

INFLUÊNCIA DOS TEORES DE CÁLCIO E DE MAGNÉSIO TROCÁVEIS, DA CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS E DO ÍNDICE DE SATURAÇÃO EM BASES SOBRE A FIXAÇÃO DE ZINCO PELO SOLO\*

Ronaldo I. Silveira\*\*  
Francisco A.F. de Mello\*\*  
Vivaldo F. da Cruz\*\*\*  
Roberto S. de Moraes\*\*\*

*RESUMO*

Foram estudados os efeitos dos teores de  $\text{Ca}^{2+}$  e de  $\text{Mg}^{2+}$  trocáveis, das capacidades de troca de cátions e dos índices de saturação em bases de 30 amostras de terra sobre o poder de fixação de Zn das mesmas.

Foram encontradas correlações positivas e significativas ao nível de 1% entre as capacidades de fixação de Zn das terras e as variáveis mencionadas.

---

\* Entregue para publicação em 17/11/83.

\*\* Departamento de Solos, Geologia e Fertilizantes, E. S.A. "Luiz de Queiroz", USP.

\*\*\* Departamento de Matemática e Estatística, E. S. A. "Luiz de Queiroz", USP.

## INTRODUÇÃO

Existem na literatura trabalhos experimentais e observações que mostram ser o Zn um elemento fixável pelo solo, tornando-se, às vezes, não disponível às plantas. Surge, então, um problema de fertilidade no terreno nem sempre fácil de ser corrigido porque os efeitos dos fatores que contribuem para tal fixação não estão bem esclarecidos. Em trabalhos anteriores SILVEIRA *et alii* (1975 a) e SILVEIRA *et alii* (1975b) apresentaram os resultados encontrados sobre a influência das frações granulométricas, pH, teores de fosfato solúvel e de matéria orgânica.

Neste trabalho, os autores apresentam os resultados de seus estudos relativos aos efeitos dos teores de cálcio e de magnésio trocáveis, da capacidade de troca de cátions e do índice de saturação em bases sobre a capacidade do solo de fixar Zn.

## REVISÃO DE LITERATURA

A revisão bibliográfica será dividida em subcapítulos para melhor compreensão.

### Influência dos teores de $\text{Ca}^{2+}$ e de $\text{Mg}^{2+}$ trocáveis

Muitos trabalhos mostram existir uma relação direta entre o pH do solo e sua capacidade de fixar Zn, o que freqüentemente torna difícil a apreciação dos efeitos diretos desempenhados no processo pelos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ .

Nos solos que contêm carbonatos de Ca ou Mg, ou ainda de Ca e Mg, pode se dar uma fixação muito forte do Zn na superfície desses compostos (SEATZ & JURINAK, 1957; TISDALE & NELSON, 1966, p. 341).

KHAN (1969), WOLTZ & TOTH (1953), BROWN & JURINAK (1964), SEATZ *et alii* (1959) e IGUE & GALLO (1960) constataram em seus experimentos, que a calagem acarretava redução na absorção de Zn. LOTT (1939) expressou a opinião de que a toxidez em aveia devida ao excesso de Zn no solo poderia ser evitada por meio de calagem.

Em terrenos ácidos o efeito direto do Ca sobre a retenção do Zn parece duvidoso. Alguns experimentos levaram mesmo a se concluir que ele estimula a absorção do micronutriente em referência (STEWART & LEONARD, 1963).

O Mg tem efeito direto sobre a fixação de Zn, segundo vários autores. A teoria de ELGABALY (1950) de que o Zn pode penetrar a camada octaédrica das argilas silicatadas ou se unir fortemente à superfície dos cristais de argila nas posições ocupadas por íons  $Mg^{2+}$  é interessante.

### **Influência da capacidade de troca de cátions (CTC) e do índice de saturação em bases (I)**

A literatura existente sobre as relações fixação de Zn x CTC e fixação de Zn x I deve ser reduzida. Na realidade, entre os trabalhos consultados, apenas uma publicação foi encontrada a respeito da primeira relação mencionada e nenhuma a respeito da segunda. No primeiro caso, trata-se da pesquisa de SHAPLESS *et alii* (1969) que acharam ser a CTC, juntamente com o pH, os principais responsáveis pela magnitude da retenção do Zn nos solos de terra árida com que trabalharam.

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

Foram utilizadas 30 amostras de solos, sendo 20 do estado de São Paulo, 4 do estado de Goiás e 6 do estado

de Mato Grosso. Os teores de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  trocáveis, as capacidades de troca de cátions e os índices de saturação em bases dos mesmos se encontram na Tabela 1.

Porções de 10 g de T.F.S.A. foram transferidas para frascos de Erlenmeyer de 250 ml, adicionando-se, a seguir, 4 ml de uma solução contendo, nesse volume, 100  $\mu\text{g}$  de Zn inerte sob a forma de sulfato e 0,70  $\mu\text{c}$  de  $^{65}\text{Zn}$  sob a forma de cloreto.

Os frascos foram cobertos com papel de filtro e deixados em repouso durante 20 dias, sob as condições normais de laboratório. Após esse período, procedeu-se à extração do Zn utilizando-se 20 ml de uma solução 0,01 M em EDTA e 1 M em  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  ajustada a pH 8,6, de acordo com a técnica empregada por TRIERWELLER & LINDSAY (1969).

Alíquotas de 5 ml dos extratos foram transferidas para tubos de ensaio a fim de se proceder à determinação das atividades do  $^{65}\text{Zn}$  nelas contido, em contador por cintilação sólida. Na mesma ocasião determinou-se a atividade do  $^{65}\text{Zn}$  contido em 5 ml da solução original e que serviu como padrão.

A partir das contagens efetuadas sobre o padrão e extratos foram calculadas as quantidades de Zn extraídas. As diferenças entre as quantidades aplicadas e as extraídas foram consideradas fixadas, de acordo com o conceito apresentado por KARDOS (1955).

Foram feitos estudos de correlação e calculadas as equações de regressão linear entre as quantidades de Zn fixadas e os teores de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  trocáveis, CTC e índices de saturação, de acordo com PIMENTEL GOMES (1970, p. 295-313).

As análises químicas do solo foram efetuadas segundo CATANI et alii (1955).

Tabela 1. Teores de  $\text{Ca}^{2+}$  e de  $\text{Mg}^{2+}$  trocáveis, capacidade de troca de cátions e índices de saturação em bases das terras.

Solo	e.mg trocável/100 g de T.F.S.A.			I
	Ca	Mg	CTC	
1	0,32	0,40	4,47	18,36
2	2,40	0,80	4,79	69,94
3	2,00	0,34	3,94	55,56
4	0,16	0,08	8,15	3,80
5	0,96	0,34	5,22	35,63
6	0,54	0,06	4,61	20,17
7	0,26	0,06	5,32	7,07
8	0,19	0,16	4,51	6,70
9	0,24	0,12	3,82	12,04
10	0,32	0,12	4,79	10,15
11	2,00	0,88	10,03	32,20
12	6,18	1,17	13,47	56,05
13	3,20	0,78	12,30	34,96
14	7,84	0,54	18,35	47,68
15	4,00	1,36	12,59	44,08
16	6,32	0,58	13,73	50,47
17	2,56	1,28	9,21	45,45
18	3,20	0,80	12,12	35,31
19	0,80	0,72	14,12	12,18
20	4,64	0,45	8,00	73,00
21	2,64	2,00	7,95	59,75
22	4,00	0,80	7,39	69,69
23	7,20	4,00	15,98	74,97
24	2,00	0,72	6,30	49,21
25	3,63	1,07	7,00	71,43
26	12,80	2,20	20,27	76,32
27	3,09	0,35	9,53	41,24
28	4,40	0,99	11,17	50,58
29	2,50	0,70	6,44	51,06
30	0,69	0,62	7,91	19,09

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As quantidades de Zn fixadas por 10 g de cada uma das terras utilizadas no ensaio estão contidas na Tabela 2.

Tabela 2. Quantidades de Zn fixadas pelas terras.

Solo	Quantidade de Zn fixadas, $\mu\text{g}/10 \text{ g T.F.S.A.}$
1	11,62
2	9,47
3	12,43
4	6,98
5	17,43
6	16,69
7	10,76
8	12,84
9	14,43
10	9,06
11	18,15
12	30,86
13	27,05
14	36,62
15	20,89
16	30,30
17	15,95
18	20,23
19	14,81
20	24,09
21	22,21
22	26,19
23	37,29
24	11,19
25	18,14
26	30,80
27	18,51
28	24,09
29	7,72
30	12,43

Estudando-se as relações entre os teores de  $\text{Ca}^{2+}$  e de  $\text{Mg}^{2+}$  trocáveis e as quantidades de Zn fixadas pelas terras correspondentes (Tabelas 1 e 2) foram encontrados os seguintes coeficientes de correlação e equações de regressão linear (Tabela 3).

Tabela 3. Coeficientes de correlação e equações de regressão linear entre  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  trocáveis e quantidades de Zn fixadas.

Relação	Coefficiente de correlação	Equação de regressão linear
Fixação x $\text{Ca}^{2+}$ trocável	0,82**	$y = 11,64 + 2,42x$
Fixação x $\text{Mg}^{2+}$ trocável	0,57**	$y = 13,90 + 6,08x$

Examinando-se os dados da Tabela 3 pode-se notar que houve uma correlação estreita entre os teores de  $\text{Ca}^{2+}$  trocável das terras e as quantidades de Zn fixadas por elas. Entretanto, embora a observação deva ser feita, tal correlação não permite afirmar que o elemento Ca, em si, tenha exercido função direta importante na retenção do Zn pelas terras. É possível que o seu efeito tenha sido de natureza indireta ao afetar o pH das mesmas. Nas terras utilizadas neste experimento constatou-se uma correlação significativa ao nível de 1% ( $r = 0,67^{**}$ ) entre os valores pH e os teores de  $\text{Ca}^{2+}$  trocável.

Deve-se mencionar que alguns experimentos não indicaram nenhum efeito do Ca favorecendo a fixação do Zn. Ao contrário, STEWART & LEONARD (1963) observaram que o emprego do cloreto de cálcio estimulava a absorção de Zn aplicado sob a forma de sulfato, a plantas cítricas.

WEAR (1956) tratou porções de terra com diferentes doses de  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{CaSO}_4$ , plantando sorgo em segui

da. Os dois primeiros sais elevaram o pH da terra, reduzindo a absorção de Zn pelas plantas. O último, contudo, causou um abaixamento do pH e maior absorção de Zn, embora o teor de Ca das plantas também aumentasse. Esses resultados levaram o autor a concluir que o pH era importante na absorção de Zn e não o cálcio.

Parece certo que o Ca exerce função importante na fixação do Zn em solos que contêm  $\text{CaCO}_3$  devido ao fato do Zn ser fortemente absorvido à superfície das partículas daquele carbonato (SEATZ & JURINAK, 1957). Também em valores elevados de pH o íon  $\text{Ca}^{2+}$  contribui para a fixação do Zn formando com ele zincoato de cálcio, insolúvel (MALAVOLTA, 1967, p. 205; JURINAK & THORNE, 1955). Contudo, no presente ensaio, o Ca não deve ter exercido nenhuma dessas funções, pois os pHs das terras utilizadas variaram entre 4,3 a 6,5.

Com relação ao efeito dos teores de Mg, sobre as quantidades de Zn fixadas, a Tabela 3 mostra que houve íntima relação entre essas variáveis.

Contudo, a tal respeito, poucas informações foram encontradas na literatura consultada. É possível que, como foi sugerido em relação ao Ca, o efeito do Mg esteja ligado ao efeito do pH, de vez que este elemento exerce forte influência sobre a reação do solo. No que toca às terras deste ensaio encontrou-se um coeficiente de correlação  $r = 0,47^{**}$ , significativo a 1%, entre os pHs e os teores de  $\text{Mg}^{2+}$  trocável.

Entretanto, deve-se, também, considerar a possibilidade de uma interferência direta do Mg sobre as quantidades de Zn fixadas, de acordo com os processos aventados por ELGABALY (1950) e expostos na Revisão de Literatura.

É conhecido o fato de que o Zn se adere firmemente às superfícies de partículas de carbonato de Ca ou de Mg ou, ainda, de Ca e Mg (SEATZ & JURINAK, 1957; TISDALE & NELSON, 1966, p. 341), sendo este um mecanismo importante de fixação daquele metal em terrenos calcários.

Mas, dentro da faixa de pH coberta por este trabalho parece lícito rejeitar-se a hipótese da ocorrência de tal fenômeno, a menos que se suponha, o que é pouco provável, a existência de partículas de corretivos calcários nas terras utilizadas ou mesmo em algumas delas.

A Tabela 4 contém os coeficientes de correlação e as equações de regressão linear encontradas que ligam as quantidades de Zn fixadas e os valores correspondentes de CTC e I.

Tabela 4. Coeficientes de correlação e equações de regressão linear entre as quantidades de Zn fixadas e CTC e I, respectivamente.

Relação	Coeficiente de correlação	Equação de regressão linear
Fixação x CTC	0,78**	$y = 3,91 + 1,66x$
Fixação x I	0,56**	$y = 10,52 + 0,21x$

Pelos dados expostos na Tabela 4, verifica-se existir uma correlação estreita entre a capacidade de fixação de Zn das terras e a CTC das mesmas. Uma hipótese que pode ser formulada para explicar esse fenômeno é a de que o Zn tenha sido retido nos lugares de cátions metálicos como Ca, Mg, etc. (sobretudo o segundo, como já foi referido) uma vez ser ele mais fortemente retido pelo solo que estes íons (NELSON & MELSTED, 1955).

Como nos solos estudados, entre os íons metálicos, o  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  são os que concorrem com maiores quantidades para o preenchimento da CTC, foram calculados os coeficientes da correlação entre CTC e  $Ca^{2+}$  e CTC e  $Mg^{2+}$ . Os valores encontrados foram, respectivamente, 0,82\*\* e 0,56\*\*, ambos significativos a 1%, o que, de certa forma corrobora a hipótese formulada. Deve-se citar que SHARP

LESS et alii (1969) constataram ser a CTC uma das principais responsáveis pela maior ou menor quantidade de Zn fixada por alguns solos de zona árida.

Com o mesmo raciocínio também se pode entender a significância da correlação entre as quantidades de Zn fixadas e os índices de saturação em bases. Os coeficientes das correlações entre I e  $\text{Ca}^{2+}$  e I e  $\text{Mg}^{2+}$  foram respectivamente, 0,72\*\* e 0,61\*\*, significativos a 1%. Entretanto, o pH das terras pode ter interferido na correlação fixação de Zn e I, pois a correlação entre I e pH foi significativa ao nível de 1%.

#### RESUMO E CONCLUSÕES

Foram estudados os efeitos dos teores de  $\text{Ca}^{2+}$  e de  $\text{Mg}^{2+}$  trocáveis, das capacidades de troca de cátions e do índice de saturação em bases de 30 amostras de terra sobre o poder de fixação de Zn das mesmas, usando-se o  $^{65}\text{Zn}$  como elemento traçador.

Foram encontradas correlações positivas e significativas ao nível de 1% entre as capacidades de fixação de Zn das terras e as variáveis acima mencionadas. Os resultados, contudo, em vista da literatura controvertida, não são conclusivos e os autores mantêm a opinião de que mais experimentos devem ser efetuados para esclarecer o assunto.

#### SUMMARY

It was studied the effects of the exchangeable  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ , the cation exchange capacities and the saturation index in basis over the zinc fixation by 30 soil samples, using the  $^{65}\text{Zn}$  as a tracer element.

It was found positive and significative correlation at 1% among the Zn fixation and the mentioned variables. The results, however, are not conclusives and the authors keep the opinion that more experiments must be done in order to elucidate the subject.

#### LITERATURA CITADA

- BROWN, A.L.; JURINAK, J.J., 1964. Effect of liming on the availability of zinc and copper. *Soil Sci.* **98**: 170-173.
- CATANI, R.A.; GALLO, J.R.; GARGANTINI, H., 1955. Amostragem do solo, métodos de análise, interpretação e indicações gerais para fins de fertilidade. Boletim nº 69. Instituto Agrônomo, Campinas.
- ELGABALY, M.M., 1950. Mechanisms of zinc fixation by colloidal and related minerals. *Soil Sci.* **69**: 167-174.
- IGUE, K.; GALLO, J.R., 1960. Zinc deficiency of corn in São Paulo. IBEC Research Institut, Bull. 20.
- JURINAK, J.J.; THORNE, D.W., 1955. Zinc solubility under alkaline conditions in a zinc, bentonite system. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **19**: 446-448.
- KARDOS, L.T., 1955. Chemistry of the soil. Editado por E. Bear. Reinhold Publishing Corporation, New York.
- KHAN, D.H., 1969. Response of sweet corn and rice to phosphorus, zinc and calcium carbonate on acid glenview soil of California. *Soil Sci.* **108**: 424-428.
- MALAVOLTA, G., 1967. Manual de Química Agrícola, Adubos e Adubações. Biblioteca Agrônomo Ceres. São Paulo, 606 p.

- NELSON, J.L.; MELSTED, S.W., 1955. The chemistry of zinc added to soil and clays. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.** 19: 349-443.
- PIMENTEL GOMES, F., 1970. Curso de Estatística Experimental. 4ª ed. E.S.A. "Luiz de Queiroz", Piracicaba.
- SEATZ, L.F.; JURINAK, J.J., 1957. Zinc and soil fertility. Soil, the 1957 yearbook of Agriculture. pp. 115-121.
- SEATZ, L.F.; STERGES, A.J.; KRAMER, J.C., 1959. Crops response to zinc fertilization as influenced by lime and phosphorus applications. **Agr. J.** 51: 457-459.
- SHARPLESS, R.G.; WALLIHAN, E.F.; PETERSON, F.F., 1969. Retention of zinc by some arid zone soil materials treated with zinc sulfate. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.** 33: 901-904.
- SILVEIRA, R.I.; BRASIL SOBRINHO, M.O.C.; MELLO, F.A.F.; ARZOLLA, S.; SARRUGE, J.R., 1975a. Influência das frações granulométricas sobre a fixação de Zn pelo solo. Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz", Piracicaba.
- SILVEIRA, R.I.; MELLO, F.A.F.; BRASIL SOBRINHO, M.O.C.; ARZOLLA, S.; SARRUGE, J.R., 1975b. Influência do pH e dos teores de fosfato solúvel e matéria orgânica sobre a fixação de Zn pelo solo. Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz", Piracicaba.
- STEWART, I.; LEONARD, C.D., 1963. Effect of various salts on the availability of zinc and manganese to citrus. **Soil Sci.** 95: 149-154.
- TISDALE, S.L.; NELSON, W.L., 1966. Soil fertility and fertilizers. 2ª ed., The MacMillan Co., New York, Collier, MacMillan Ltd., London, 694 p.
- TRIERWELLER, J.F.; LINDSAY, W.L., 1969. EDTA, ammonium carbonate soil test for zinc. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.** 33: 49-53.

WOLTZ, S.; TOTH, S.J.; BEAR, F.E., 1953. Zinc status of New Jersey soils. **Soil Sci.** 76: 115-122.