

# FRAÇÕES DE ZINCO EM SOLO ARENOSO E SUAS RELAÇÕES COM DISPONIBILIDADE PARA *Cynodon* spp cv. TIFTON-85<sup>(1)</sup>

E. M. ANDRÉ<sup>(2)</sup>, M. C. P. CRUZ<sup>(3)</sup>,  
M. E. FERREIRA<sup>(4)</sup> & L. A. S. PALMA<sup>(5)</sup>

## RESUMO

Para avaliar um esquema de fracionamento de zinco em Argissolo arenoso e suas relações com a disponibilidade de Zn para *Cynodon* spp cv. Tifton-85, realizou-se um experimento em casa de vegetação, em esquema fatorial 5 x 2 x 2 (5 doses de Zn, 2 doses de calcário e 2 épocas de amostragem), em delineamento inteiramente casualizado, com três repetições. As doses de Zn foram de 0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10 mg dm<sup>-3</sup>; metade dos vasos não recebeu calagem (V = 42 %) e metade recebeu a calagem com vistas em elevar o índice de saturação por bases a 70 %. As épocas de amostragem foram 30 e 150 dias após aplicação de Zn, respectivamente, antes do plantio e depois do 3º corte de Tifton-85. A aplicação de Zn resultou em aumento significativo do elemento nas frações: trocável, óxidos de Mn, matéria orgânica e óxidos de Fe. O Zn ligado aos óxidos de Mn aumentou significativamente com a calagem. Após 150 dias de experimentação, houve diminuição do Zn trocável, ligado aos óxidos de Mn, à matéria orgânica e aos óxidos de Fe, e aumento na fração residual. A distribuição de Zn nas frações do solo foi: residual > óxidos de Fe > óxidos de Mn > trocável > matéria orgânica. As relações entre as características estudadas mostraram que tanto o Zn-DTPA quanto o Zn trocável, ligado à M.O. e aos óxidos de Mn, foram eficientes para representar o Zn absorvido pela planta.

**Termos para indexação:** extração seqüencial, fracionamento, calagem, tifton.

---

<sup>(1)</sup> Trabalho apresentado no XXVIII CBCS (01 a 06/07/2001) em Londrina (PR). Recebido para publicação em dezembro de 2001 e aprovado em março de 2003.

<sup>(2)</sup> Doutoranda em Produção Vegetal pela Universidade Estadual Paulista – FCAV/UNESP. Via de acesso Prof. Paulo Donato Castellane, s/nº. CEP 14884-900 Jaboticabal (SP). Bolsista da FAPESP. E-mail: mangili@fcav.unesp.br

<sup>(3)</sup> Professora do Departamento de Solos e Adubos, FCAV/UNESP. E-mail: mcpcruz@fcav.unesp.br

<sup>(4)</sup> Professor Titular do Departamento de Solos e Adubos, FCAV/UNESP. E-mail: evaristo@fcav.unesp.br

<sup>(5)</sup> Zootecnista. Rua 10, 1333 CEP 14620-000 Orlandia (SP)

**SUMMARY:** *ZINC FRACTIONS IN A SANDY SOIL AND ITS RELATIONS WITH AVAILABILITY TO Cynodon spp CV. TIFTON-85*

To evaluate a fractionation scheme for Zn in a sandy soil (Ultisol) and its relation with Zn availability for *Cynodon spp cv. Tifton-85*, an experiment was carried out in greenhouse, with a factorial scheme (5 doses of zinc, 2 doses of lime and 2 times of sampling), in a completely randomized block design, with three replications. The doses of Zn were: 0; 2.5; 5.0; 7.5 and 10 mg dm<sup>-3</sup>; half of the pots did not received liming (V = 42%) and, in the other half, liming was done to increase the base saturation index to 70%. The sampling times were 30 and 150 days after Zn application, before planting and after cut of *Tifton-85*, respectively. Zinc application increased Zn in the exchangeable, associated to manganese oxides, associated to organic matter and associated to iron oxide fractions. Zinc associated with manganese oxides increased with liming. After 150 days of experimentation exchangeable zinc, Zn associated with manganese oxides, with organic matter and with iron oxides decreased, while residual Zn increased with the time. Zinc distribution was: residual > iron oxides > manganese oxides > exchangeable > organic matter. The relations among the characteristics showed that DTPA-Zn and exchangeable zinc, Zn associated with organic matter, and Zn associated with manganese oxides were efficient to represent the zinc uptake by plants.

*Index terms:* sequential extraction, fractionation, liming, tifton.

## INTRODUÇÃO

A disponibilidade de micronutrientes às plantas, incluindo a dos metais pesados, é influenciada por muitos fatores, sendo o pH do solo um dos mais importantes para elementos como o Zn (Abreu et al., 2001). O efeito do pH na distribuição dos metais, em suas diferentes formas no solo, tem implicações importantes na retenção e mobilidade desses elementos, principalmente em solos contaminados (Sims, 1986; Zhu & Alva, 1993).

Quando o pH do solo aumenta, o Zn é mais adsorvido pelos óxidos e hidróxidos de Fe, de Al (Cavallaro & McBride, 1984; Okazaki et al., 1986; Stahl & James, 1991a) e de manganês (Stahl & James, 1991b). Sims (1986), trabalhando com solo arenoso com baixo teor de matéria orgânica (1,6 %), verificou que, numa variação de pH de 4,8 a 7,7, o Zn trocável diminuiu de 42 para 1 %, enquanto o Zn ligado aos óxidos de Fe amorfos aumentou de 4 para 26 %, respectivamente. Zhu & Alva (1993) observaram que a forma solúvel de Zn foi < 2 % em solos arenosos com pH 6,0 ou maior. Segundo Zhang et al. (1997), o aumento do pH do solo causa a precipitação dos cátions metálicos sobre óxidos de Mn e de Fe cristalinos e amorfos, decrescendo, por sua vez, a forma trocável e a ligada à matéria orgânica. A acidificação gradual do solo, principalmente devida à lixiviação, também leva a mudanças nas formas dos metais.

Apesar da influência do pH do solo na adsorção dos metais, Amaral Sobrinho et al. (1993) comentam que os elementos relativamente móveis, como o Zn, encontram-se, predominantemente, nas frações: solúvel, trocável e associada a carbonatos, enquanto

os de baixa mobilidade estão ligados às frações: óxidos de Fe e de Mn, orgânica e residual.

Os métodos de extração seqüencial são importantes para melhorar a compreensão a respeito de quais frações estariam disponibilizando os micronutrientes às plantas (Shuman, 1986). Vários deles também têm sido utilizados em estudos de contaminação do solo com metais pesados, dentre os quais se destacam os de Shuman (1985), Tessier et al. (1979), Sposito et al. (1982) e Miller et al. (1986). As principais limitações desses métodos são: a falta de seletividade da maioria dos extratores por determinada fração; o potencial para readsorção dos elementos por componentes do solo durante a extração; outras variáveis, como, por exemplo, a secagem da amostra de solo, incluídas no processo de extração. Em resposta a essas limitações, pode-se dizer que tais métodos oferecem a melhor medida das associações químicas entre os elementos em estudo e as formas amorfas e cristalinas do solo, que não são facilmente avaliadas por outros tipos de medida (Amacher, 1996).

O objetivo do presente trabalho foi o de quantificar o Zn presente em diferentes frações em solo arenoso, submetido ou não à calagem, e avaliar suas relações com o Zn extraído com DTPA e o Zn disponível para *Cynodon spp cv. Tifton-85*.

## MATERIAL E MÉTODOS

O ensaio foi realizado em casa de vegetação, empregando esquema fatorial 5 x 2 x 2 (cinco doses

de Zn, duas doses de calcário e duas épocas de amostragem), em delineamento inteiramente ao acaso, com três repetições, totalizando 30 vasos.

O solo utilizado refere-se ao horizonte A de um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico, com 850 g kg<sup>-1</sup> de areia, 80 de silte e 70 de argila. Foi coletado em Taquaritinga (SP) na camada de 0-20 cm, seco, destorroado, peneirado (6 mm de abertura de malha), homogeneizado e amostrado. Na amostra, foram feitas análises de pH em CaCl<sub>2</sub>, P (resina), K, Ca, Mg, M.O., H + Al e Al, segundo Rajj et al. (1987); S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, segundo Cantarella & Rajj (1997); Cu, Fe, Mn e Zn extraídos com DTPA pH 7,3, segundo Lindsay & Norvell (1978). Os resultados obtidos foram: pH em CaCl<sub>2</sub> = 4,6; P resina = 3 mg dm<sup>-3</sup>; M.O. = 17 g dm<sup>-3</sup>; K; Ca; Mg; H + Al; Al; SB e CTC, em mmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>, respectivamente, 2,1; 8; 6; 22; 2; 16 e 38; V = 42 %; S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; Cu; Fe; Mn e Zn, em mg dm<sup>-3</sup>, respectivamente, 1; 0,5; 23; 30,0 e 0,4.

Em metade dos tratamentos, o solo foi mantido em condição original de pH e, na outra metade, a calagem foi feita utilizando CaCO<sub>3</sub> e MgCO<sub>3</sub> p.a. (Ca:Mg = 4:1), de modo a elevar o índice de saturação por bases a 70 %. Caixas de plástico com 12 cm de altura, 43 cm de comprimento e 28 cm de largura, dotadas de dreno, foram empregadas para a incubação do equivalente a 10,5 dm<sup>3</sup> de solo, por 30 dias. A umidade foi mantida acerca de 60 % da sua capacidade de retenção de água por meio de pesagens, com correção do peso pela adição de água deionizada.

Cinco dias após o início do período de incubação com calcário, foi aplicada solução de ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, de modo a adicionar 0 (Zn<sub>0</sub>), 2,5 (Zn<sub>1</sub>), 5,0 (Zn<sub>2</sub>), 7,5 (Zn<sub>3</sub>) e 10,0 mg dm<sup>-3</sup> (Zn<sub>4</sub>) de Zn. Dez dias após a adição de Zn, foi aplicada, superficialmente, uma solução de nutrientes de modo a adicionar 100 mg dm<sup>-3</sup> de N, 100 de P, 100 de K, 20 de S, 0,5 de B, 1,25 de Cu, 3,0 de Mn e 0,02 de Mo. As fontes empregadas foram: NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O, MnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O e (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O.

Após a incubação com calcário, Zn e demais fertilizantes, o solo foi seco, peneirado, homogeneizado e amostrado. As amostras foram de cerca de 0,5 dm<sup>3</sup> e nelas foram feitas determinações de pH, Zn total, Zn extraído por DTPA e das frações de Zn.

O solo restante (10 dm<sup>3</sup>) foi devolvido para as caixas de plástico e, em cada uma delas, foram plantados seis estolões de *Cynodon* spp cv. Tifton-85, cada um com 3 a 4 gemas. Treze dias após o transplante das mudas, foi realizado um corte a 10 cm do solo para uniformizar as plantas e, posteriormente, foram feitos três cortes, aos 45, 75 e 120 dias do plantio. Até o primeiro corte, foram adicionados mais 145 mg dm<sup>-3</sup> de N e 120 de K; entre o primeiro e o segundo corte, foram adicionados 170 mg dm<sup>-3</sup> de N e de K e 20 de S; e entre o segundo e o terceiro corte, foram adicionados 280 mg dm<sup>-3</sup>

de N e de K, 30 de P, 20 de S e 1 de Cu, pela aplicação de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e CuSO<sub>4</sub> totalizando, em cobertura, 595 mg dm<sup>-3</sup> de N, 570 de K, 30 de P, 40 de S e 1 de Cu.

Após cada corte, as plantas foram lavadas com solução de detergente (1 mL L<sup>-1</sup>) e duas vezes em água deionizada, e secas em estufa a 65 °C até peso constante para posterior obtenção da matéria seca. Obtida a produção, as plantas foram moídas e as amostras submetidas à digestão nítrico-perclórica para a determinação de Zn (Bataglia et al., 1983).

Ao final do experimento, as raízes foram eliminadas, a porção de solo de cada caixa foi seca, peneirada, e uma amostra foi coletada para a determinação do teor de Zn total, de Zn solúvel em DTPA e para o fracionamento de Zn.

O procedimento de fracionamento descrito a seguir teve como base os métodos propostos por Chao (1972), Shuman (1985), Camargo et al. (1986) e Miller et al. (1986), aos quais foram introduzidas modificações principalmente em relação à massa da amostra, à concentração da solução extratora para a fração trocável e ao número de extrações da fração óxidos de Fe. As frações foram extraídas na ordem descrita a seguir, tendo sido a fração orgânica extraída posteriormente aos óxidos de Mn, visto que, segundo Miller et al. (1986), a solução de K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dissolve parcialmente os óxidos de Mn, motivo pelo qual a extração deve ser ordenada para solubilizá-los antes.

**Zn trocável** (Shuman, 1985): cerca de 5 cm<sup>3</sup> de solo foram triturados em almofariz e passados por peneira nº 60 (0,25 mm de abertura de malha). Subamostras de 2,5 g foram colocadas em tubos de centrífuga com capacidade para 50 mL. Em seguida, foram transferidos 20 mL de solução de cloreto de magnésio [Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 1 mol L<sup>-1</sup> para cada tubo e procedeu-se à agitação em agitador horizontal a 140 rpm por 30 min. O material foi então centrifugado por 10 min a 3.000 rpm, e o sobrenadante foi filtrado e recebido em balão volumétrico com capacidade para 50 mL. O sedimento foi ressuscitado com 10 mL de solução de nitrato de cálcio [Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 0,01 mol L<sup>-1</sup> e centrifugado novamente, enquanto o sobrenadante foi filtrado e recebido no mesmo balão volumétrico. Repetiu-se o procedimento de lavagem com solução de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>. Ao final, o sedimento (sedimento A) foi reservado para a etapa seguinte e o balão volumétrico que recebeu os filtrados foi completado a 50 mL com água deionizada.

**Zn ligado aos óxidos de manganês** (Chao, 1972): 20 mL de solução de cloridrato de hidroxilamina (NH<sub>2</sub>OH.HCl) 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 2, foram adicionados ao tubo de centrífuga que continha o sedimento A, que foi ressuscitado, e procedeu-se à agitação em agitador horizontal a 140 rpm por 30 min. O material foi centrifugado por 10 min a 3.000 rpm, sendo o sobrenadante filtrado e recebido em balão volumétrico com

capacidade para 50 mL. O sedimento foi lavado como já descrito para a fração trocável. O volume foi completado a 50 mL com água deionizada e o sedimento (sedimento B) reservado.

**Zn ligado à matéria orgânica** (Miller et al., 1986): 20 mL de solução de pirofosfato de potássio ( $K_4P_2O_7$ )  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foram adicionados ao tubo de centrifuga que continha o sedimento B, que foi ressuspenso, e procedeu-se à agitação em agitador horizontal a 140 rpm por 12 h (para solo argiloso ou com teores altos de matéria orgânica, o tempo deve ser de 24 h). O material foi centrifugado por 10 min a 3.000 rpm, sendo o sobrenadante filtrado e recebido em balão volumétrico com capacidade para 50 mL. O procedimento para lavagem do sedimento foi o mesmo já descrito, e o volume foi completado a 50 mL com água deionizada. O sedimento (sedimento C) foi reservado.

**Zn ligado aos óxidos de ferro** (Shuman, 1985): 20 mL da solução que continha citrato neutro de amônio ( $NH_4C_2O_4$ )  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , ácido cítrico ( $H_2C_2O_4$ )  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido ascórbico ( $C_6H_8O_6$ )  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 3, foram adicionados ao tubo de centrifuga com o sedimento C, que foi ressuspenso. O material foi colocado em banho-maria por 30 min, submetido à agitação ocasional, em seguida centrifugado por 10 min a 3.000 rpm, e o sobrenadante foi filtrado e recebido em balão volumétrico com capacidade para 50 mL. Foi feita mais uma extração sucessiva, sendo o sedimento final lavado uma vez com 10 mL de solução de  $Ca(NO_3)_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , centrifugado, e o sobrenadante filtrado e recebido no mesmo balão volumétrico. O volume foi completado a 50 mL com água deionizada. Para outros tipos de solo, devem ser feitas extrações sucessivas até que o sedimento apresente cor cinza. O sedimento dessa extração foi seco em estufa acerca de  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ , pesado e triturado em almofariz (sedimento D).

**Zn residual** (Camargo et al., 1986): em cadinhos de teflon, foram colocados 0,5 g de sedimento D seco e triturado, três gotas de água deionizada, 1 mL de ácido perclórico ( $HClO_4$ ), tendo sido o material pré-digerido a frio por uma noite. No outro dia, foram adicionados 7,5 mL de ácido fluorídrico (HF) à amostra, e o cadinho foi colocado em banho de areia até próximo à secagem. Os cadinhos foram resfriados, receberam mais 7,5 mL de HF e levados ao banho de areia, no qual ficaram até próximo à secagem. Os cadinhos foram resfriados novamente e, em seguida, após adição de 5 mL de solução de ácido clorídrico (HCl)  $3 \text{ mol L}^{-1}$  e 5 mL de água deionizada, colocados no banho de areia até à fervura. Depois de frio, o conteúdo de cada cadinho foi transferido para balão volumétrico de 25 mL, e o volume foi completado com água deionizada. O resultado obtido nessa fração foi corrigido com base na relação massa de resíduo/massa de solo da amostra.

Todas as filtrações das frações, trocável, óxidos de Mn, matéria orgânica e óxidos de Fe, foram feitas em papel de filtro Whatman nº 42, e as quantificações, em espectrofotômetro de absorção atômica. O Zn total do solo por extração direta foi feito da mesma maneira, como descrito para a fração residual.

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância pelo teste F, e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey. Foram feitas as seguintes análises de regressão: (a) teor de Zn extraído por DTPA e quantidade de Zn absorvido pela planta por vaso; (b) teor de zinco extraído por DTPA e Zn em cada fração no solo, e (c) quantidade de Zn absorvido pela planta e em cada fração no solo, visando prever em qual delas o elemento poderia ser considerado disponível.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados obtidos apontam para a seguinte ordem de distribuição de Zn entre as frações, independentemente da época de amostragem: residual > ligado aos óxidos de Fe > ligado aos óxidos de Mn > trocável > ligado à matéria orgânica (Quadro 1).

Em termos percentuais, a distribuição de Zn em cada fração, em relação ao total obtido pela soma das frações, nas amostras de solo coletadas antes do plantio do tifton, é de: 3 a 15 % na fração trocável; 5 a 20 % associados aos óxidos de Mn; 2 a 6 % ligados à matéria orgânica; 24 a 35 % ligados aos óxidos de Fe; e 35 a 57 % na fração residual (Quadro 1). Esses valores assemelham-se aos encontrados por Chowdhury et al. (1997), que trabalharam com 20 tipos de solo da Nova Zelândia, os quais receberam  $20 \text{ mg dm}^{-3}$  de Zn e apresentaram, em média, 3 % do total de Zn na forma trocável; 5 % ligados à matéria orgânica; 9, 18 e 24 % associados aos óxidos de Mn, de Fe amorfo e cristalino, respectivamente; e 40 % na fração residual. É importante ressaltar que os valores encontrados referem-se a um solo de textura arenosa; para solos de textura argilosa, é possível que a distribuição de Zn seja diferente.

A quantidade de Zn recuperada pelo fracionamento em relação à digestão perclórico-fluorídrica variou de 89 a 101 %, considerando ambas as amostragens, e o Zn aplicado, que foi recuperado pela digestão perclórico-fluorídrica, foi de 97 %, em média (Quadro 1). Sims & Kline (1991) recuperaram 91 % do Zn pelo fracionamento (soma das frações) em relação ao total por digestão com  $HNO_3$   $4 \text{ mol L}^{-1}$ . Davidson et al. (1994) obtiveram 96 % de recuperação do Zn pelo fracionamento em relação ao total por digestão com HCl +  $HNO_3$ , em microondas, e Howard & Vandenbrink (1999), trabalhando com sedimentos artificiais de composição variável, conseguiram recuperar de 80

**Quadro 1. Frações de zinco no solo antes do plantio e depois da colheita do tifton**

Dose Zn	TROC <sup>(1)</sup>	OxMn <sup>(1)</sup>	M.O. <sup>(1)</sup>	OxFe <sup>(1)</sup>	RES <sup>(1)</sup>	TS <sup>(1)</sup>	TE <sup>(1)</sup>	REC <sup>(1)</sup>
mg dm <sup>-3</sup>	mg kg <sup>-1</sup>							%
Antes do plantio - Sem calagem (V = 42%, pH = 4,6)								
0	0,34 (3) <sup>(2)</sup>	0,54 (5)	0,34 (3)	4,17 (35)	6,44 (54)	11,83	12,90	92
2,5	1,01 (7)	1,03 (8)	0,47 (3)	4,25 (31)	6,87 (50)	13,63	14,27	96
5,0	1,51 (10)	1,55 (11)	0,73 (5)	4,21 (28)	6,87 (46)	14,87	16,07	93
7,5	2,23 (14)	2,19 (14)	0,83 (5)	4,32 (27)	6,49 (40)	16,07	16,75	96
10,0	2,66 (14)	3,06 (16)	0,98 (5)	4,79 (26)	7,14 (38)	18,63	19,48	96
Antes do plantio - Com calagem (V = 70%, pH = 5,2)								
0	0,33 (3)	0,68 (6)	0,21 (2)	4,08 (33)	6,93 (57)	12,24	12,78	96
2,5	0,92 (7)	1,53 (11)	0,55 (4)	4,46 (32)	6,64 (47)	14,10	14,35	98
5,0	1,47 (9)	2,17 (14)	0,77 (5)	4,45 (28)	7,03 (44)	15,90	15,83	100
7,5	1,95 (11)	3,14 (18)	0,94 (5)	4,29 (25)	6,92 (40)	17,24	18,73	92
10,0	2,77 (15)	3,58 (20)	1,02 (6)	4,31 (24)	6,34 (35)	18,02	19,72	91
Média	1,52 A <sup>(3)</sup>	1,95 A	0,69 A	4,33 A	6,54 B	-	-	-
Depois do 3º corte - Sem calagem (pH = 4,4)								
0	0,28 (2)	0,37 (3)	0,21 (2)	3,31 (29)	7,35 (64)	11,53	11,47	101
2,5	0,45 (3)	0,52 (4)	0,43 (3)	3,55 (27)	8,26 (63)	13,21	14,25	93
5,0	0,85 (6)	0,85 (6)	0,59 (4)	3,61 (27)	7,59 (56)	13,48	14,83	91
7,5	1,15 (8)	1,11 (7)	0,72 (5)	3,95 (26)	8,37 (55)	15,30	17,07	90
10,0	1,71 (10)	1,38 (8)	0,80 (5)	3,84 (22)	9,53 (55)	17,26	17,58	98
Depois do 3º corte - Com calagem (pH = 5,0)								
0	0,25 (2)	0,43 (3)	0,21 (2)	3,73 (29)	8,16 (64)	12,78	12,80	100
2,5	0,47 (4)	0,74 (6)	0,31 (2)	3,58 (28)	7,85 (61)	12,96	13,73	94
5,0	0,82 (6)	0,95 (7)	0,65 (5)	3,79 (28)	7,53 (55)	13,74	15,20	90
7,5	1,03 (7)	1,37 (9)	0,66 (4)	4,04 (26)	8,56 (55)	15,66	17,57	89
10,0	1,37 (9)	1,75 (11)	0,87 (5)	4,12 (26)	7,87 (49)	15,98	16,80	95
Média	0,84 B	0,96 B	0,54 B	3,75 B	8,11 A	-	-	-
Teste F <sup>(4)</sup>								
Zn	118,6**	162,9**	92,0**	3,4*	1,0ns	-	58,2**	-
C	2,0ns	42,8**	0,1ns	1,1ns	0,2ns	-	1,0ns	-
E	133,6**	324,1**	31,0**	49,8**	25,8**	-	11,4**	-
Zn x C	0,3ns	2,0ns	0,8ns	0,4ns	1,4ns	-	1,0ns	-
Zn x E	10,8**	24,1**	0,7ns	0,9ns	1,1ns	-	1,8ns	-
C x E	0,1ns	12,1**	0,7ns	1,9ns	1,3ns	-	0,1ns	-
Zn x C x E	0,8ns	1,2ns	1,5ns	1,1ns	0,6ns	-	0,9ns	-
C.V. (%)	19,4	14,5	15,9	7,9	16,4	-	7,0	-

<sup>(1)</sup> Em que TROC = trocável; OxMn = ligado aos óxidos de Mn; M.O. = ligado à matéria orgânica; OxFe = ligado aos óxidos de Fe; RES = residual; TS = total por soma das frações; TE = total por extração direta; REC = (total por soma/total por extração)100. <sup>(2)</sup> Os valores entre parênteses, correspondem à percentagem da soma em cada fração. <sup>(3)</sup> Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Tukey, quanto às épocas de amostragem. <sup>(4)</sup> Zn = zinco; C = calagem; E = época; ns = não-significativo; \* = significativo a 5% e \*\* = significativo a 1%, pelo teste F.

a 99 % do Zn pelo fracionamento em relação ao total medido. Segundo Shuman (1986), a soma das frações deveria ser igual ao total obtido pela digestão e as diferenças poderiam ocorrer pelo acúmulo de pequenos erros nas extrações das frações.

Houve efeito significativo da aplicação de Zn em todas as frações, exceto na residual e no Zn total (Quadro 1). Para valores absolutos, o efeito significativo da aplicação de Zn levou ao aumento na quantidade presente nas frações: trocável, ligado aos óxidos de Mn, à matéria orgânica e aos óxidos de Fe, mas não teve efeito na fração residual. Para

o Zn nas frações (matéria orgânica e óxidos de Fe), os dados gerais e as análises de regressão apontam para o efeito linear da aplicação de Zn no aumento da quantidade do elemento nessas frações ( $\hat{y} = 0,067x + 0,277$ ,  $R^2 = 0,976^{**}$ ) e ( $\hat{y} = 0,043x + 3,828$ ,  $R^2 = 0,988^{**}$ ), respectivamente.

Considerando os valores percentuais, somente as frações óxidos de Fe e residual foram diferentes, ou seja, houve diminuição com o aumento de Zn aplicado. Isso indica que, em relação ao Zn aplicado, as maiores quantidades permaneceram nas frações mais solúveis ou de mais fácil solubilização, e que o

tempo de contato inicial do Zn com o solo (30 dias) foi insuficiente para permitir a adsorção específica de Zn nos óxidos de Fe e minerais silicatados do solo.

A calagem aumentou significativamente a quantidade de Zn associado aos óxidos de Mn (Quadro 1). O aumento do pH favorece a adsorção de Zn aos óxidos de Fe, Al e Mn do solo, nos quais são formados complexos de esfera interna com os cátions metálicos. Tal comportamento, chamado de adsorção específica ou quimiossorção, é citado por diversos autores, dentre os quais Amaral Sobrinho et al. (1997). O efeito da calagem não foi significativo para as demais frações, provavelmente pelo tipo de solo, de textura arenosa, com baixa atividade de argilas, pequeno teor de matéria orgânica e óxidos e pela pequena variação de pH do solo obtida.

Quanto à época de amostragem, o efeito significativo indica que houve redistribuição de Zn entre as frações, com diminuição do elemento associado às frações consideradas mais solúveis ou de mais fácil solubilização (trocável, ligado aos óxidos de Mn, à matéria orgânica e aos óxidos de Fe), e aumento do Zn residual após a colheita do tifton (Quadro 1). O tempo de contato do Zn com o solo (150 dias) permitiu a sua redistribuição para a fração residual. Essa fração é considerada como sendo formada principalmente por óxidos de Fe altamente cristalinos e minerais silicatados (Ma & Uren, 1998). A migração do Zn para a fração mais estável (residual) ocorreu mesmo com a diminuição do pH do solo após o 3º corte do tifton (Quadros 1 e 2).

Não houve efeito significativo da interação Zn x calagem, provavelmente pela pequena variação de pH observada (Quadro 2); percebeu-se, porém, efeito significativo da interação Zn x época nas frações óxidos de Mn e trocável (Quadros 1 e 3).

Os dados mostraram que, exceto para os tratamentos que não receberam Zn, o teor de Zn nas frações óxidos de Mn e trocável diminuiu de forma significativa da primeira para a segunda época de amostragem (Quadro 3).

À medida que aumentou a quantidade de Zn disponível no solo, a absorção pela planta foi maior, indicando que o DTPA mostrou-se eficiente para representar o comportamento da planta (Figura 1). Essa constatação confirma a característica atribuída ao extrator DTPA, relatada por diversos autores, de detectar o efeito do pH sobre o teor do elemento extraído do solo (Shuman, 1986; Abreu & Rajj, 1996; Oliveira et al., 1999). Shuman (1986) relatou que um extrator usado para micronutrientes, para ser sensível às mudanças de pH do solo e refletir a disponibilidade para a planta, deve remover, em parte ou totalmente, a fração trocável e, quanto ao Zn e Mn, não remover a fração orgânica. Ainda, comenta o autor que um extrator fortemente ácido em contato com o solo, por tempo longo, também pode remover parte da fração oxidica.

O conhecimento das diferentes frações de um nutriente no solo permite que se associe cada uma delas com o teor obtido por um extrator químico usado para avaliar a disponibilidade do nutriente em questão, bem como com o absorvido pela planta, dando maior consistência às relações encontradas. Assim, à vista da relação significativa entre o Zn do solo extraído por DTPA e o absorvido pela planta, foram feitas equações de regressão entre o Zn-DTPA e o elemento em cada fração, antes do plantio (Figura 2) e depois do 3º corte de tifton (Figura 3), e entre Zn em cada fração e o Zn na parte aérea da planta, antes do plantio (Figura 4) e depois do 3º corte de tifton (Figura 5), na tentativa de prever (Figuras 2 e 4) e

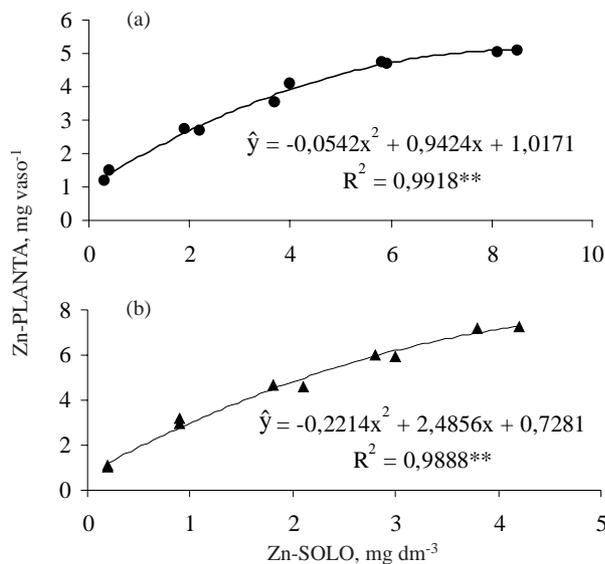
**Quadro 2. Valores de pH e teores de zinco extraído por DTPA em amostras de solo coletadas antes do plantio e depois do 3º corte de tifton e de Zn na parte aérea de plantas**

Dose de Zn	Antes do plantio		Depois do 3º corte		Zn na planta	
	pH em CaCl <sub>2</sub>	Zn-DTPA	pH em CaCl <sub>2</sub>	Zn-DTPA	1º corte	3º corte
mg dm <sup>-3</sup>		mg dm <sup>-3</sup>		mg dm <sup>-3</sup>	mg vaso <sup>-1</sup>	
			Sem calagem			
0	4,6	0,4	4,4	0,2	1,51	1,08
2,5	4,6	2,2	4,4	0,9	2,68	3,17
5,0	4,6	4,0	4,3	2,1	4,10	4,61
7,5	4,6	5,9	4,4	3,0	4,68	5,92
10,0	4,6	8,5	4,4	4,2	5,12	7,24
			Com calagem			
0	5,2	0,3	4,9	0,2	1,18	1,02
2,5	5,2	1,9	5,0	0,9	2,75	2,97
5,0	5,2	3,7	4,9	1,8	3,55	4,65
7,5	5,2	5,8	5,0	2,8	4,73	5,97
10,0	5,2	8,1	4,9	3,8	5,06	7,20

**Quadro 3. Teores de zinco trocável e ligado aos óxidos de Mn, na interação entre doses do elemento e épocas de amostragem**

Época de amostragem	Dose de Zn (mg dm <sup>-3</sup> )				
	0	2,5	5,0	7,5	10,0
Dia	Zn trocável, mg dm <sup>-3</sup>				
30	0,33 Ae <sup>(1)</sup>	0,97 Ad	1,49 Ac	2,09 Ab	2,71 Aa
150	0,26 Ac	0,46 Bc	0,84 Bb	1,09 Bb	1,54 Ba
	Zn-óxidos de Mn, mg dm <sup>-3</sup>				
30	0,61 Ae	1,27 Ad	1,86 Ac	2,66 Ab	3,32 Aa
150	0,40 Ac	0,64 Bbc	0,91 Bb	1,27 Ba	1,60 Ba

<sup>(1)</sup> Letras maiúsculas não diferem entre si, na coluna (épocas), e letras minúsculas não diferem entre si, na linha (doses), pelo teste de Tukey a 5 %, para cada fração.

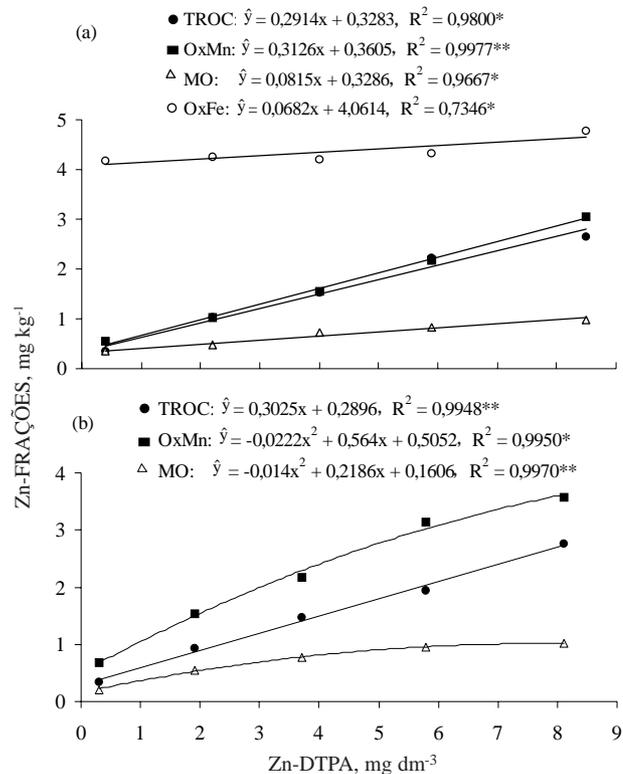


**Figura 1. Relação entre teor de zinco extraído por DTPA e na parte aérea da planta em amostras coletadas: (a) antes do plantio (solo e depois do 1º corte (planta) e (b) depois do 3º corte (solo e planta), em dois níveis de calagem.**

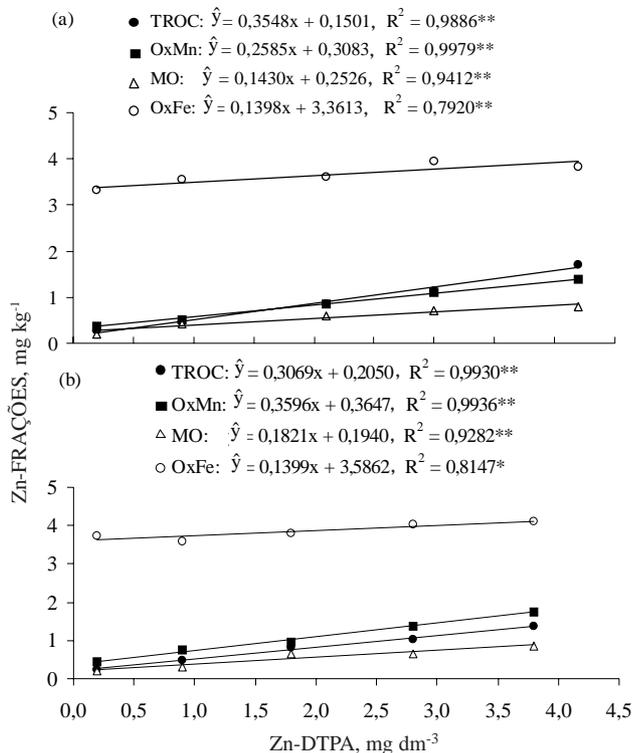
verificar (Figuras 3 e 5) quais frações do Zn no solo estariam efetivamente disponíveis.

As relações apresentadas nas figuras 2 e 3 indicam que todas as frações contribuíram para o Zn disponível, com exceção da fração ligada aos óxidos de Fe, no tratamento com calagem (V = 70 %) antes do plantio de tifton, para a qual a regressão não foi significativa. As figuras 4 e 5 confirmam que o Zn considerado disponível encontra-se principalmente na fração trocável e na associada aos óxidos de Mn e à matéria orgânica, exceção feita aos tratamentos sem calagem (V = 42 %), no qual a regressão foi significativa também para o Zn ligado aos óxidos de Fe. Desse modo, o Zn considerado

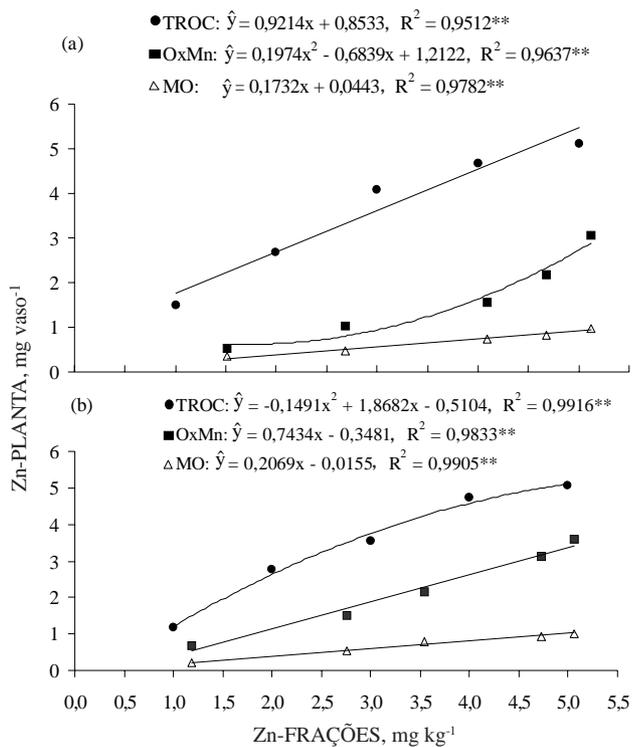
disponível está associado principalmente às frações de mais fácil solubilização e, ou, mineralização. Alvarez et al. (1996) encontraram correlações significativas entre o Zn absorvido pela planta e os teores do elemento nas frações: solúvel em água + trocável, complexado organicamente e ligado aos óxidos de Fe amorfos, e não-significativas para o Zn ligado aos óxidos de Fe cristalinos e o residual.



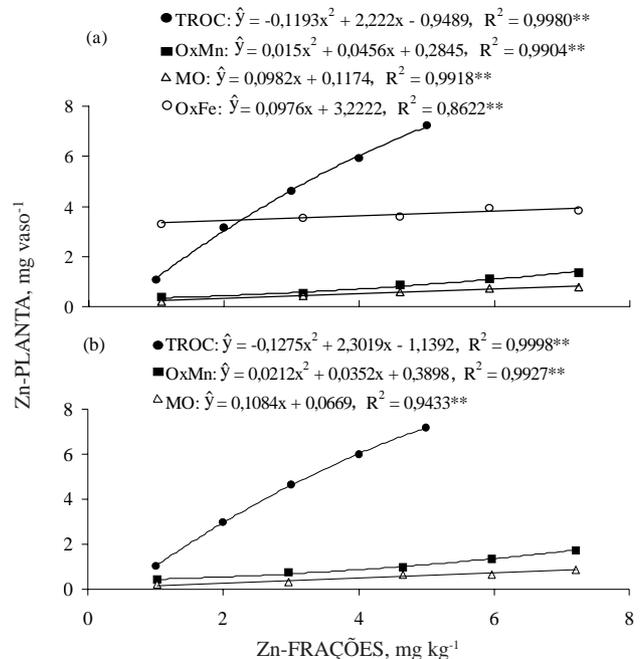
**Figura 2. Relação entre as frações de Zn e o extraído por DTPA em amostras de solo sem calagem (a) e com calagem (b), coletadas antes do plantio.**



**Figura 3. Relação entre as frações de zinco e o extraído por DTPA em amostras de solo sem calagem (a) e com calagem (b), coletadas depois do 3º corte.**



**Figura 4. Relação entre o zinco na parte aérea da planta (1º corte) e as frações de zinco em amostras de solo sem calagem (a) e com calagem (b), coletadas antes do plantio.**



**Figura 5. Relação entre o zinco na parte aérea da planta e as frações de zinco em amostras de solo sem calagem (a) e com calagem (b), coletadas depois do 3º corte.**

Segundo Ribeiro Filho et al. (2001), as correlações entre as frações dos metais no solo e suas concentrações na parte aérea são importantes para se tentar entender a relação entre formas químicas no solo e biodisponibilidade ou absorção pela planta. Entretanto, tais autores somente obtiveram correlação significativa entre o teor de zinco na planta e aquele presente na fração trocável, além do extraído por DTPA.

## CONCLUSÕES

1. A distribuição de Zn entre as frações do solo, independentemente da época de amostragem, foi: residual > ligado aos óxidos de Fe > ligado aos óxidos de Mn > trocável > ligado à matéria orgânica.

2. Tanto o Zn-DTPA quanto o Zn nas frações: trocável, ligado à matéria orgânica e aos óxidos de Mn foram significativamente relacionados com o Zn absorvido pela planta e, por isso, representaram eficientemente a disponibilidade do elemento.

## LITERATURA CITADA

ABREU, C.A. & RAIJ, B. van. Efeito da reação do solo no zinco extraído pelas soluções de DTPA e Mehlich-1. *Bragantia*, 55:357-363, 1996.

- ABREU, C.A.; FERREIRA, M.E. & BORKERT, C.M. Disponibilidade e avaliação de elementos catiônicos: zinco e cobre. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B. van & ABREU, C.A., eds. Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal, CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. p.125-141.
- ALVAREZ, J.M.; OBRADOR, A. & RICO, M.I. Effects of chelated zinc, soluble and coated fertilizers, on soil zinc status and zinc nutrition of maize. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 27:7-19, 1996.
- AMACHER, M.C. Nickel, cadmium and lead. In: SPARKS, D.L.; PAGE, A.L.; HELMKE, P.A.; LOEPPERT, R.H.; SOLTANPOUR, P.N.; TABATABAI, M.A.; JOHNSTON, C.T. & SUMMER, M.E., eds. *Methods of soil analysis: Chemical methods, part 3*. Madison, Soil Science Society of America, 1996. p.739-768.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X. & COSTA, L.M. Simulação de aterro de resíduos siderúrgicos: movimento de metais pesados em colunas de solo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 21., Goiânia, 1993. Resumos. III. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p.295-296, 1993.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; GOMES, M.F.; VELLOSO, A.C.X. & OLIVEIRA, C. Fracionamento de zinco e chumbo em solos tratados com fertilizantes e corretivos. *R. Bras. Ci. Solo*, 21:17-21, 1997.
- BATAGLIA, O.C.; FURLANI, A.M.C.; TEIXEIRA, J.P.F.; FURLANI, P.R. & GALLO, J.R. Métodos de análise química de plantas. Campinas, Instituto Agrônomo de Campinas, 1983. 48p. (Boletim Técnico, 78)
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A. & VALADARES, J.M.A.S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solo do Instituto Agrônomo de Campinas. Campinas, Instituto Agrônomo de Campinas, 1986. 94p. (Boletim Técnico, 106)
- CANTARELLA, H. & RAIJ, B. van. Determinação de sulfato em solos. Método do BaCl<sub>2</sub> em pó. Campinas, Instituto Agrônomo de Campinas, 1997. 2p.
- CAVALLARO, N. & McBRIDE, M.B. Zinc and copper sorption and fixation by an acid soil clay: effect of selective dissolutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:1050-1054, 1984.
- CHAO, T.T. Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 36:764-768, 1972.
- CHOWDHURY, A.K.; McLAREN, R.G.; CAMERON, K.C. & SWIFT, R.S. Fractionation of zinc in some New Zealand soils. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 28:301-312, 1997.
- DAVIDSON, C.M.; THOMAS, R.P.; McVEY, S.E.; PERALA, R.; LITTLEJOHN, D. & URE, A.M. Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. *Anal. Chim. Acta*, 2914:277-286, 1994.
- HOWARD, J.L. & VANDENBRINK, W.J. Sequential extraction analysis of heavy metals in sediments of variable composition using nitriloacetic acid to counteract desorption. *Environ. Pollut.*, 106:285-292, 1999.
- LINDSAY, W.L. & NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:421-428, 1978.
- MA, Y.B. & UREN, N.C. Transformations of heavy metals added to soil – application of a new sequential extraction procedure. *Geoderma*, 84:157-168, 1998.
- MILLER, W.P.; MARTENS, D.C. & ZELAZNY, L.W. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50:598-601, 1986.
- OKAZAKI, M.; TAKAMIDOH, K. & YAMANE, I. Adsorption of heavy metal cations on hydrated oxides and oxides of iron and aluminum with different crystallinities. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 32:523-533, 1986.
- OLIVEIRA, M.F.G.; NOVAIS, R.F.; NEVES, J.C.L.; VASCONCELLOS, C.A. & ALVES, V.M.C. Relação entre o zinco “disponível”, por diferentes extratores, e as frações de zinco em amostras de solos. *R. Bras. Ci. Solo*, 23:827-836, 1999.
- RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M.E.; LOPES, A.S. & BATAGLIA, O.C. Análise química do solo para fins de fertilidade. Campinas, Fundação Cargill, 1987. 170p.
- 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.
- SHUMAN, L.M. Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci.*, 140:11-22, 1985.
- SHUMAN, L.M. Effect of liming on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc among soil fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50:1236-1240, 1986.
- SPOSITO, G.; LUND, L.J. & CHANG, A.C. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46:260-264, 1982.
- SIMS, J.T. Soil pH effects on the distribution and plant availability of manganese, copper and zinc. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50:367-373, 1986.
- SIMS, J.T. & KLINE, J.S. Chemical fractionation and plant uptake of heavy metals in soils amended with co-composted sewage sludge. *J. Environ. Qual.*, 20:387-395, 1991.
- STAHL, 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.
- STAHL, 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.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C. & BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51:844-851, 1979.
- ZHANG, M.; ALVA, A.K.; LI, Y.C. & CALVERT, D.V. Chemical association of Cu, Zn, Mn and Pb in selected sandy citrus soils. *Soil Sci.*, 162:181-188, 1997.
- ZHU, B. & ALVA, A.K. Distribution of trace metals in some sandy soils under citrus production. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57:350-355, 1993.