al., 1969; Terman et al., 1972; Trani et al., 1983; Malavolta et al., 1989) (Tabelas 6, 7, 8 e 9). Mesmo assim, não foram verificados sintomas de deficiência e/ou de toxidez de Zn ao milho. Outros trabalhos também não encontraram sintomas de toxidez do Zn sobre o milho (Ernani et al., 2001), mesmo quando a sua concentração no tecido chegou a valores superiores a 300 mg dm⁻³ (Amaral et al., 1996).

A grande limitação para a interpretação dos resultados como diagnóstico nutricional está na dificuldade em distinguir o teor de Zn fisiologicamente ativo, ou localizado no interior da célula, daquele inativo ou presente no espaço livre aparente (ELA) (Pavan et al., 1984). Provavelmente em função disso as plantas não apresentaram nenhum sintoma de deficiência ou de toxidez.

Tabela 8. Concentração de zinco (mg dm^{-3}) no tecido vegetal da parte aérea de plantas de milho dos cultivos do Cambissolo Húmico, em função do pH do solo e da adição de zinco antecedendo o primeiro cultivo. Média de três repetições.

pH do solo*	Zn aplicado (mg dm^{-3})**			
	0,0	10,0	40,0	80,0
1º cultivo				
4,1	135 a D	296 a C	501 a B	615 a A
5,5	32,7 b B	50,7 b B	83,3 bc A	97,3 c A
6,0	29,3 b C	49,3 b BC	66,7 c B	125 b A
6,5	28,7 b B	55,3 b B	98,0 b A	123 bc A
Prob > F = 0,00001		Média Geral = 149,17		CV = 8,23 (%)
2º cultivo				
4,1	48,7 a D	98,7 a C	274 a B	430 a A
5,5	18,0 b B	26,0 b B	38,0 b AB	51,3 b A
6,0	16,7 b B	22,0 b B	35,3 b AB	48,7 b A
6,5	14,7 b B	20,0 b B	32,7 b AB	47,3 b A
Prob > F = 0,00001		Média Geral = 76,38		CV = 14,10 (%)
3º cultivo				
4,1	49,3 a D	78,7 a C	270 a B	399 a A
5,5	24,0 ab B	31,3 b AB	39,3 b AB	52,7 b A
6,0	19,3 b A	25,3 b A	38,0 b A	42,0 b A
6,5	12,7 b A	25,3 b A	36,7 b A	40,0 b A
Prob > F = 0,00001		Média Geral = 74,00		CV = 16,82 (%)
4º cultivo				
4,1	47,3 a C	70,0 a C	207 a B	335 a A
5,5	31,3 ab B	37,3 b B	49,3 b AB	66,7 b A
6,0	20,7 ab B	28,0 b AB	40,0 b AB	49,3 b A
6,5	14,7 b B	19,3 b AB	34,0 b AB	44,7 b A
Prob > F = 0,00001		Média Geral = 68,42		CV = 17,80 (%)

*Médias seguidas de letras minúsculas iguais na coluna não diferem entre os valores de pH dentro de cada dose de Zn pelo teste de Tukey ao nível de 5 %. **Médias seguidas de letras maiúsculas iguais na linha não diferem entre doses de Zn dentro de cada valor de pH pelo teste de Tukey ao nível de 5 %.

Tabela 9. Quantidade de zinco absorvida ($\mu\text{g vaso}^{-1}$) dos quatro cultivos do Cambissolo Húmico, em função do pH do solo e da adição de zinco antecedendo o primeiro cultivo. Média de três repetições.

pH do solo*	Zn aplicado (mg dm^{-3})**			
	0,0	10,0	40,0	80,0
1º cultivo				
4,1	793 a D	1775 a C	2693 a B	3244 a A
5,5	277 b C	402 b BC	612 b AB	768 c A
6,0	227 b C	394 b BC	541 b B	987 bc A
6,5	226 b C	454 b C	787 b B	1065 b A
Prob > F = 0,00001		Média Geral = 952,77		CV = 12,02 (%)
2º cultivo				
4,1	391 a D	832 a C	2118 a B	3665 a A
5,5	153 b B	231 b B	312 b AB	458 b A
6,0	121 b B	181 b B	256 b AB	413 bc A
6,5	105 b B	141 b AB	244 b AB	291 c A
Prob > F = 0,00001		Média Geral = 619,44		CV = 11,85 (%)
3º cultivo				
4,1	68,3 a D	128 a C	360 a B	582 a A
5,5	39,0 ab B	60,7 b AB	64,7 b AB	91,7 b A
6,0	30,0 b A	36,3 b A	51,7 b A	54,0 c A
6,5	15,0 b B	32,3 b AB	47,0 b AB	60,0 bc A
Prob > F = 0,00001		Média Geral = 107,54		CV = 13,67 (%)
4º cultivo				
4,1	416 a C	727 a C	2301 a B	2984 a A
5,5	274 a A	302 ab A	429 b A	619 b A
6,0	154 a A	201 b A	288 b A	338 b A
6,5	110 a A	115 b A	282 b A	333 b A
Prob > F = 0,00001		Média Geral = 617,13		CV = 35,43 (%)

*Médias seguidas de letras minúsculas iguais na coluna não diferem entre os valores de pH dentro de cada dose de Zn pelo teste de Tukey ao nível de 5 %. **Médias seguidas de letras maiúsculas iguais na linha não diferem entre doses de Zn dentro de cada valor de pH pelo teste de Tukey ao nível de 5 %.

4.1.6 Correlação entre Zn no solo e Zn absorvido

As soluções extratoras de HCl ou Mehlich-3 apresentaram um alto grau de correlação para a relação Zn-extraído/Zn-absorvido, tanto para o NV (Figuras 6 e 7) quanto para o CH (Figuras 8 e 9). Vários trabalhos vêm demonstrando que extratores ácidos diluídos têm apresentado correlações significativas entre o Zn absorvido pelas plantas e o Zn extraído do solo (Wear & Sommer, 1948; Martens & Chesters, 1967; Wear & Evans, 1968; Coffman & Miller, 1973; Couto et al., 1992). Entretanto, há trabalhos que criticam o seu uso por baixarem o pH do extrato a valores entre 1,0 e 2,5, o que provocaria a dissolução de compostos de zinco, como por exemplo, extraíram o Zn ligado a hidróxidos e carbonatos, que normalmente não estaria disponível às plantas (Nelson et al., 1960; Martens et al., 1966; Lantmann & Meurer, 1982; Accioly et al., 2004), independente do seu caráter lábil (Bataglia & Raij, 1994) e dos níveis de calcário utilizados (Gralão & Mesquita Filho, 1981). Mas para as condições de solos ácidos, com pH inferior a 7,0, a solução extratora DTPA tamponada a pH 7,3, pode ser menos eficiente na avaliação de Zn-disponível quando comparada aos extratores ácidos diluídos (Paula et al., 1991).

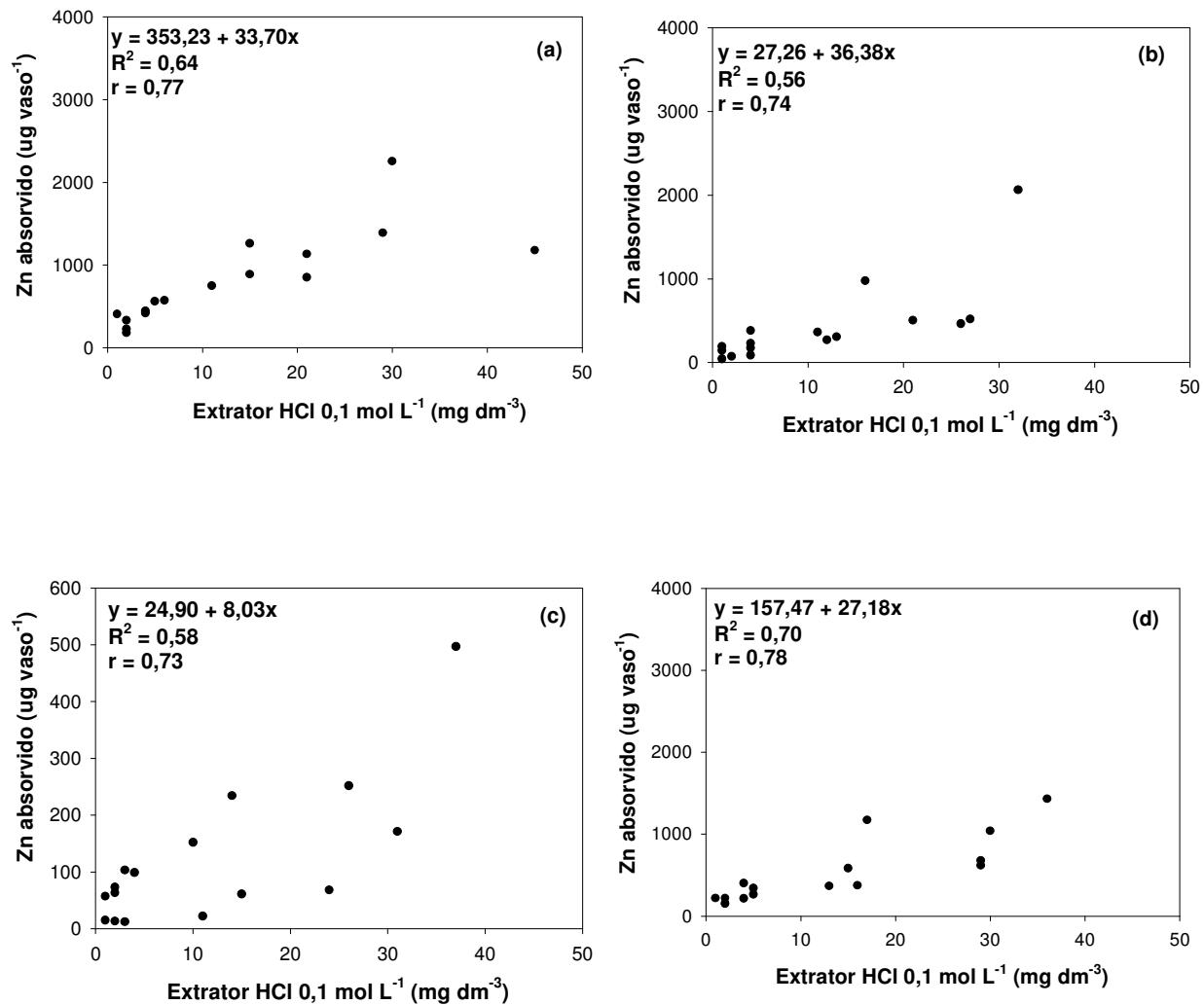


Figura 6. Correlação entre o teor de Zn no solo (mg dm⁻³) extraído com HCl 0,1 mol L⁻¹ e quantidade de Zn absorvida (µg vaso⁻¹) do primeiro (a), segundo (b), terceiro (c) e quarto (d) cultivo do Nitossolo Vermelho ($p < 0,0001$).

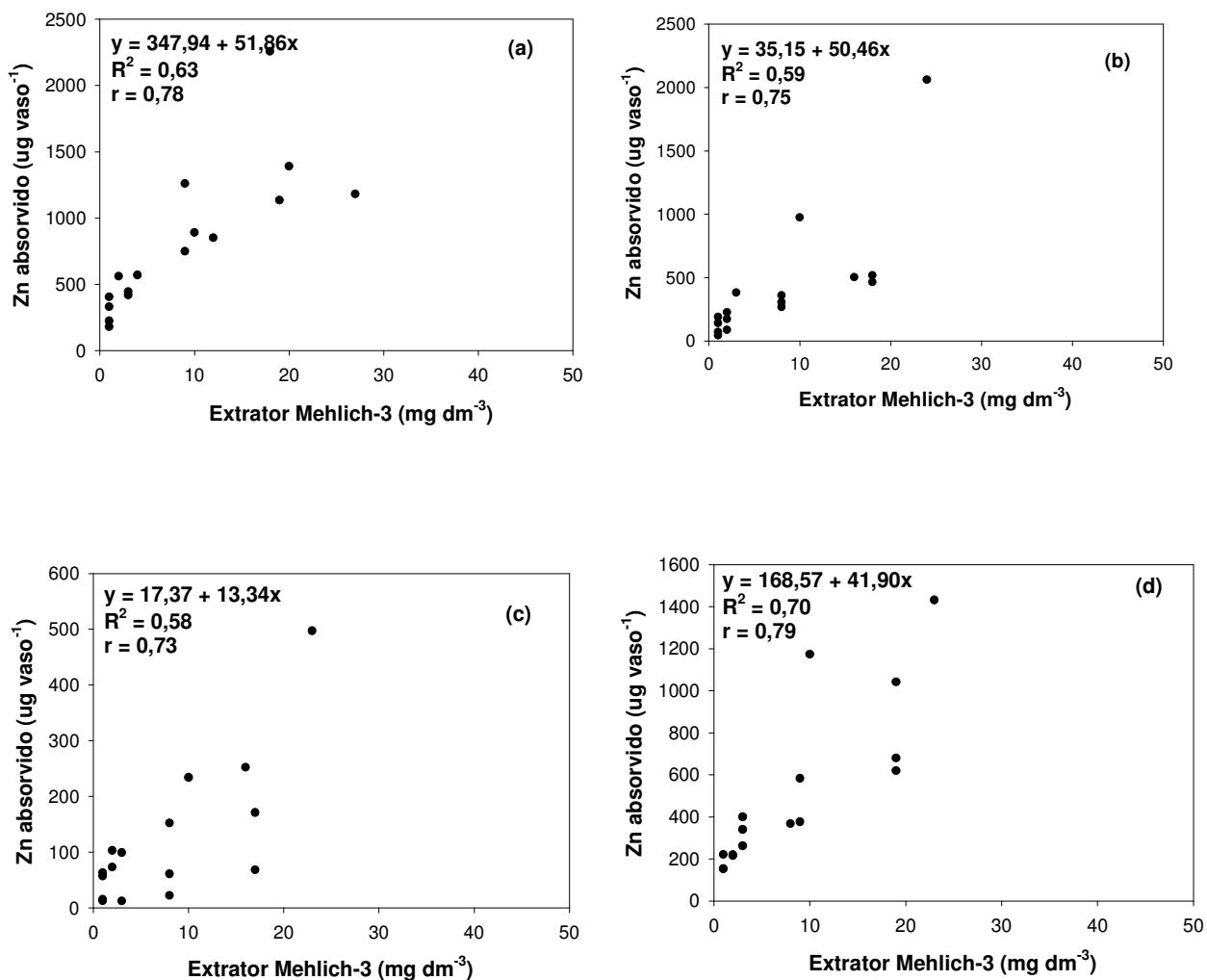


Figura 7. Correlação entre o teor de Zn no solo (mg dm⁻³) extraído com Mehlich-3 e a quantidade de Zn absorvida (µg vaso⁻¹) do primeiro (a), segundo (b), terceiro (c) e quarto (d) cultivo do Nitossolo Vermelho ($p < 0,0001$).

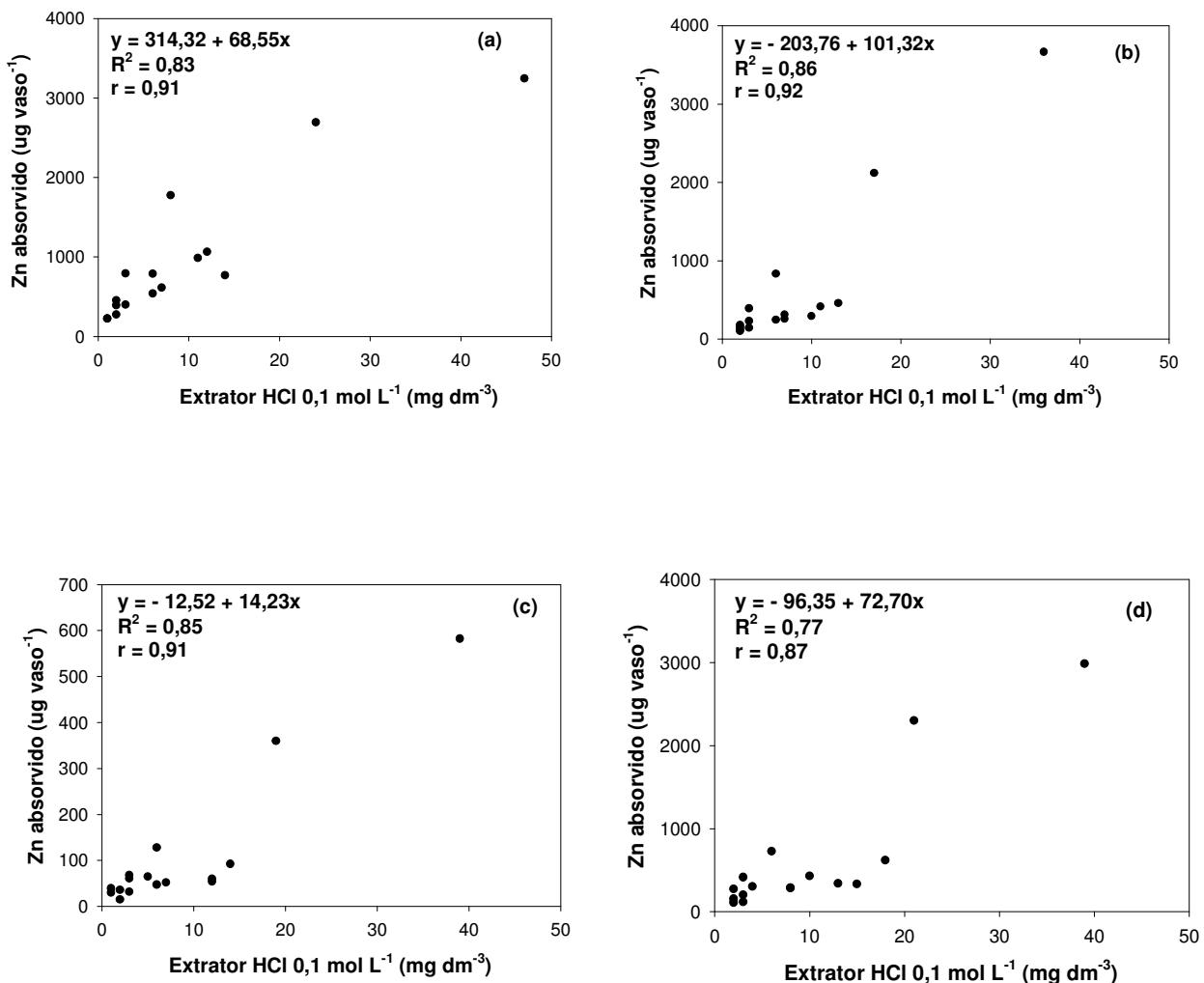


Figura 8. Correlação entre o teor de Zn no solo (mg dm⁻³) extraído com HCl 0,1mol L⁻¹ e quantidade de Zn absorvida (μg vaso⁻¹) do primeiro (a), segundo (b), terceiro (c) e quarto (d) cultivo do Cambissolo Húmico ($p < 0,0001$).

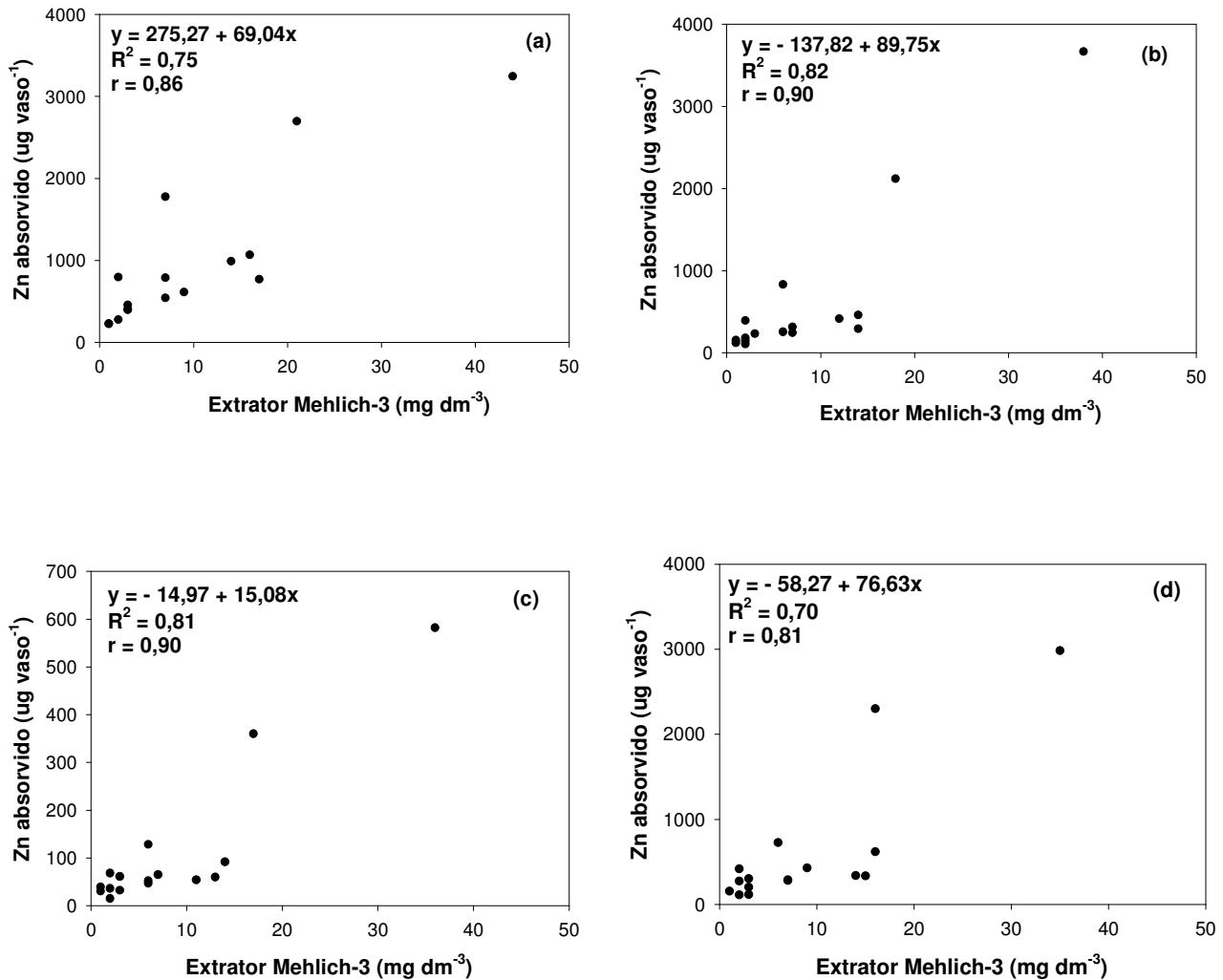


Figura 9. Correlação entre o teor de Zn no solo (mg dm^{-3}) extraído com Mehlich-3 e quantidade de Zn absorvida ($\mu\text{g vaso}^{-1}$) do primeiro (a), segundo (b), terceiro (c) e quarto (d) cultivo do Cambissolo Húmico ($p < 0,0001$).

4.2 Experimento em laboratório (Isotermas de Adsorção de Zn)

Nos dois solos, a adsorção de Zn aumentou linearmente com a elevação da dose adicionada, em todos os valores de pH do solo. No tratamento sem calcário, entretanto, com pH de 4,5 para o NV (Figura 10a) e de 4,1 para o CH (Figura 10b), a magnitude da adsorção foi menos intensa. Na ausência de calagem, apenas 58% e 52% do Zn adicionado foi adsorvido respectivamente pelo NV e pelo CH. Para os demais valores de pH, a adsorção de Zn foi intensa e semelhante entre os solos e os valores de pH, e variou de 92 a 99% do Zn adicionado. Os solos com elevados teores de matéria orgânica e argila têm uma alta capacidade de adsorção assim como uma alta energia de ligação com o Zn (Shuman, 1975).

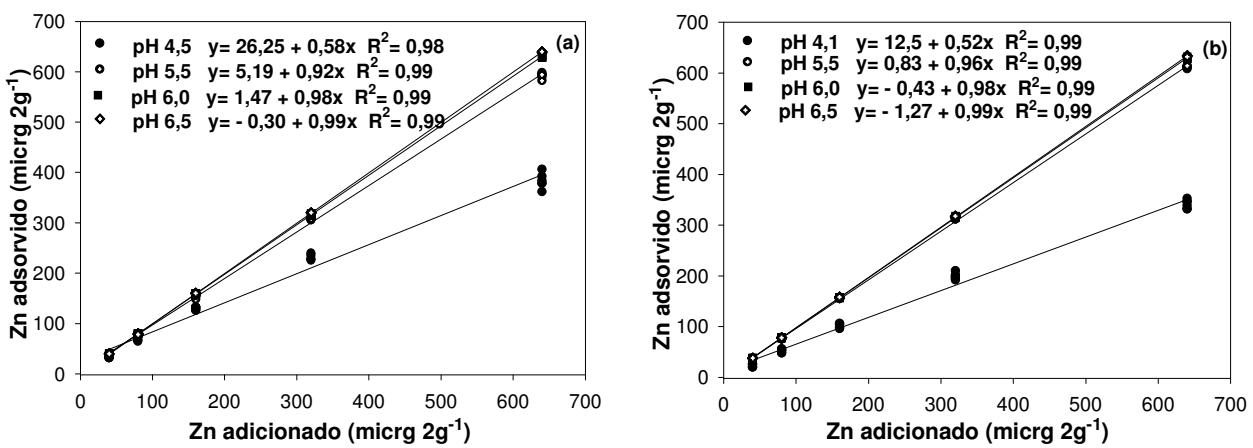


Figura 10. Relação entre o teor de Zn adicionado ($\mu\text{g } 2\text{g}^{-1}$) e adsorvido na solução de equilíbrio ($\mu\text{g } 2\text{g}^{-1}$): (a) em um Nitossolo Vermelho; (b) em um Cambissolo Húmico ($p < 0,05$). Média de duas doses de Zn (5,0 ou 20,0 mg dm^{-3}).

É importante quantificar a adsorção de íons aos solos através de isotermas de adsorção, que têm por afinidade quantificar as relações de equilíbrio entre a quantidade do elemento adsorvido e a quantidade remanescente na solução final (Pombo & Klamt, 1986). A relação entre a quantidade de Zn quimiossorvido na fase sólida com a sua concentração na solução do solo apresentou-se na forma de isoterma tipo-C. Este tipo de isoterma demonstrou que houve uma constante afinidade do adsorbato pelo adsorvente, e o Zn distribui-se entre a interface sólido-solução, sem nenhuma ligação específica entre o adsorvente e o adsorbato (Meurer et al., 2000), para os solos estudados. Entretanto, quando se caracterizou a adsorção de Zn por alguns solos do Estado do Paraná, verificou-se que as relações entre os teores de Zn nas soluções de equilíbrio com os teores adsorvidos pelo solo demonstraram a existência de dois tipos distintos

de isotermas: curva tipo-H onde o solo apresenta alta afinidade de adsorção e curva tipo-L com menor afinidade de adsorção (Machado & Pavan, 1987).

5 CONCLUSÕES

1. O teor de Zn no solo esteve sempre acima do nível crítico estabelecido para os solos dos Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina;
2. A produção de massa seca sofreu maior influência do pH do que da adição de Zn no Nitossolo Vermelho. No Cambissolo Húmico, entretanto, o pH influenciou isoladamente a produção de massa seca do milho;
3. A concentração de Zn na planta e a quantidade de Zn absorvida correlacionaram-se positivamente com a adição de Zn aos solos e negativamente com o pH;
4. Os valores de zinco extraídos com solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ ou de Mehlich-3 apresentaram um alto grau de correlação, nos dois solos. A relação entre Zn-extraído do solo e Zn-absorvido pelas plantas também foi altamente correlacionada, nos dois solos e pelos dois extratores;
5. A adsorção de Zn aumentou linearmente com a elevação da dose de Zn adicionada, nos quatro valores de pH, para os dois solos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACCIOLY, A.M.A; SIQUEIRA, J.O.; CURI, N. & MOREIRA, F.M.S. Amenização do calcário na toxidez de zinco e de cádmio para mudas de *Eucalyptus camaldulensis* cultivadas em solos contaminados. R. Bras. Ci. Solo, 28:775-783, 2004.
- ALM• S. • .R.; SALBU, B. & SINGH, B.R. Changes in partitioning of cadmium-109 and zinc-65 in soil as affected by organic matter addition and temperature. Soil Sci. Soc. Am. J., 64:1951-1958, 2000.
- ALMEIDA, J.A.; ERNANI, P.R. & MAÇANEIRO, K.C. Recomendação alternativa de calcário para solos altamente tamponados do extremo Sul do Brasil. Ci. Rural, 29:651-656, 1999.
- AMARAL, R.D.; BARRO, N.F.; COSTA, L.M. & FONTES, M.P.F. Efeito de um resíduo da indústria de Zn sobre a química de amostras de solo e de plantas de milho. R. Bras. Ci. Solo, 20:433-440, 1996.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; GOMES, M.F.; VELLOSO, A.C.X. & OLIVEIRA, C. de. Fracionamento de zinco e chumbo em solos tratados com fertilizantes e corretivos. R. Bras. Ci. Solo, Campinas, 21:17-21, 1997.
- ANGHINONI, I. & SALET, R.L. Amostragem do solo e as recomendações de adubação e calagem no sistema plantio direto. In: NEURNBERG, N.J., ed. Conceitos e fundamentos do sistema plantio direto. Lages, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Núcleo Regional Sul, 1998. p.27-52.
- ARAÚJO, W.S; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N. & GOMES, P.C. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil. R. Bras. Ci. Solo, 26:17-27, 2002.
- ARBORE. Micronutrientes na cultura do milho. Piracicaba, São Paulo. Boletim Técnico, 1993. 4p.
- ASSAD, F.F. & NIELSEN, J.D. Adsorption of zinc in selected soils from Denmark. Acta Agric. Scandin., Stockholm, 35:48-54, 1985.
- BAKER, A.J.M. Accumulators and excluders: - strategies in the response of plants to heavy metals. J. Plant. Nutr., 3:643-654, 1981.
- BARBER, S.A. & OLSEN, R.A. Fertilizer use on corn. In: NELSON, L.B., ed. Changing patterns in fertilizer use. Madison, Am. Soc. Agron., 1968. p.163-188.

- BARBOSA FILHO, M.P. Nutrição e adubação do arroz: sequeiro e irrigado. Piracicaba. Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1987. 129p. (Boletim Técnico, n° 9).
- BARBOSA FILHO, M.P.; FAGERIA, N.K.; SILVA, O.F. da & BARBOSA, A.M. Interações entre calagem e zinco na absorção de nutrientes e produção de arroz-de-sequeiro em casa de vegetação. R. Bras. Ci. Solo, Campinas, 16:355-360, 1992.
- BAR-YOSEF, B. pH-dependent zinc adsorption by soils. Soil Sci. Soc. Am. J., Madison, 43:1095-1099, 1979.
- BATAGLIA, O.C. & RAIJ, B. van. Soluções extratoras na avaliação da fitodisponibilidade de zinco em solos. R. Bras. Ci. Solo, Campinas, 18:457-461, 1994.
- BAVER, A. Considerations in the development of soil test for “available” zinc. Comm. Soil Sci. Pl. An., 2:161-193, 1971.
- BESOAIN, E. Mineralogia de arcillas de suelos. San José, Inst. Interamer. Cooperac. Agric., 1985. 1.205p.
- BIELESKI, R.L. Phosphate pools, phosphate transport, and phosphate availability. Ann. Rev. Pl. Physiol., Palo Alto, 24:225-252, 1973.
- BINGHAM, F.T. Relation between phosphorus and micronutrients in plants. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 27:389-391, 1963.
- BLANKENSHIP, R.E. Fotossíntese: as reações luminosas. In: TAIZ, L. & ZEIGER, E. Fisiologia vegetal. Trad. Santarém, E.L. ... [et al.]. – 3.ed. – Porto Alegre: Artmed, 2004. p.139 – 172. 719p.
- BRUEMMER, G.W.; GERTH, J. & TILLER, K.G. Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. J. Soil Sci., 39:37-52, 1988.
- BROWN, A.L.; QUICK, J. & EDDINGS, J.L. A comparison of analytical methods for soil zinc. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 35:105-107, 1970.
- BUOL, S.W. Soil genesis, morphology and classification. In: SANCHEZ, P.A., ed. A review of soil research in tropical Latin America, North Carolina, 1973. p.1-38 (Agric. Exp. Stn. Tech. Bull. 219).
- BURLESON, C.A.; DACUS, A.D. & GERARD, C.J. The effect of phosphorus fertilization on the zinc nutrition of several irrigated crops. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 25:365-368, 1961.
- CAIRES, E.F.; CHUEIRI, W.A.; MADRUGA, E.F. & FIGUEIREDO, A. Alterações de características químicas do solo e resposta da soja ao calcário e gesso aplicados na superfície em sistema de cultivo sem preparo do solo. R. Bras. Ci. Solo, 22:27-34, 1998.

- CAIRES, E.F.; BARTH, G.; GARBUIO, F.J. & KUSMAN, M.T. Correção da acidez do solo, crescimento radicular e nutrição do milho de acordo com a calagem na superfície em sistema plantio direto. *R. Bras. Ci. Solo*, 26:1011-1022, 2002.
- CAIRES, E.F.; KUSMAN, M.T.; BARTH, G.; GARBUIO, F.J. & PADILHA, J.M. Alterações químicas do solo e resposta do milho à calagem e aplicação de gesso. *R. Bras. Ci. Solo*, 28:125-136, 2004.
- CAMARGO, O.A.; VALADARES, J.M.A.S. & DECHEN, A.R. Efeitos do pH e da incubação na extração do manganês, zinco, cobre e ferro do solo. *R. Bras. Ci. Solo*, 6:83-88, 1982.
- CAMARGO, O.A. de. Micronutrientes no solo. In: BORKERT, C.M. & LANTMANN, A.F., ed. XVII REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO. Anais do Simpósio: Enxofre e Micronutrientes na Agricultura Brasileira. Londrina, EMBRAPA-CNPSo/IAPAR/SBCS, 1988. p.107-113. 317p.
- CAMARGO, O.A. de. Reações e interações de micronutrientes no solo. In: FERREIRA, M.E. & CRUZ, M.C.P. ed. Micronutrientes na Agricultura. Piracicaba: POTAFO/CNPq, 1991. p.243-272. 734p.:il.
- CHAUDRI, A.M.; MeGRATA, S.P.; GILLER, K.E.; RIETZ, E. & SAUERBECK, D.R. Enumeration of indigenous *Rhizobium leguminosarum* biovar *trifolli* in soil previously treated with metal-contaminated sewage sludge. *Soil Biol. Biochem.*, 25:301-309, 1993.
- COFFMAN, C.B. & MILLER, J.R. Response of corn in the greenhouse to soil applied zinc and a comparison of three chemical extractions for determining available zinc. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 37:721-724, 1973.
- COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO – RS/SC (CFS – RS/SC). Recomendações de adubação e de calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. 3. ed. Passo Fundo, SBCS – Núcleo Regional Sul, 1994. 224p.
- COREY, R.B. Factors affecting the availability of nutrients to plants. In: WALSH, L.M. & BEATON, J.D. ed. Soil testing and plant analysis. Madison, Am. Soc. Agron., 1973. p.23-33.
- COUTO, C.; NOVAIS, R.F.; TEIXEIRA, J.L; BARROS, N.F. & NEVES, J.C.L. Níveis críticos de zinco no solo e na planta para o crescimento de milho em amostras de solos com diferentes valores do fator capacidade. *R. Bras. Ci. Solo*, Campinas, 16:79-87, 1992.
- DECHEN, A.R.; HAAG, H.P. & CARMELLO, Q.A. Funções dos micronutrientes nas plantas. In: FERREIRA, M.E. & CRUZ, M.C.P. ed. Micronutrientes na Agricultura. Piracicaba: POTAFO/CNPq, 1991a. p.65-78. 734p.:il.
- DECHEN, A.R.; HAAG, H.P. & CARMELLO, Q.A. Mecanismos de absorção e de translocação de micronutrientes. In: FERREIRA, M.E. & CRUZ, M.C.P. ed. Micronutrientes na Agricultura. Piracicaba: POTAFO/CNPq, 1991b. p.79-97. 734p.:il.

- DEROME, J. Detoxification and amelioration of heavy-metal contaminated Forest soils by means of liming and fertilization. *Eviron. Pollut.*, 107:79-88, 2000.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). Sistema brasileiro de classificação de solos. Brasília: Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. xxvi, 412p.:il.
- ERNANI, P.R. & GIANELLO, C. Diminuição do alumínio trocável do solo pela incorporação de esterco de bovinos e cama de aviário. *R. Bras. Ci. Solo*, 7:162-165, 1983.
- ERNANI, P.R. & ALMEIDA, J.A. Comparação de métodos analíticos para avaliar a necessidade de calcário dos solos do Estado de Santa Catarina. *R. Bras. Ci. Solo*, 10:143-150, 1986.
- ERNANI, P.R.; FIGUEIREDO, O.R.A.; BECEGATO, V. & ALMEIDA, J.A. Decréscimo da retenção de fósforo no solo pelo aumento do pH. *R. Bras. Ci. Solo*, Campinas, 20:159-162, 1996.
- ERNANI, P.R.; NASCIMENTO, J.A.L. & OLIVEIRA, L.C. Increase of grain and green matter of corn by liming. *R. Bras. Ci. Solo*, 22:275-280, 1998.
- ERNANI, P.R.; NASCIMENTO, J.A.L.; CAMPOS, M.L. & CAMILO, R.J. Influência da combinação de fósforo e calcário no rendimento de milho. *R. Bras. Ci. Solo*, 24:537-544, 2000.
- ERNANI, P.R.; BITTENCOURT, F.; VALMORBIDA, J. & CRISTANI, J. Influência de adições sucessivas de zinco, na forma de esterco suíno e de óxido, no rendimento de matéria seca de milho. *R. Bras. Ci. Solo*, 25:905-911, 2001.
- ELGABALY, M.M. Mechanism of zinc fixation by colloidal clays and related minerals. *Soil Sci.*, Baltimore, 69:167-173, 1950.
- FAGERIA, N.K. & ZIMMERMANN, F.J.P. Interação entre fósforo, zinco e calcário em arroz-de-sequeiro. *R. Bras. Ci. Solo*, 3:88-92, 1979.
- FASSBENDER, H.W. Química de suelos: com ênfasis en suelos de América Latina. 4. ed. San José, Inst. Interamer. Cooperac. Agric., 1984. 398p.
- FRIED, M. & SHAPIRO, R.E. Soil-plant relationships in ion uptake. *Ann. Rev. Pl. Physiol.*, Palo Alto, 12:91-112, 1961.
- FUNDAÇÃO CARGILL. Micronutrientes. Campinas, Fundação Cargill, 1982. 124p.
- FURLANI, A.M.C. Eficiência de aproveitamento de nutrientes pelas plantas. Piracicaba, ESALQ/USP, 1988 (Curso de Pós-Graduação em Agronomia). 35p.

- GALRÃO, E.Z. & MESQUITA FILHO, M.V. Efeito de fontes de zinco na produção de matéria seca do milho em solo sob cerrado. *R. Bras. Ci. Solo*, 5:167-170, 1981.
- GALRÃO, E.Z. Métodos de correção de deficiência de zinco para o cultivo do milho num Latossolo Vermelho-Escuro argiloso sob cerrado. *R. Bras. Ci. Solo, Campinas*, 18:229-233, 1994.
- GALRÃO, E.Z. Níveis críticos de zinco para o milho cultivado em Latossolo Vermelho-Amarelo, fase cerrado. *R. Bras. Ci. Solo, Campinas*, 19:255-260, 1995.
- GALRÃO, E.Z. Métodos de aplicação de zinco e avaliação de sua disponibilidade para o milho num Latossolo Vermelho-Escuro, argiloso, fase cerrado. *R. Bras. Ci. Solo, Campinas*, 20:283-289, 1996.
- GE, Y.; MURRAY, P. & HENDERSHOT, W.H. Trace metal speciation and bioavailability in urban soils. *Environ. Pollut.*, 107:137-144, 2000.
- HAMILTON, M.A.; WESTERMANN, D.T. & JAMES, D.W. Factors affecting zinc uptake in cropping systems. *Soil Sci. Am. Soc. J.*, 57:1310-1315, 1993.
- HAVLIN, J.L. & SOLTANPOUR, P.N. Evaluation of NH_4HCO_3 -DTPA soil test for iron and zinc. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, 45:70-75, 1981.
- HERMES, C. & SANTOS, O.S. Funções, disponibilidade, formas de absorção e fontes de micronutrientes. Santa Maria: UFSM, 2000 (Curso de Pós-Graduação em Agronomia). 14p.
- HODGSON, J.F. Chemistry of the micronutrient elements in soils. *Adv. Agron.*, New York, 15:119-159, 1963.
- HSU, P.H. Aluminum oxides and oxyhydroxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. ed. *Minerals in soil environments*. 2 ed. Madison, Soil Sci. Soc. Am., 1989. p.331-378.
- IYENGAR, S.S.; MARTENS, D.C. & MILLER, W.P. Distribution and plant availability of soil zinc fraction. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, 45:735-739, 1981.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. *Trace elements in soils and plants*. 3 ed. Boca Raton, CRC Press, 1985. 315p.
- KALBASI, M.; RACZ, G.J. & LOEWEN-RUDGERS, L.A. Mechanism of zinc adsorption by iron and aluminum oxides. *Soil Sci.*, Baltimore, 125:146-150, 1978.
- KATYAL, J.C. & PONNAMPERUMA, F.N. Zinc deficiency; a widespread nutritional disorder of rice in Augusan del Norte, Philip. *Agric. J.*, 58:79-89, 1975.

- KREBS, R.; GUPTA, S.K.; FURRER, G. & SCHULIN, R. Solubility and plant uptake of metals with and without liming of sludge-amended soils. *J. Environ. Qual.*, 27:18-23, 1998.
- KRAUSKOPF, K.B. Geochemistry of micronutrients. In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P.M. & LINDSAY, W.L., ed. *Micronutrients in Agriculture*. Madison, Soil Sci. Soc. Am., 1972. p.7-40.
- KUO, S. & BAKER, A.S. Sorption of copper, zinc and cadmium by some acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, 44:969-974, 1980.
- LANGIN, E.J.; WARD, R.C.; OLSON, R.A. & RHOADES, H.F. Factors responsible for poor response of corn and grain sorghum to phosphorus fertilization. II. Lime and P placement effects on P-Zn relations. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 26:574-578, 1962.
- LANTMANN, A.F. & MEURER, E.J. Estudo da eficiência de extratores para avaliação do zinco disponível do solo para o milho. *R. Bras. Ci. Solo*, 6:131-135, 1982.
- LEAL, J.R. & VELLOSO, A.C.X. Adsorção de fósforo em Latossolos de cerrado. *Pesq. agr. bras.*, 8:81-82, 1973 (Série Agron.).
- LINDSAY, W.L. Zinc in soils and plant nutrition. *Adv. Agron.*, New York, 24:147-186, 1972a.
- LINDSAY, W.L. Chemical equilibrium in soils. In: JOHN WILEY & SONS, New York, 1979.
- LINDSAY, W.L. Inorganic phase equilibrium of micronutrients in soil. In: MORTVED, J.J.; GIORDANO, P.M. & LINDSAY, W.L., ed. *Micronutrients in Agriculture*. Madison, Soil Sci. Soc. Am., 1972b. p.41-57.
- LINDSAY, W.L. & NORVEL, W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, 42:421-428, 1978.
- LOPES, A.S. & COX, F.R. A survey of the fertility status of surface soils under “cerrado” vegetation in Brasil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41:742-746, 1977.
- MA, Q.Y. & LINDSAY, W.L. Divalent zinc activity in arid-zone soils obtained by chelation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54:719-722, 1990.
- MA, Q.Y. & LINDSAY, W.L. Measurements of free zinc⁺² activity in uncontaminated and contaminated soils using chelation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57:963-967, 1993.
- MACHADO, P.O.O de A. & PAVAN, M.A. Adsorção de zinco por alguns solos do Paraná. *R. Bras. Ci. Solo*, 11:253-256, 1987.
- MACLEAN, A.J.; HALSTEAD, R.L. & FINN, B.J. Effects of lime on extractable aluminum and other soil properties and on barley and alfalfa grown in pot tests. *Can. J. Soil Sci.*, 52:427-438, 1972.

- MAGALHÃES, J.R. Diagnose de desordens nutricionais em hortaliças. Brasília: EMBRAPA, Documento 1, 1988. 68p.
- MALAVOLTA, E. Elementos de nutrição de plantas. São Paulo, editora Agronômica Ceres, 1980. 251p. (Ceres, 23).
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C. & OLIVEIRA, S.A. de. Adubação do estado nutricional das plantas. Piracicaba, Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1989. 201p.
- MALAVOLTA, E.; BOARETTO, A.E. & PAULINO, V.T. Micronutrientes – Uma Visão Geral. In: FERREIRA, M.E. & CRUZ, M.C.P. ed. Micronutrientes na Agricultura. Piracicaba: POTAPOS/CNPq, 1991. p.1- 33. 734p.:il.
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C. & OLIVEIRA, S.A. de. Avaliação do estado nutricional das plantas. Princípios e aplicações. 2º ed. Piracicaba: POTAPOS, 1997. 319p.
- MANDAL, B.; HAZRA, G.C. & MANDAL, L.N. Soil management influences of zinc desorption for rice and maize nutrition. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64:1699-1705, 2000.
- MARTENS, D.C.; CHESTERS, G. & PETERSON, L.A. Factors controlling the extractability of soil zinc. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 30:67-69, 1966.
- MARTENS, D.C. & CHESTERS, G. Comparison of chemical tests for estimation of the availability of soil zinc. *J. Agri. Food Sci.*, 18:187-193, 1967.
- MARTINEZ, C.E. & MOTTO, H.L. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. *Environ. Pollut.*, 107:153-158, 2000.
- MATT, K.J. Influence of soils properties and extractable zinc on zinc availability. *Soil Sci.*, Baltimore, 113:222-224, 1972.
- McBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Adv. Soil Sci.*, 10:1-56, 1989.
- McKENZIE, R.M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Aust. J. Soil Res.*, 18:61-73, 1980.
- MEHLICH, A. Mehlich-3 soil test extractant: a modification of Mehlich-2 extractant. *Commun. Soil Sci. Plant. Anal.*, New York, 15(12):1409-1416, 1984.
- MELSTED, S.W.; MOTTO, H.L. & PECK, T.R. Critical plant nutrient composition values useful in interpreting plant analysis data. *Agron. J.*, Madison, 61:17-20, 1969.
- MENCH, M.; VANGRONSEVELD, J.; LEPP, N.W. & EDWARDS, R. Physic-chemical aspects and efficiency of trace element immobilization by soil amendments. In:

- VANGRONSVELD, J. & CUNNINGHAM, S.D. ed. Metal-contaminated soils. Berlin, Spring, 1999. p.151-182.
- MESQUITA, M.E. & VIEIRA e SILVA, J.M. Preliminary study of pH effect in the application of Langmuir and Freundlich isotherms to Cu-Zn competitive adsorption. Elsevier Science B.V., Geoderma, 106:219-234, 2002.
- MEURER, E.J; RHENHEIMER, D & BISSANI, C.A. Fenômenos de Superfície. In: MEURER, E.J. ed. Fundamentos de química do solo. Porto Alegre: Gênesis, 2000. p.100. 174p.:il.
- MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A & CALEGARI, A. Efeito de material vegetal na acidez do solo. R. Bras. Ci. Solo, 17:441-416, 1993.
- MORAES, J.F.V. Effect of phosphate on zinc adsorption on aluminum and iron hydrous oxides and in soils. Riverside, University of California, 1982. 142f. (Tese de Doutorado).
- MUNIZ, A.S. Disponibilidade de fósforo avaliado por extratores químicos e pelo crescimento de soja (*Gycine max* L. Merrill) em amostras de solos com diferentes valores do fator capacidade. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1983. 79f. (Tese de Mestrado).
- MUNSON, R.D. & NELSON, W.L. Principles and practices in plant analysis. In: WALSH, L.M. & BEATON, J.D., ed. Soil testing and plant analysis. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 1973. p.223-248.
- NELSON, J.L.; BROWN, F.C. & VIETS, L.C. A method for assessing Zn status of soil acid extractable Zn and titratable Zn titratable alkalinity values. Soil Sci., 88:275-283, 1960.
- OLSEN, S.R. Micronutrients interaction. In: MORTVED, J.J.; GIORDANO, P.M. & LINDSAY, W.L., ed. Micronutrients in Agriculture. Madison, Soil Sci. Soc. Am., 1972. p.243-264.
- PAULA, M.B. de; CARVALHO, J.G.; NOGUEIRA, F.D. & MESQUITA, M.A. Curva de resposta e extratores para zinco disponível em solos hidromórficos e aluviais sob arroz inundado. R. Bras. Ci. Solo, Campinas, 15:49-55, 1991.
- PAVAN, M.A.; CHAVES, J.C.D.; MIYAZAWA, M.; CARDOSO, R.L.M. & SILVA, E. da. Remoção de resíduos químicos e físicos da superfície das folhas para diagnóstico nutricional do cafeeiro. R. Bras. Ci. Solo, 8:319-324, 1984.
- PEREIRA, M.G.; PÉREZ, D.V.; VALLADARES, G.S.; SOUZA, J.M.P.F. & ANJOS, H.C. Comparação de métodos de extração de cobre, zinco, ferro e manganês em solos do Estado do Rio de Janeiro. R. Bras. Ci. Solo, 25:655-660, 2001.
- PIRES, F.R.; SOUZA, C.M.; QUEIROZ, D.M.; MIRANDA, G.V. & GALVÃO, J.C.C. Alteração de atributos químicos do solo e estado nutricional e características agronômicas de plantas de milho, considerando as modalidades de calagem em sistema plantio direto. R. Bras. Ci. Solo, 27:121-131, 2003.

- POMBO, L.C.A. & KLAMT, E. Adsorção de zinco e cobre de dois solos do Estado do Rio Grande do Sul. *R. Bras. Ci. Solo*, 10:191-194, 1986.
- PRICE, C.A.; CLARK, H.E. & FUNKHOUSER, E.A. Functions of micronutrients in plants. In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P.M. & LINDSAY, W.L. ed. *Micronutrients in agriculture*. Madison, Soil Sci. Soc. Am., 1972. p.231-242.
- PULFORD, I.D. Mechanisms controlling zinc solubility in soils. *J. Soil Sci.*, 37:427-438, 1986.
- RANDHAWA, N.S. & BROADBENT, F.E. Soil organic matter-metal complexes: 5. Reactions of zinc with model compounds and humic acid. *Soil Sci.*, Baltimore, 99:295-300, 1965.
- REIS Jr., R. dos A. & MARTINEZ, H.E.P. Adição de Zn e absorção, translocação e utilização de Zn e P por cultivares de cafeiro. *Scientia Agrícola*, 59:537-542, 2002.
- RIBEIRO-FILHO, M.R.; SIQUEIRA, J.O; CURI, N. & SIMÃO, J.B.P. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. *R. Bras. Ci. Solo*, 25:495-507, 2001.
- SAEED, M. & FOX, R.L. Relations between pH and Zn solubility in acid and calcareous soils. *Soil Sci.*, 124:199-204, 1977.
- SANTOS, H.L. Efeito de Zn, B, Mo e calagem na soja perene (*Glycine javanica* L.) em solos de vegetação de cerrado, em condições de estufa. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1971. 46f. (Tese de Mestrado).
- SCHULZE, D.G. An introduction to soil mineralogy. In: DIXON, J.G. & WEED, S.B. ed. *Minerals in soil environments* 2nd ed. SSSA Book Ser. n° 1. SSSA, Madison, WI. 1989. p.1-34.
- SHUKLA, U.C. Effect of lime, phosphorus and some fertilizer compounds on zinc availability in soils in Shouthern United States. *Agrochimica*, 16:435-442, 1972.
- SHUKLA, U.C. & MITTAL, S.B. Characterization of zinc adsorption in some soils of India. *Soil Sci. Am. J.*, Madison, 43:905-908, 1979.
- SHUMAN, L.M. The effect of soil properties on zinc adsorption by soils. *Proc. Soil Sci. Am.*, Madison, 39:454-458, 1975.
- SHUMAN, L.M. Zinc adsorption isotherm for soil clays with and without iron oxides removed. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, 40:349-352, 1976.
- SIMS, J.T. Comparison of Mehlich-1 and Mehlich-3 extractants for P, K, Ca, Mg, Cu and Zn in Atlantic loast Plain Soils. *Comm. Soil Sci. Plant. Anal.*, New York, 20:1707-1726, 1989.

- SINGH, M.V.; CHHABRAR, R. & ABROL, I.P. Factors affecting DTPA extractable zinc in sodic soils. *Soil Sci.*, Baltimore, 136:359-366, 1983.
- SOUZA, E.A.C. & FERREIRA, M.E. Zinco. In: FERREIRA, M.E. & CRUZ, M.C.P. ed. *Micronutrientes na Agricultura*. Piracicaba: POTAFOS/CNPq, 1991. p.219-242. 734p.:il.
- SPOSITO, G. *The surface chemistry of soils*. Oxford Univ. Press, New York, 1984.
- STEVENSON, F.J. & ARDAKANI, M.S. Organic matter reactions involving micronutrients in soils . In: MORTEDT, J.J.; GIORDANO, P.M. & & LINDSAY, W.L., ed. *Micronutrients in Agriculture*. Madison, Soil Sci. Soc. Am., 1972. p.79-114.
- STHAL, R.S. & JAMES, B.R. Zinc sorption by iron-oxide-coated sand as a function of pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55:1287-1290, 1991a.
- STHAL, R.S. & JAMES, B.R. Zinc sorption by manganese-oxide-coated sand as a function of pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55:1291-1294, 1991b.
- STHAL, R.S. & JAMES, B.R. Zinc sorption by B horizon soils as a function of pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55:1592-1597, 1991c.
- MURAOKA, T. Avaliação dos teores totais de zinco e de manganês do solo. *R. Bras. Ci. Solo*, 8:155-158, 1984.
- TERMAN, G.L.; GIORDANO, P.M. & ALLEN, S.E. Relationship between dry matter yields and concentrations of Zn and P in young corns plants. *Agron. J.*, Madison, 64:684-687, 1972.
- TIFFIN, L.O. Translocation of micronutrients in plants. In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P.M. & LINDSAY, W.L. ed. *Micronutrients in agriculture*. Madison, Soil Sci. Soc. Am., 1972. p.199-229.
- THOMAS, L.F. & SANTOS, O.S. Deficiência de micronutrientes na cultura do feijoeiro comum. Sintomas e correção. Santa Maria: UFSM, 2000 (Programa de Pós-Graduação em Agronomia). 9p.
- TRANI, P.E.; HIROCE, R. & BATAGLIA, O.C. *Análise foliar: amostragem e interpretação*. Campinas, Fundação Cargill, 1983. 18p.
- TREHAN, S.P. & SEKHON, G.S. Effect of clays, organic matter and CaCO_3 content on zinc adsorption by soils. *Pl. Soil*, The Hague, 46:329-336, 1977.
- TRIERWEILER, J.F. & LINDAY, W.L. EDTA-Ammonium carbonate soil test for zinc. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 33:49-53, 1969.
- VALADARES, J.M.A.S. O zinco em solos de São Paulo. Piracicaba, SP, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, 1972. 72f.(Tese de Doutorado).

VIETS, F.G. Chemistry and availability of micronutrients. *J. Agric. Food Sci.*, 10:174-179, 1962.

WEAR, J.I. & SOMMER, A.L. Acid extractable zinc of soils in relation to the occurrence of zinc deficiency symptoms of corn: a method of analysis. *Soil Sci. Am. Proc.*, 12:143-144, 1948.

WEAR, J.I. & EVANS, C.E. Relations of zinc uptake by corn and sorghum to soil zinc measured by three extractants. *Soil Sci. Am. Proc.*, 32:543-546, 1968.

YAMADA, T. Zinco. É a lei – o zinco é exigido pelas culturas. POTAPOS. Arquivo do Agrônomo, n° 10. Informações Agronômicas, n° 73. Piracicaba, São Paulo. 1996. p.21-22.

YOSHIDA, S. & TANAKA, A. Zinc deficiency of the rice plant in calcareous soil. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 15:75-80, 1969.