

EFEITO DA REAÇÃO DO SOLO NO ZINCO EXTRAÍDO PELAS SOLUÇÕES DE DTPA E MEHLICH-1 ⁽¹⁾

CLEIDE APARECIDA DE ABREU ^(2,3) e BERNARDO VAN RAIJ ^(2,3)

RESUMO

A análise do solo é uma ferramenta eficiente para avaliar a disponibilidade de Zn, desde que seja escolhido adequadamente o processo de extração. Neste trabalho, desenvolvido em casa de vegetação, em Campinas, em 1993, avaliou-se a influência da calagem no Zn extraível do solo, usando-se o milho como planta-teste. Utilizaram-se amostras de cinco solos, sendo duas de latossolo vermelho-amarelo, uma de latossolo húmico, uma de latossolo roxo e uma de terra roxa estruturada, as quais receberam cinco doses de calcário. Antes e depois do cultivo do milho, retiraram-se amostras de solos para análise de Zn, usando-se os extratores DTPA e Mehlich-1. Na fase inicial, as plantas de milho apresentaram sintomas de deficiência de Zn, caracterizados por uma coloração amarelo-clara e altura reduzida. O extrator DTPA mostrou os melhores resultados com valores altos e positivos de correlação entre os teores de Zn na planta e no solo. Concluiu-se que a mudança na disponibilidade de Zn, decorrente da reação do solo, foi mais bem avaliada pela solução de DTPA.

Termos de indexação: milho, zinco, micronutriente, análise do solo, calagem.

ABSTRACT

SOIL REACTION EFFECT ON DTPA AND MEHLICH-1 EXTRACTABLE ZINC

Soil testing can be adequate to evaluate the Zn availability if a good method is chosen. This experiment was conducted in a greenhouse, in Campinas, State of São Paulo, Brazil, in 1993, to evaluate the influence of liming on extractable Zn from soils, using corn as a test plant. Five rates of limestone were applied to four Oxisols and one Alfisol. Before and after the cultivation of corn, soil samples were taken and analyzed by extracting procedures of DTPA and Mehlich-1. Five days after emergence, corn seedlings showed leaf yellowing and reduced plant height (typical Zn deficiency symptoms), variable according to the liming level and soil studied. DTPA methodology showed the best results, with high and positive correlations estimated between plant-Zn and soil-Zn contents.

Index terms: corn, zinc, micronutrient, soil analysis, liming.

⁽¹⁾ Projeto temático FAPESP 90/3647-1. Recebido para publicação em 4 de abril e aceito em 20 de agosto de 1996.

⁽²⁾ Seção de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, Instituto Agrônomo (IAC), Caixa Postal 28, 13001-970 Campinas (SP).

⁽³⁾ Com bolsa de pesquisa do CNPq.

1. INTRODUÇÃO

Sintomas de deficiência de Zn são frequentemente observados na cultura do milho (Galvão, 1988). Em geral, essa deficiência ocorre ou porque o teor de Zn no solo é insuficiente para suprir as necessidades da planta ou porque algumas características químicas (pH, CTC, matéria orgânica, cátions e ânions solúveis) e mineralógicas (tipo e teor de argila, óxidos e hidróxidos de Fe e Al) influenciam a dinâmica do Zn no solo (Machado & Pavan, 1987), afetando sua disponibilidade às plantas. Em amostras de horizontes superficial e subsuperficial de quatro latossolos, dois podzólicos e uma terra roxa estruturada do Estado de São Paulo, o coeficiente relativo de energia de ligação do Zn mostrou-se mais bem correlacionado com o pH, com o Fe extraído com oxalato e com o Al extraído com ditionito. Para adsorção máxima de Zn, o pH e a CTC foram as propriedades que melhor explicaram esse coeficiente (Cunha et al., 1994). Portanto, o diagnóstico da disponibilidade de Zn antes da instalação da cultura torna-se fundamental. Nesse contexto, a análise do solo é uma ferramenta eficiente, desde que seja escolhido adequadamente o processo de extração.

Existem diversas soluções extratoras para avaliar a disponibilidade de Zn; entretanto, as mais testadas para os solos brasileiros são as de DTPA, EDTA, Mehlich-1 (HCl 0,05 mol/L + H₂SO₄ 0,0125 mol/L) e ácido clorídrico (HCl 0,1 mol/L). Lantmann & Meurer (1982), em dez amostras de solos do Rio Grande do Sul e usando o milho como planta-teste, constataram pequena vantagem do EDTA sobre o ácido clorídrico e o Mehlich-1. Constataram, ainda, que somente as soluções ácidas apresentaram correlação negativa e significativa com o pH dos solos. Ribeiro & Tucunango Sarabia (1984) observaram, para os solos de Minas Gerais, a superioridade da extração com EDTA sobre o HCl e o extrator de Mehlich-1, se excluídas dos cálculos de correlações as amostras que receberam aplicações de zinco.

Ressaltando os trabalhos para os solos do Estado de São Paulo, Muraoka et al. (1983) verificaram pequena vantagem do EDTA sobre o HCl e o Mehlich-1 para avaliar a disponibilidade de Zn para o feijoeiro. Ferreira & Cruz (1992), em trinta amostras de solos, tendo o milho como planta-teste, constataram que

os extratores salinos foram menos eficientes, enquanto os ácidos e os complexantes foram igualmente eficazes. Bataglia & Raij (1989) verificaram que as soluções extratoras de DTPA, HCl, Mehlich-1 e EDTA permitiram avaliar, adequadamente, a disponibilidade de Zn para as plantas de sorgo e girassol crescidas em 26 solos. Contudo, ficou claro no trabalho de Bataglia & Raij (1994) que apenas o DTPA possibilitou discriminar o efeito da calagem sobre os teores de Zn.

Os resultados da literatura mostram, de maneira geral, pequena superioridade da solução de DTPA em relação às ácidas na avaliação da disponibilidade de Zn em solos que receberam ou não aplicação desse elemento. Entretanto, existem dúvidas sobre o comportamento dessas soluções em relação às alterações de pH do solo. Este trabalho, mais uma contribuição ao tema, compara a eficiência dos extratores DTPA e Mehlich-1 em avaliar a disponibilidade de Zn para o milho e analisa os efeitos da elevação do pH dos solos, pela calagem, na extração química de Zn.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Desenvolveu-se o experimento sob condições de casa de vegetação, em Campinas, em 1993, utilizando-se amostras superficiais de 0-20 cm de cinco solos: duas amostras de latossolo vermelho-amarelo (LV-1 e LV-2), uma de latossolo roxo (LR), uma de latossolo húmico (LH) e uma de terra roxa estruturada (TE).

Incubaram-se as amostras secas e peneiradas, com CaCO₃ e MgO p.a. na relação 4:1 de Ca/Mg, em quantidade necessária para elevar o pH em CaCl₂ 0,01 mol/L a 5,0, 5,5, 6,0, 6,5 e 7,0. Escolheram-se valores elevados de pH para favorecer o aparecimento da deficiência de Zn. A incubação durou treze dias, em umidade mantida a 80% da capacidade de campo, com períodos intermitentes de secagem do material. Decorrido esse período, realizou-se a adubação básica. Aplicou-se o fósforo, 232 mg P/dm³, na forma de superfosfato triplo granulado, misturando-o ao solo. Uma solução contendo, em mg/dm³, o equivalente a: 38 de N, 180 de K, 30 de S, 0,5 de B e 1,0 de Cu, também foi misturada ao solo.

Utilizaram-se, como fontes desses nutrientes, nitrato de potássio, sulfato de potássio, sulfato de cobre e ácido bórico, produtos p.a.

Após a adubação básica, retirou-se uma subamostra de 100 cm³ de solo, para análise de zinco, usando-se as seguintes soluções extratoras: (a) DTPA (Lindsay & Norvell, 1978): 10 cm³ de TFSA + 20 mL de solução de ácido dietilenotriaminopentacético 0,005 mol/L + trietanolamina 0,1 mol/L + cloreto de cálcio 0,01 mol/L em pH 7,3; agitação por duas horas; (b) Mehlich-1 (Mehlich, 1953): 5 cm³ de TFSA + 20 mL de solução de HCl 0,05 mol/L + H₂SO₄ 0,0125 mol/L; agitação por quinze minutos. Determinou-se o teor de Zn, nos extratos, por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido de argônio.

O delineamento experimental foi inteiramente ao acaso, em esquema fatorial, com três repetições. Os tratamentos foram constituídos por cinco solos, com cinco doses de corretivo de acidez.

Procedeu-se à semeadura do milho, híbrido simples Cargill 901, utilizando-se onze sementes por vaso com capacidade de 2 L e deixando-se, depois do desbaste, cinco plantas por vaso.

Após o desbaste, em intervalos de cinco dias, adicionou-se uma solução contendo 50 mg N/dm³ por aplicação. Usaram-se como fontes o nitrato de amônio e o de cálcio, contribuindo com 40 e 60% do N aplicado respectivamente. Durante todo o ensaio, procurou-se manter a umidade do solo a 80% da capacidade de campo, por adições diárias de água destilada, definidas por pesagens.

Realizou-se o corte da parte aérea aos 35 dias da emergência, a qual, depois de seca em estufa com circulação forçada de ar a 70°C, até peso constante, foi pesada, moída e mineralizada (via seca), de acordo com Bataglia et al. (1983). Determinou-se o teor de Zn, nos extratos, por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido de argônio.

Novamente, retirou-se uma amostra de solo de cada parcela para análise de Zn, mediante os métodos anteriormente descritos. Fez-se o cálculo de correlação simples entre as variáveis Zn-solo extraído pelas

soluções de DTPA e de Mehlich-1 e Zn-planta, produção de matéria seca e pH do solo. O sistema de análise estatística empregado foi o SANEST - versão 2.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observaram-se, em todas as plantas, aos cinco dias da emergência, os seguintes sintomas de deficiência de Zn: folhas amarelas, mais intensamente as novas, e altura reduzida. Esses sintomas permaneceram nas plantas cultivadas nos solos L-V2 e LH, cujas parcelas receberam as doses 2, 3 e 4 do corretivo de acidez do solo, e naquelas crescidas nos solos LV-1, LR e TE a partir da aplicação da dose 3 do corretivo.

Nesses tratamentos, os teores de Zn na parte aérea do milho, aos 35 dias após a emergência, variaram de 9 a 14 mg/kg; no solo, apresentaram uma amplitude de 0,5 a 1,3 mg/dm³ (DTPA) e 1,0 a 2,6 mg/dm³ (Mehlich-1) e o valor de pH em CaCl₂ de 6,2 a 7,4. Essas condições são descritas na literatura como propícias às deficiências de Zn (Galvão, 1995).

Não se seguiu um padrão definido para a extração de Zn do solo, após aplicação de doses crescentes de corretivo de acidez (Quadro 1). Somente a TE e o LR apresentaram uma diminuição no teor de Zn extraído com o aumento da dose do corretivo aplicado e, conseqüentemente, com o pH. Para os demais solos, não foi possível ajustar uma curva explicando o efeito da aplicação do corretivo de acidez na extração de Zn do solo. Em parte, isso está de acordo com a observação de Ritchey et al. (1986), os quais não encontraram efeito significativo de doses de calcário nos teores de Zn extraídos de um LE argiloso, pelos extratores HCl, Mehlich-1 e DTPA.

Comparando o teor de Zn extraído pela solução de DTPA no tratamento que não recebeu o corretivo de acidez com aquele que recebeu a dose mais elevada, constata-se (Figura 1) que, à exceção do LH, os demais solos apresentaram menor teor de Zn na dose mais elevada do corretivo. A solução de DTPA extrai, preferencialmente, o micronutriente ligado à matéria orgânica. Conforme Hodgson et al. (1966), a matéria orgânica pode controlar não apenas a

Quadro 1. Efeito da reação do solo em algumas características do solo e da planta

pH CaCl ₂	V	Matéria orgânica	Matéria seca	Zn-planta	Zn-DTPA	Zn-Mehlich-1
	%	g/dm ³	g/vaso	mg/kg	mg/dm	mg/dm
LV-1						
5,0	63	37	20,05	17	1,2	2,1
5,5	76	38	18,80	14	1,1	2,6
6,0	82	36	17,90	13	1,1	2,6
6,5	88	37	12,80	12	1,1	2,4
7,0	91	37	10,30	12	0,9	2,3
LR						
5,0	59	61	14,50	18	1,3	2,6
5,6	73	60	16,60	13	1,1	1,9
6,1	83	60	15,40	14	1,0	1,9
6,4	88	64	11,50	12	0,9	1,7
6,9	91	59	9,20	11	0,9	1,7
LV-2						
5,4	75	29	22,20	16	0,7	1,0
6,0	84	30	18,30	12	0,7	1,0
6,7	88	29	10,10	12	0,7	1,1
7,1	92	30	11,40	11	0,6	1,1
7,4	98	35	6,30	10	0,5	1,2
LH						
5,4	62	35	15,74	13	0,8	1,3
5,8	73	36	15,06	10	0,8	1,4
6,2	82	37	13,60	9	0,9	1,4
6,6	88	34	6,09	9	0,8	1,4
7,1	92	31	6,50	8	0,8	1,4
TE						
5,0	59	27	15,80	18	2,0	3,2
5,7	74	27	17,10	17	1,8	3,0
6,6	86	28	13,95	15	1,3	2,6
7,1	92	27	11,95	14	1,2	2,6
7,4	94	27	10,01	12	1,2	2,5

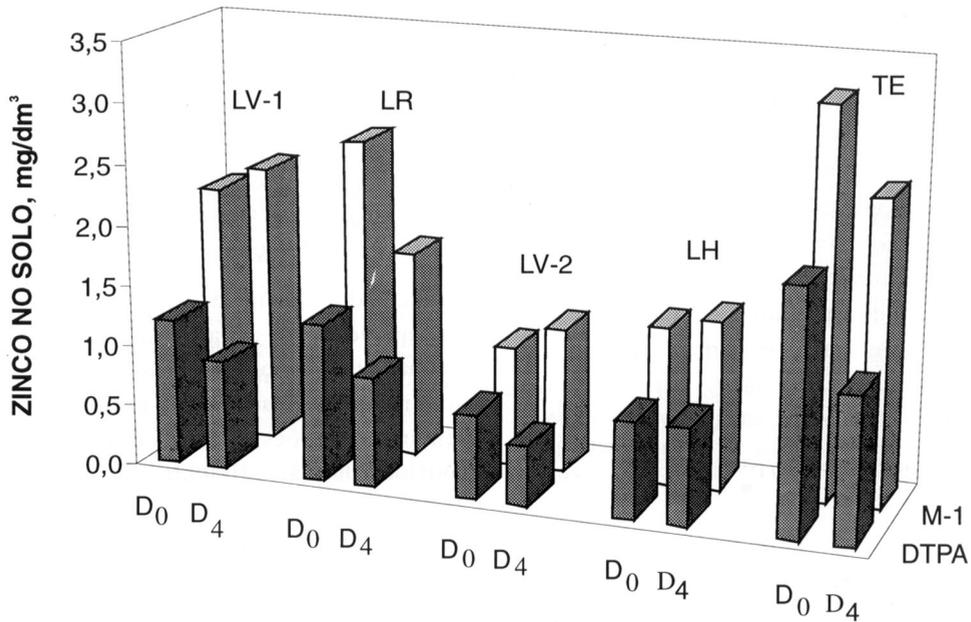


Figura 1. Zinco extraído do solo pelos extratores DTPA e Mehlich-1 (M-1) nas doses zero (D0) e quatro (D4) de calcário.

retenção, mas, também, a especiação iônica na solução do solo, sendo a formação de complexos solúveis o mecanismo responsável pela manutenção dos níveis de Zn em solução, o que deve ter ocorrido no LH.

Mediante o uso da solução de Mehlich-1, observou-se - Figura 1 - somente nos solos LR e TE, diminuição na extração de Zn pela aplicação da dose 4 do corretivo. Esses resultados mostram ligeira superioridade da solução de DTPA em avaliar as alterações de Zn perante as mudanças de pH, confirmando Bataglia & Raij (1989, 1994).

A solução de DTPA apresentou menor capacidade em extrair o Zn do solo, como pode ser confirmado pela equação: $Y = 0,14 + 0,456X$, com $R = 0,89$, sendo X e Y os teores de Zn extraídos pelas soluções de Mehlich-1 e DTPA respectivamente.

Galvão (1995) obteve resultados semelhantes e comentou que a maior capacidade de extração da solução de Mehlich-1 foi devida à acidez elevada ($0,0625 \text{ mol H}^+ \text{ L}^{-1}$), solubilizando formas de Zn no solo que o DTPA, por apresentar reação alcalina (pH 7,3), não solubilizou.

Os teores de Zn no solo após o cultivo do milho foram ligeiramente menores que aqueles determinados antes da semeadura, e mais marcantes para a solução de DTPA, de acordo com as equações:

$$\text{a) } Y_{\text{DTPA (antes)}} = -0,22 + 0,99\text{DTPA (depois)}, \text{ com } R^2 = 0,76;$$

$$\text{b) } Y_{\text{Meh (antes)}} = -0,24 + 1,05 \text{ Meh (depois)}, \text{ com } R^2 = 0,82.$$

Houve efeito significativo da aplicação do corretivo de acidez e, conseqüentemente, do pH nos teores de Zn da parte aérea, isto é, à medida que o pH aumentou, os teores de Zn na folha diminuíram (Quadro 2). De maneira similar, Ritchey et al. (1986) obtiveram teores de 21, 17 e 14 mg Zn/kg de matéria seca, na folha de milho pela aplicação de doses elevadas de calcário em um LE argiloso, as quais fizeram com que o pH em água atingisse valores de 6,3, 7,0 e 7,1 respectivamente.

Os coeficientes de correlação linear entre os teores de Zn no solo obtidos com as duas soluções extratoras e algumas características relacionadas à planta (produção de matéria seca e Zn acumulado na parte aérea) foram não significativos. A calagem afetou

a disponibilidade de outros nutrientes, causando, principalmente, deficiência de P e, dessa maneira, a variação na produção de matéria seca foi devida também a outras causas, além da absorção de Zn. Barbosa Filho et al. (1992) verificaram que, quando a calagem foi feita para elevar o pH a 6,6, mesmo com a adição de Zn, ocorreu uma diminuição acentuada no rendimento de grãos de arroz, causada não só pela deficiência de Zn como pela baixa absorção de outros nutrientes, sendo o P mais afetado.

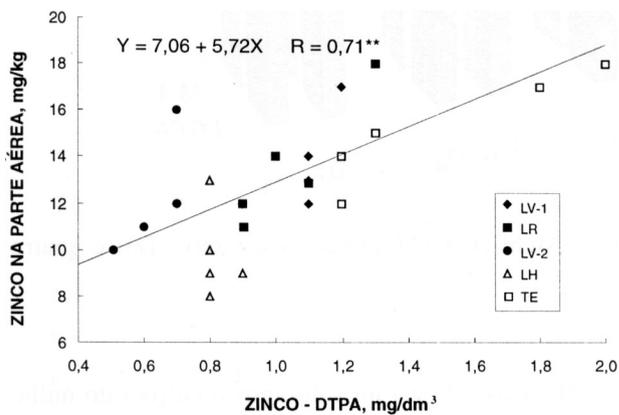


Figura 2. Relação entre Zn extraído do solo pela solução de DTPA e Zn-parte aérea, considerando todos os solos.

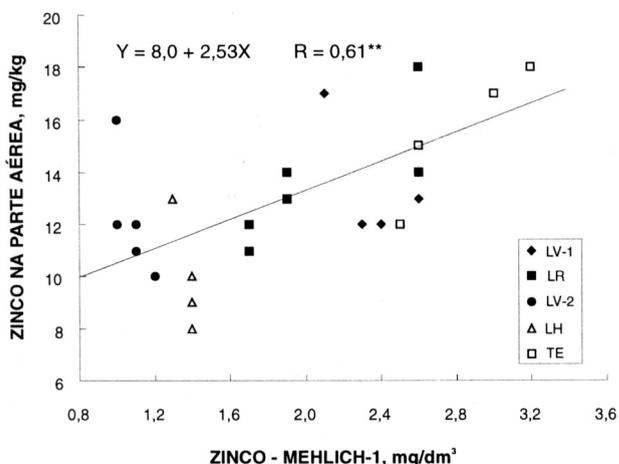


Figura 3. Relação entre Zn extraído do solo pela solução de Mehlich-1 e Zn-parte aérea, considerando todos os solos.

Considerando a concentração de Zn na parte aérea do milho como a melhor característica para avaliar a disponibilidade desse elemento no solo, verifica-se (Figuras 2 e 3) que, quando todos os solos foram incluídos na correlação, ambos os extratores foram eficazes, embora o DTPA tenha apresentado coeficiente de correlação um pouco mais elevado.

Fazendo-se uma avaliação detalhada, por solo, da capacidade de cada extrator em medir a variação encontrada na concentração de Zn na parte aérea do milho, observa-se que o extrator DTPA, por apresentar correlações positivas e significativas, pode ser considerado mais eficiente que o Mehlich-1 (Quadro 2). Chama a atenção a correlação negativa do extrator Mehlich-1 nos solos LV-1, LV-2 e LH (Quadro 2).

Quadro 2. Correlações entre a concentração de Zn na parte aérea do milho e o teor de Zn no solo e pH em CaCl_2 , em cada solo

Solo	Zinco no solo		pH em CaCl_2
	DTPA	Mehlich-1	
LV-1	0,73*	-0,51*	-0,97**
LR	0,93**	0,97**	-0,89**
LV-2	0,69*	-0,76*	-0,92**
LH	-0,22	-0,93**	-0,89**
TE	0,92**	0,94**	-0,97**

*: Significativo ao nível de 5%. **: Significativo ao nível de 1%.

4. CONCLUSÃO

A solução de DTPA foi mais eficiente em avaliar as mudanças na disponibilidade de Zn causadas pelas alterações de pH.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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. *Revista brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, 16:355-360, 1992.

- 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, 1983. 48p. (Boletim técnico, 78)
- BATAGLIA, O. C. & RAIJ, B. van. Eficiência de extratores de micronutrientes na análise do solo. *Revista brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, **13**:205-212, 1989.
- BATAGLIA, O. C. & RAIJ, B. van. Soluções extratoras na avaliação da fitodisponibilidade do zinco em solos. *Revista brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, **18**:457-461, 1994.
- CUNHA, R. C. de A.; CAMARGO, A. O. de & KINJO, T. Retenção de zinco em solos paulistas. *Bragantia*, Campinas, **53**:291-301, 1994.
- FERREIRA, M. E. & CRUZ, M. C. P. da. Seleção de extratores químicos para avaliação da disponibilidade de zinco em solos de Estado de São Paulo. *Pesquisa agropecuária brasileira*, Brasília, **27**:293-304, 1992.
- GALRÃO, E. Z. Níveis críticos de Zn para o milho cultivado em latossolo vermelho-amarelo, fase cerrado. *Revista brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, **19**:255-260, 1995.
- GALRÃO, E. Z. Respostas das culturas aos micronutrientes boro e zinco. In: BORKET, C. M. & LANTMANN, A. F., eds. SIMPÓSIO SOBRE ENXOFRE E MICRONUTRIENTES NA AGRICULTURA BRASILEIRA, Londrina, EMBRAPA/IAPAR, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1988. *Anais*. p. 205-237.
- HODGSON, J. F.; LINDSAY, W. L. & TRIERWEILER, J. F. Micronutrient cation complexing in solution. II. Complexing of zinc and copper in displaced solution from calcareous soils. *Soil Science Society American Proceedings*, Madison, **30**:723-726, 1966.
- LANTMANN, A. F. & MEURER, E. J. Estudo da eficiência de extratores para avaliação do zinco disponível para o milho. *Revista brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, **6**:131-135, 1982.
- LINDSAY, W. L. & NORVELL, W. A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society American Proceedings*, Madison, **42**:421-428, 1978.
- MACHADO, P. L.O. de & PAVAN, M. A. A adsorção de zinco por alguns solos do Paraná. *Revista brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, **11**:253-256, 1987.
- MEHLICH, A. *Determination of P, Ca, Mg, K, and NH₄*. Raleigh, North Carolina Soil Test Division, 1953. (Mimeografado)
- MURAOKA, T.; NEPTUNE, A. M. L. & NASCIMENTO FILHO, V. F. Avaliação da disponibilidade de zinco e de manganês do solo para o feijoeiro. I. Zinco. *Revista brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, **7**:167-175, 1983.
- RIBEIRO, A. C. & TUCUNANGO SARABIA, W. A. Avaliação de extratores para zinco e boro disponíveis em solos do Triângulo Mineiro. *Revista brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, **8**:85-89, 1984.
- RITCHEY, K. D.; COX, F. R.; GALRÃO, E. Z. & YOST, R. S. Disponibilidade de zinco para as culturas do milho, sorgo e soja em latossolo vermelho-escuro argiloso. *Pesquisa agropecuária brasileira*, Brasília, **21**:215-225, 1986.