

O EMPREGO DAS SOLUÇÕES DE HCl 0,1 N DE EDTA -
(NH₄)₂CO₃ E DA DITIZONA - ACETATO DE AMÔNIO
NA EXTRAÇÃO DE ZINCO EM SOLOS DE PIRACICABA

Valter de Alencar Benevides Filho*
Moacyr de O. C. Brasil Sobrø**
Nelly Rahme Neder***
Humberto de Campos****
Rubens L. C. Braga Jr.*****

RESUMO

Foram feitas determinações de zinco total, solúvel em HCl 0,1 N, solúvel em EDTA-(NH₄)₂CO₃ e solúvel em ditizona em 8 perfis de solos de 8 séries de solos do município de Piracicaba, Estado de São Paulo-Brasil.

-
- * IBGE
** Departamento de Solos, Geologia e Fertilizantes da ESALQ/USP
*** Departamento de Tecnologia Rural ESALQ/USP
**** Departamento de Matemática e Estatística ESALQ/USP.
*****EMBRASCA - Estado de Santa Catarina - Brasil.

Para determinação do zinco total, solúvel em HCl 0,1 N, solúvel em EDTA- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ e solúvel em ditizona, usou-se o método de TRIERWEILER e LINDSAY (1968) e para a ditizona $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ o método de SHAW e DEAN (1952).

Foram estudadas as correlações entre as soluções extratoras de zinco e o zinco total, e o confronto entre os extratores químicos.

A solução extratora de HCl 0,1 N extraiu maior quantidade de zinco do que as soluções do EDTA-carbonato de amônio e de ditizona acetato de amônio. Esta, por sua vez, na maior parte dos casos, não diferiu da solução do EDTA-carbonato de amônio.

Estudo de correlações entre as soluções extratoras e o zinco total mostrou que apenas o HCl 0,1 N apresentou tal correlação.

As principais conclusões foram as seguintes:

- 1- Os teores de zinco total para os perfis de solos situam-se entre 23 e 128 ppm de Zn.
- 2- As séries Bairrinho, Luiz de Queiroz e Guamium foram as mais altas em Zn total (46 a 128 ppm).
- 3- As séries Paredão Vermelho, Quebra Dente, Monte Olimpo e Lageadinho foram as mais baixas em zinco total (23 a 55 ppm de Zn).
- 4- O HCl 0,1 N extraiu mais zinco do

que as soluções de EDTA-(NH₄)₂CO₃ e da ditizona e acetato de amônio. Entre estas duas soluções não houve diferença nos teores.

- 5- Os solos Luiz de Queiroz, Lageadinho e Bairrinho, foram os altos em zinco solúvel, pelas soluções extratoras.

INTRODUÇÃO

O zinco é entre os micronutrientes da planta, aquele que mais tem mostrado deficiência nos solos do Estado de São Paulo e de outras regiões do Brasil. É evidente que a exigência a zinco na parte das culturas varia muito, mostrando-se certas plantas mais sensíveis do que outras à falta do referido elemento. Assim, culturas de grande expansão, tais como, do cafeeiro, das plantas cítricas, do arroz, do milho e das hortaliças são mais exigentes à zinco, enquanto a da cana de açúcar raramente se mostra carente ao mesmo. Com o presente trabalho pretendeu-se dar continuidade a algumas pesquisas já iniciadas pelos autores (BRASIL SOBR^o, 1973; BRASIL SOBR^o et alii, 1979a; BRASIL SOBR^o et alii, 1979b; BRASIL SOBR^o et alii 1980; BENEVIDES, 1982) visando investigar os teores de zinco e a sua disponibilidade nas séries de solos do município de Piracicaba através do emprego de diferentes extratores químicos em relação ao zinco total do solo.

São relativamente poucos os trabalhos brasileiros sobre a ocorrência de zinco no solo, devendo-se destacar, além dos citados os de JACINTHO et alii (1971) VALADARES (1972), SANTANA (1971), LOPES (1983), HOROWITZ & DANTAS (1974), LOPES (1983). Também há diferenças quanto aos extratores usados pelos autores.

A avaliação e a distribuição dos teores de zinco tratado e do disponível às plantas nas séries de solos em relação ao comportamento de três soluções extratoras e suas correlações com o zinco total são as finalidades do presente trabalho.

REVISÃO DE LITERATURA

A literatura sobre o zinco, apesar de muito vasta, apresenta muitos pontos controvertidos, ligados à forma, ocorrência, distribuição no perfil e aos fatores ligados à sua disponibilidade no solo.

Zinco total

O zinco total do solo tem sido encontrado por numerosos autores desde 10 a milhares de ppm. Há solos turfosos com teores de 6.000 a 23.000 ppm e solos calcários com 200 ppm, mas de um modo geral, os teores variam de menos de 10 a 358 ppm. (SWAINE, 1955; HERVIEU & NA LOVIC, 1965; VIETS & BOAWN, 1965; VALADARES, 1972 e BRASIL SOBRINHO, 1973, para solos do Estado de São Paulo).

Os teores de zinco total no solo se acham ligados ao material de origem, teor de matéria orgânica, textura do solo e pH. Sendo assim, esses mesmos fatores podem afetar a sua distribuição no perfil. Horizontes ricos em matéria orgânica eram mais altos que os demais existindo, porém, um decrescimo do teor de zinco total com a profundidade (VINOGRADOV, 1959; HATIM & SEDBERRY JR., 1976) outros discordam que haja maior acúmulo de Zn total na superfície (KANEHIRO & SHERMAN, 1967).

Zn solúvel em HCl 0,1 N

O HCl 0,1 N é uma solução extratora que vem sendo

usada de longa data na extração do zinco (WEAR & SOMMER, 1947). É apontado segundo diversos autores, como o extrator mais adequado para se avaliar o zinco disponível (BOAWN et alii, 1957; COFFMAN & MILLER, 1973; EVANS et alii, 1974; JUANG & KAO, 1973).

Os valores encontrados de zinco extraído com HCl 0,1 N se acham entre 0,5 a 10 ppm de Zn, de um modo geral. No Estado de São Paulo, VALADARES, 1972 encontrou teores inferiores a 9,5 ppm, e JACINTHO (1971) entre 1,7 a 5,5 ppm.

SANTANA (1971), na Bahia, encontrou 44,8 ppm com o HCl 0,1 N.

Zinco solúvel em $\text{EDTA}-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

A solução do $\text{EDTA}-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ da mesma forma que outras soluções com propriedades complexantes, é de uso bem mais recente que os outros extratores.

Segundo TRIERWEILER & LINDSAY (1969), o método do $\text{EDTA}-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ supera o processo do HCl 0,1 N e é na avaliação do zinco disponível mais conveniente do que o uso da ditizona.

Zinco solúvel em ditynia a 1%

O processo de extração do Zn solúvel pela ditizona é empregado em muitos laboratórios por que é útil para diagnosticar deficiências de zinco e para servir de base de comparação para avaliação da eficiência de outros níveis, SHAW e DEAN (1952).

BRASIL SOBRINHO et alii (1979b) em várias séries de solos de Piracicaba, encontraram valores de zinco solúvel em ditizona na faixa de 0,20 a 2,50 ppm de zinco.

Os teores de zinco encontrados pelo método de di

tizona-acetato de amônio são bem mais baixos do que aqueles do HCl 0,1 N e se acham mais próximos dos do EDTA-(NH₄)₂CO₃. De um modo geral os teores se encontram entre 0,20 a 10 ppm, obtidos por diversos autores em diferentes regiões.

MATERIAL E MÉTODOS

Solos

Foram usadas 32 amostras representando 8 séries de solos colhidas dos horizontes e subhorizontes dos perfis das séries de solos que fazem parte da Carta de Solos do Município de Piracicaba, mapeados a nível de Série por RANZANI et alii (1966).

As propriedades físicas e químicas dos solos, bem como as características morfológicas dos perfis das séries foram descritas por RANZANI et alii (1966).

As características químicas e físicas das amostras estudadas se encontram nas Tabelas 1 e 2. Para a execução das análises químicas empregou-se os métodos descritos por MELLO et alii (1965). As análises granulométricas foram feitas segundo KEMPER et alii (1965). O fósforo foi determinado no extrato de H₂SO₄ 0,05 N.

As séries estudadas foram as seguintes:

- 1- Itacema
- 2- Bairrinho
- 3- Paredão Vermelho
- 4- Quebra-Dente
- 5- Luiz de Queiroz
- 6- Monte Olimpo
- 7- Guamium
- 8- Lageadinho.

Coleta e preparo das amostras de solo

De cada perfil foram colhidas amostras de todos os horizontes com o auxílio de uma espátula de madeira. Depois de secas ao ar, foram passadas em peneira de 2 mm de abertura, sendo armazenadas em sacos de polietileno para as análises físicas e químicas.

Determinação química do zinco

Zinco total

O método de determinação do zinco total usado foi o citado por PRINCE (1964) e modificado por TRIERWEILER e LINDSAY (1969).

No processo, 2 gramas de terra foram digeridas por uma mistura de 10 ml de HNO_3 , 5 ml de HClO_4 , 3 gotas de H_2SO_4 e 10 ml de HF num beaker de teflon. Após a digestão da amostra mineralizada, 10 ml de HCl 1:1 foram usados para lavar o beaker e dissolver os sais. Depois de uma hora de repouso, a amostra digerida foi passada para um frasco volumétrico de 100 ml, e completado o volume com água deionizada.

O zinco foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica, através do espectrofotômetro de absorção atômica PERKIN ELMER, modelo 303, no comprimento de onda (nm) 213,9.

Zinco solúvel no HCl 0,1 N

O método para determinar o zinco solúvel em HCl 0,1 N foi o proposto por WEAR e SOMMER (1947) e usado por TRIERWEILER e LINDSAY (1969) com ligeiras modificações, quanto ao tempo de agitação. No processo usado tratou-se 2 gramas de terra com 50 ml de solução HCl 0,1 N. Após o repouso durante uma noite, a suspensão foi agitada por trinta minutos e filtrada.

Tabela 1 - Características químicas das séries de solos utilizados na análise de zinco

M ^o	Amostra	Série de solo	Horizonte (cm)	pH	Carbono Orgânico	Matéria Orgânica	e.mg/100 ml T.F.S.A.				M ^o	
							P _{0,5} Solúvel em H ₂ SO ₄ 0,05 N	K ⁺ trocável	Ca ⁺⁺ trocável	Mg ⁺⁺ trocável		Al ³⁺ trocável
01	Itacema	Ap (0-20)		5,2	2,16	3,72	0,03	0,12	6,50	1,20	0,24	7,68
02	Itacema	B ₂₁ (20-50)		5,3	1,02	1,75	0,02	0,02	3,50	0,80	0,16	4,30
03	Itacema	B ₂₂ (50-70)		5,6	1,08	1,86	0,02	0,01	2,84	0,50	0,24	3,34
04	Itacema	B ₂₃ (70-90)		5,2	0,93	1,60	0,01	0,01	1,36	0,32	0,56	1,88
05	Bairroinho	Ap (0-25)		5,6	0,96	0,65	0,03	0,15	7,00	1,44	0,12	8,44
06	Bairroinho	A ₃ (25-55)		6,1	0,90	1,55	0,01	0,11	8,00	1,68	0,16	9,68
07	Bairroinho	B ₁₂ ⁺ (55-85)		6,2	0,66	1,14	0,03	0,10	12,00	2,88	0,12	14,88
08	Bairroinho	B ₁₂₂ ⁺ (85-110)		6,2	0,45	0,78	0,03	0,11	11,40	2,96	0,08	14,36
09	Bairroinho	B ₃ (110-140)		6,3	0,30	0,52	0,03	0,10	9,76	2,80	0,12	12,56
10	Paredão Vermelho	A ₁₁ (0-20)		6,1	0,21	0,36	0,02	0,02	0,13	0,05	0,32	0,47
11	Paredão Vermelho	A ₁₂ (20-50)		5,9	0,24	0,41	0,02	0,01	0,32	0,08	0,24	0,40
12	Paredão Vermelho	C ₁ (50-100)		5,9	0,18	0,31	0,03	0,01	0,16	0,15	0,24	0,39
13	Paredão Vermelho	C ₂ (100-150)		5,8	0,06	0,10	0,03	0,01	0,16	0,08	0,20	0,28
14	Quebra-Dente	Ap (0-20)		5,5	0,18	0,31	0,04	0,04	0,45	0,20	0,24	0,44
15	Quebra-Dente	A ₂ (20-65)		5,5	0,50	0,26	0,01	0,02	0,16	0,08	0,16	0,24
16	Quebra-Dente	B ₁ (65-85)		4,9	0,03	0,05	0,01	0,03	1,12	0,32	1,68	2,12
17	Quebra-Dente	B ₂₁ (85-105)		4,9	0,15	0,26	0,01	0,03	0,64	0,16	2,00	2,16
18	Quebra-Dente	B ₁₂₂ ⁺ (105-125)		4,7	0,06	0,10	0,01	0,03	0,32	0,24	2,24	2,56
19	Quebra-Dente	B ₃ (125-165)		4,7	0,06	0,10	0,01	0,04	4,48	1,44	0,12	5,92
20	Luiz de Queiroz	A ₂ (0-20)		5,4	1,44	2,48	0,04	0,15	4,08	1,44	0,08	5,52
21	Luiz de Queiroz	A ₂ (20-30)		5,6	0,99	1,71	0,02	0,04	3,12	1,12	0,08	4,24
22	Luiz de Queiroz	B ₁₂₂ ⁺ (40-60)		5,7	0,84	1,45	0,02	0,04	2,96	0,48	0,08	3,44
23	Luiz de Queiroz	B ₂₂ (60-120)		5,8	0,45	0,50	0,03	0,04	2,32	0,64	0,16	2,96
24	Luiz de Queiroz	B ₂₃ (120-180)		5,7	0,82	1,50	0,05	0,11	2,32	0,96	0,15	3,28
25	Monte Olimpo	Ap (0-25)		5,1	0,33	0,57	0,02	0,04	1,44	0,64	0,72	2,16
26	Monte Olimpo	A ₃ (8) (25-45)		5,1	0,33	0,57	0,02	0,02	1,50	0,32	1,84	2,36
27	Monte Olimpo	B ₅₂₁ (45-65)		4,8	0,33	0,57	0,01	0,02	0,64	0,32	2,64	3,28
28	Monte Olimpo	B ₅₂₂ (65-105)		4,6	0,24	0,41	0,01	0,02	0,64	0,32	2,56	3,20
29	Guatium	Ap (0-20)		4,6	1,96	3,29	0,01	0,09	0,08	0,16	2,24	4,48
30	Guatium	B ₂₁ (20-40)		4,3	1,32	2,27	0,01	0,04	0,08	0,16	1,40	2,76
31	Guatium	B ₂₂ (40-60)		4,5	0,84	1,45	0,01	0,02	0,05	0,05	1,12	1,60
32	Guatium	B ₂₃ (60-80)		4,6	0,84	1,45	0,01	0,02	0,05	0,05	1,12	1,60
33	Lauralândia	A ₁₁ (0-20)		5,1	1,05	1,86	0,03	0,11	3,20	0,72	0,56	4,48

Tabeta 2 - Resultados da análise granulométrica das séries de Solos (Método da pipeta de Robinson, Calgon)

Identificação	Espessura (cm)	Esqueleto (mm)		FRAÇÕES (mm) (t)					Limo (0,05-0,002)	Argila (0,002)	
		2-20	20-60	Areia muito grosse (1-0,5)	Areia média (0,5-0,25)	Areia fina (0,25-0,10)	Areia muito fina (0,10-0,05)				
Bairrinha											
1	0 - 25	27,6	0,4	1,3	5,0	13,9	7,0	43,8	28,6		
2	25 - 55	25,6	0,6	1,2	4,4	12,5	6,9	41,3	33,1		
3	55 - 85	16,2	0,3	0,5	2,7	8,3	4,4	22,0	61,8		
4	85 - 110	15,6	0,3	0,6	2,7	7,7	4,3	23,6	60,8		
5	110 - 140	14,1	0,3	0,6	2,4	6,8	4,0	27,5	58,4		
Iracema											
6	0 - 20	21,3	0,2	1,2	3,9	9,9	6,1	34,9	43,0		
7	20 - 50	16,9	-	0,6	2,8	8,1	5,3	25,5	57,6		
8	50 - 70	19,7	0,1	0,5	2,9	10,1	6,2	20,1	60,2		
9	70 - 90	21,6	0,1	0,7	3,5	11,0	6,3	24,3	54,1		
Monte Olimpo											
10	0 - 25	42,2	0,5	2,0	9,2	20,7	9,8	29,6	28,2		
11	25 - 45	36,9	0,2	1,3	7,5	18,9	9,0	23,7	39,4		
12	45 - 65	24,5	0,1	0,9	4,4	12,3	6,8	17,4	58,1		
13	65 - 105	32,0	0,2	1,2	6,2	16,3	8,1	17,2	50,8		
Luz de Quilmas											
14	0 - 20	36,6	0,1	1,1	6,6	21,0	7,8	27,1	36,3		
15	20 - 40	32,7	0,2	0,9	6,2	17,7	7,7	24,1	43,2		
16	40 - 60	25,9	0,1	0,9	4,6	13,8	6,5	20,2	53,9		
17	60 - 120	25,8	0,2	0,9	4,4	13,0	6,5	17,0	57,2		
Guaniam											
18	0 - 20	16,9	0,1	0,6	4,3	7,9	4,0	18,3	64,8		
19	20 - 40	14,7	0,1	0,5	2,9	6,9	4,3	13,9	71,4		
20	40 - 60	13,9	0,1	0,6	2,7	6,3	4,2	14,2	71,4		
21	60 - 80	13,9	0,1	0,5	2,6	6,7	4,0	14,8	71,3		
Penedo Vermelho											
22	0 - 20	95,8	0,2	2,3	58,0	39,4	4,9	3,4	1,8		
23	20 - 50	92,7	0,2	1,8	71,9	14,5	4,5	4,5	1,8		
24	50 - 100	11,8	0,1	0,4	2,4	16,2	4,7	17,9	18,3		
25	100 - 150	70,4	-	0,5	15,5	65,1	9,3	12,9	16,7		
Quebra-Bente											
26	0 - 20	83,2	-	0,5	14,8	55,1	12,8	16,2	0,6		
27	20 - 55	83,5	0,1	0,8	16,6	34,5	11,5	14,9	1,4		
28	55 - 85	92,0	0,3	2,5	31,5	47,8	7,5	31,2	20,8		
29	85 - 135	33,3	0,9	3,6	14,0	44,0	2,9	44,9	16,5		
30	135 - 165	67,4	0,1	0,8	14,8	62,3	10,5	14,3	18,3		
31	165 - 185	67,4	0,1	0,5	11,8	62,3	10,5	14,3	18,3		
Legadoinho											
32	0 - 25	67,7	0,1	0,5	12,5	44,7	9,9	14,6	17,7		

No extrato foi feita a determinação do zinco pelo mesmo processo espectrofotométrico descrito no ítem anterior.

Zinco solúvel na solução de $\text{EDTA}-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

O zinco solúvel em $\text{EDTA}-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1 M foi determinado pelo processo de TRIERWEILER e LINDSAY (1969). O método consiste no ataque de 10 gramas de terra por 20 ml de uma solução extratora preparada de EDTA 0,01 M (ácido etileno diamino tetracético) + $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1 M a pH 8,6. Os padrões de zinco continham as mesmas concentrações de $\text{EDTA}-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ da solução extratora.

No extrato procedeu-se a determinação do zinco pelos mesmos processos dos ítems anteriores.

Zinco solúvel na solução de ditizona-acetato de amônio

O zinco solúvel na solução de ditizona-acetato de amônio foi determinado pelo processo semelhante ao usado por SHAW & DEAN (1952) com um período de agitação de duas horas. Duas e meia gramas de terra, foram agitadas por duas horas, com uma mistura de 25 ml de tetracloreto de carbono contendo 0,01 % de ditizona e 25 ml de acetato de amônio 1 M a pH 7,0. A fase aquosa foi, em seguida, retirada por sucção e descartada. Uma alíquota de 25 ml da fase orgânica, contendo zinco, foi agitada com 5 ml de HCl 0,1 N a fim de transferir o zinco para a fase aquosa. Os padrões foram preparados e extraídos da mesma maneira.

Na determinação do zinco foi usado o mesmo processo descrito nos ítems anteriores.

Análise Estatística

Os resultados dos métodos de extração de zinco,

em número de três, foram analisados estatisticamente e testados entre si, usando-se os horizontes dos perfís como blocos, e como tratamentos, os contrastes ortogonais M1 (M2+M3), em relação a todas as séries de solos.

M1 = HCl 0,1 N

M2 = ditizona-acetato de amônio

M3 = EDTA-(NH₄)₂CO₃

Foram feitas, também, correlações simples entre as médias do zinco extraído por extratores químicos e o zinco total segundo PIMENTEL GOMES, 1973.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Distribuição do zinco no solo

Zinco total

Os dados analíticos de zinco total das séries de solos do Município de Piracicaba se encontram na Tabela 3, expressos em ppm (partes por milhão) do elemento ou, então, em mg/kg de T.F.S.E.

Examinando os dados da Tabela 3, pode-se observar que não há grandes diferenças nos teores de zinco total dos subhorizontes dos perfís dos solos estudados. Nota-se diferenças sensíveis entre as séries de solos mas não na distribuição do zinco nos seus horizontes e subhorizontes. Isto está de acordo com o observado por BRASIL SOBRINHO (1973) em relação às séries de solos do Município de Piracicaba. Salvo uma ou outra exceção, o teor de zinco total varia muito em relação aos horizontes do perfil entre os diferentes solos.

Os valores encontrados por BRASIL SOBRINHO (1966)

para o zinco total das Séries Luiz de Queiroz, Guamium e Paredão Vermelho foram bem mais elevados. Entretanto, esse autor determinou o zinco total após fusão alcalina das amostras, o que pode ter contribuído para a obtenção de valores mais altos.

Não houve a preocupação, no trabalho, de se classificar os teores segundo os seus valores absolutos em zinco mas, pelo menos, de se juntar em grupos, separando os mais elevados dos mais baixos, conservando as unidades do perfil.

Os solos mais argilosos apresentaram teores de zinco total mais altos do que os arenosos (Paredão Vermelho, Quebra-Dente e Lageadinho) (Tabelas 2 e 3).

Os dados de zinco total, devido às formas que normalmente o zinco ocorre no solo pode ser de importância para se avaliar o potencial do elemento no solo.

Pelo que foi relatado, pode-se inferir que o solo pode apresentar altos teores de zinco total e contribuir muito pouco para o fornecimento de zinco solúvel à planta e pode se dar o caso contrário, de baixo conteúdo de zinco total apresentar maiores teores de zinco solúvel.

Pode-se agrupar os solos segundo o zinco total encontrado nos perfis em: os mais supridos são as séries Iracema, Bairrinho e Luiz de Queiroz. As menos supridas as séries Paredão Vermelho, Quebra-Dente, Monte Olímpo e Lageadinho. Como intermediária situa-se a Série Guamium.

Zinco solúvel em HCl 0,1 N

Os valores do zinco extraído na solução extratora de HCl 0,1 N se encontram, expressos em ppm de Zn (mg/kg) T.F.S.E.) na Tabela 3.

O método usado foi o mesmo proposto por TRIERWEILER e LINDSAY (1969) em solos do Estado do Colorado, Estados Unidos, embora os teores de zinco solúvel em HCl 0,01 N encontrados (Tabela 3) tenham sido mais baixos do que os obtidos pelos autores, enquanto que JACINTHO *et alii* (1971) e VALADARES (1972) usando o mesmo ácido como extrator encontraram, em amostras superficiais de solos do Estado de São Paulo, teores, ainda, mais baixos.

Avaliando os dados da Tabela 3, observa-se em relação aos perfis, e aos valores de zinco solúvel em HCl 0,1 N um acúmulo do elemento nos horizontes na superfície (Ap ou A₁₁), principalmente nos solos arenosos (Paradão Vermelho e Quebra-Dente), (exceção para o Bairrinho). Os valores decrescem nos demais horizontes, às vezes mostrando variações e alternâncias; em alguns casos uniformidade (Bairrinho, Luiz de Queiroz e Monte Olimpo).

São numerosos os trabalhos encontrados na literatura mostrando a maior tendência de formas solúveis de zinco, como é o caso da extraída pelo HCl 0,1 N, se concentrarem mais na superfície do solo, devido à presença de maior quantidade de matéria orgânica que facilita direta e indiretamente a solubilização do elemento. Há um grande número de trabalhos mostrando correlações existentes entre o zinco solúvel e alguns fatores como a matéria orgânica, pH e textura do solo.

É interessante mencionar a relação entre o zinco solúvel e o zinco total. Essa relação expressa o potencial de liberação do zinco no solo. Realmente, o HCl 0,1 N se mostrou bastante eficiente nas extrações do zinco, mostrando relações HCl 0,1 N/Zn total altas em comparação com outros extratores (Tabela 3). Aliás, os próprios teores extraídos pelo HCl 0,1 N também foram mais altos. Esse extrator pode até superestimar o zinco extraído.

A relação zinco solúvel/zinco total foi muito maior no solo da Série Quebra-Dente (arenoso) (Tabela 2) do que nos outros solos, apesar do zinco total neste solo apresentar os valores mais baixos. Segue-se o Paredão Vermelho, também arenoso. Isso significa tratar-se de solos que liberam o zinco com mais facilidade do que os demais. O solo que libera com mais dificuldade é o da Série Guamium (0,07 a 0,11 ppm), que, por sinal, é o mais argiloso dos estudados e o segundo mais alto em matéria orgânica ao longo do perfil (Tabelas 1 e 2).

Entre as séries de solos houve também diferenças nos teores de zinco sendo as Séries Bairrinho (9,08 a 16,50 ppm), a Luiz de Queiroz (11,08 a 14,66 ppm), Iracema (7,75 a 16,08 ppm) e Lageadinho (16,16 ppm), as mais bem supridas de zinco. O solo Guamium apresentou os valores mais baixos, e os demais com valores intermediários.

Zinco solúvel em EDTA-(NH₄)₂CO₃

Resultados analíticos de zinco solúvel em EDTA-(NH₄)₂CO₃ das séries de solos do Município de Piracicaba se encontram na Tabela 3, expressos em ppm (partes por milhão) do elemento ou, então, em mg/kg de T.F.S.E.

Pode-se verificar, através dos valores constantes na Tabela 3, que os teores de zinco solúvel em EDTA-(NH₄)₂CO₃ das séries de solos não apresentaram diferenças sensíveis entre os seus horizontes superiores, exceção das Séries Monte Olimpo e Paredão Vermelho, que apresentaram teores mais baixos que as demais. Quanto à distribuição do Zn nos perfis as Séries Bairrinho e Luiz de Queiroz apresentaram teores mais elevados. As Séries Quebra-Dente e Monte Olimpo como intermediárias e a Paredão Vermelho (2,61 a 3,30 ppm) como a mais baixa.

Os teores encontrados pelo EDTA-(NH₄)₂CO₃ se mostram bem mais baixos do que os do HCl 0,1 N.

Os valores da relação zinco solúvel no EDTA- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ e zinco total expostos na Tabela 3 mostram comportamento semelhante ao discutido na parte do extrator HCl 0,1 N. As relações maiores foram aquelas representadas pelos horizontes de superfície dos solos, sendo os maiores os do Quebra-Dente, do Bairrinho, do Lageadinho e Luiz de Queiroz. As relações foram bem mais baixas nos Paredão Vermelho, Iracema, Guamium. Considerando todo o perfil, pode-se dizer para o EDTA- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ que as relações mostraram que os solos Quebra-Dente e Monte Olimpo foram os que apresentaram maior facilidade para liberar o zinco. (Tabela 3).

Os teores de zinco encontrados pelo EDTA- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ são bem mais baixos do que os do HCl 0,1 N, da mesma maneira que os da ditizona.

Zinco solúvel em ditizona-acetato de amônio

Os teores de zinco solúveis no extrato do acetato de amônio - ditizona se encontram, expressos em ppm (mg/kg), na Tabela 3.

Confrontando os dados constantes da Tabela 3, observa-se que os teores de zinco solúvel na solução de ditizona se apresentam mais uniformemente distribuídos nos horizontes das séries estudadas do que os outros extratores. Entretanto, houve casos onde o zinco mostrou acúmulo maior nos horizontes superficiais, principalmente no Ap.

A solução da ditizona-acetato de amônio não foi tão eficiente quanto ao HCl 0,1 N e o EDTA na separação das classes. Desta maneira pode-se dizer que as Séries Luiz de Queiroz e Lageadinho foram as mais altas em zinco e as demais com valores intermediários.

Numerosas citações bibliográficas sobre o zinco extraído pela ditizona mostram ser esse método mais se-

guro para diagnosticar deficiências de zinco nos solos e tem mostrado um alto grau de correlação entre o zinco nos solos e tem mostrado um alto grau de correlação entre o zinco extraído e a absorção do mesmo pelas plantas (BROWN e KRANTZ, 1961; BROWN et alii, 1962).

A Série Itacema mostrou relação zinco solúvel em ditizona/zinco total muito menor (0,02 a 0,03) do que os demais solos, embora os teores de zinco total tenham se apresentado mais altos. Este fato demonstra que o solo dessa série libera o zinco com mais dificuldade do que os demais, contrastando com as Séries Quebra-Dente (0,05 a 0,15 ppm) e Lageadinho (0,13 ppm), respectivamente.

Confronto entre os extratores químicos

No intuito de se comparar e definir melhor o comportamento das soluções extratoras HCl 0,1 N, EDTA⁻ (NH₄)₂CO₃ e da ditizona - mais acetato de amônio na extração de zinco nas séries de solos estudadas, fez-se a análise estatística dos dados encontrados na Tabela 5, referentes a cada solução extratora, e cuja análise de variância se encontra na Tabela 4. Na Tabela 5 as letras a, b e c colocadas ao lado das médias dão idéia das diferenças significativas. As diferenças são significativas quando as letras forem diferentes e isoladas.

Os dados de análises de variância se encontram na Tabela 4 para o teste de F e na Tabela 5 para o teste de Tukey a 5% e a 1%.

Comparando os métodos químicos, apresentados na Tabela 4, o HCl 0,1 N e os outros dois em conjunto, o HCl 0,1 N se mostrou um extrator mais eficiente, extraindo maiores teores de zinco do que as duas outras soluções nas oito séries de solos, com significância até de 1% nas Séries Quebra-Dente e Guamium.

Tabela 4 - Análise de variância da comparação dos métodos químicos de extração do zinco
(Quadrados médios e teste de F)

FONTE de Variação	GL	Q U A R A U S M E U I U S									
		Iracema	Paredão Vermelho	Luiz de Queiroz	Monte Olimpo	GL	Bairrinho	GL	Quebra-Dente	GL	Guamium
M_1 vs ($M_2 + M_3$)	1	139,25**	88,04**	126,59**	53,13**	1	193,65**	1	22,23*	1	10,77*
M_2 vs M_3	1	2,52	0,28	25,64**	4,34	1	21,37	1	13,76	1	9,42*
Tratamentos	2	70,89**	44,16**	76,12**	28,74**	2	107,51**	2	18,00*	2	10,07*
Blocos	3	6,48	3,88	2,07	2,77	4	2,73	5	2,23	3	0,22
Resíduo	6	5,02	3,17	1,38	1,36	8	4,81	10	3,44	6	1,29

Tabela 5 - Comparações entre os teores de zinco solúvel (ppm) em HCl 0,1 N, diti-
zona-acetato de amônio e EDTA - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

MÉTODOS	S E R I E S						
	Iracema	Bairrinho	Paredão Vermelho	Quebra-Dente	Luiz de Queiroz	Monte Olimpo	Guamium
M1 - HCl 0,1 N	11,44a	12,55a	8,79a	6,81a	12,75a	8,21a	6,13a
M2-Ditizo-na-acetato de amônio	3,65b	3,47b	3,23b	3,38b	4,07c	3,01b	3,04b
M3-EDTA	4,77b	6,39b	2,86b	5,52ab	7,65b	4,48b	5,21ab
S (\bar{M})	1,12	0,98	0,89	0,76	0,59	0,58	0,57
(Tukey)	-	-	-	-	-	-	-
d.m.s. 1%	7,09	5,52	5,63	3,99	3,72	3,67	3,61
d.m.s 5%	4,86	3,96	3,86	2,94	2,55	2,52	2,46

A solução de ditizona diferiu da solução de EDTA - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ pelo teste de F nas Séries Luiz de Queiroz e Guamium. Nas séries restantes as diferenças não foram significativas.

Pelo teste de Tukey (Tabela 5), os resultados se confirmaram para o HCl 0,1 N e entre os outros extratores houve apenas a exceção da Série Guamium, onde a diferença não chegou a ser significativa.

A comparação entre o HCl 0,1 N e a solução de EDTA- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, pelo teste de Tukey a 5%, mostrou que o HCl 0,1 N extraiu mais zinco do que o EDTA- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ nas Séries Iracema, Bairrinho, Paredão Vermelho, Luiz de Queiroz e Monte Olimpo. Nas Séries Guamium e Quebradente, as diferenças não chegaram a ser significativas.

Na bibliografia relativa a esses três extratores, BEZDICEK *et alii* (1973) usando várias soluções encontraram coeficientes de correlação de 0,303 para o HCl 0,1 N, de 0,503 para o EDTA- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ e 0,424 para a Ditizona-acetato de amônio.

Correlação entre o zinco extraído pelos extratores químicos e o zinco total

Aproveitando as médias obtidas para o confronto entre métodos químicos, considerando cada horizonte como bloco, foi feito um estudo de correlação entre cada um dos extratores e o zinco total. As médias acham-se na Tabela 4 e os dados das correlações se acham na Tabela 6.

Pelo teste de F a 1%, a correlação entre o zinco total e o zinco solúvel em HCl 0,1 N foi significativa, sendo os demais não significativos.

Os resultados mostram, assim, que o método de extração que mais se aproximou do teor de zinco total no

Tabela 6 - Correlações simples entre zinco extraído por extratores químicos e o teor de zinco total.

Correlações Simples	Zinco total	F(sign.)
Zinco solúvel pelo HCl 0,1 N	0,428	**
Zinco solúvel pelo ditizona- acetato de amônio	0,160	-
Zinco solúvel pelo EDTA-(NH ₄) ₂ CO ₃	0,224	-

solo foi o processo do HCl 0,1 N. Dessa maneira, a altos teores de zinco total correspondem teores mais elevados de HCl 0,1 N. O ácido clorídrico apresenta, como ácido forte que é, grande capacidade extratora de zinco no solo.

A equação de correlação encontrada foi a seguinte:

$$\bar{Y} = 28,798 + 3,736 X_1 \quad \text{onde:}$$

X_1 = zinco solúvel na solução de HCl 0,1 N em ppm

\bar{Y} = zinco total em ppm de zinco.

Os dados acima estão de acordo com os de TUCKER e KURTZ (1955) que encontraram correlação positiva significativa ao nível de 1%, com exceção para a solução do EDTA-(NH₄)₂CO₃. Enquanto que BROWN et alii (1971) não encontraram correlação positiva para o zinco total e ditizona-acetato de amônio, zinco total e zinco solúvel em HCl 0,1 N em vários solos da Califórnia, Estados Unidos.

Nota-se nos dados da Tabela 3 que as relações Zn sol/Zn total mostram o comportamento diferente das soluções extratoras em relação ao Zn total e em relação a testura do solo. As vezes a testura influe mais do que o teor do Zn no solo (Quebra-Dente e Paredão Vermelho).

Pelos dados expostos sente-se que é necessário se proceder a mais estudos sobre as soluções extratoras, devendo-se até mesmo acrescentar outras como o H_2SO_4 0,05 normal, que tem sido usada para extrair zinco e fósforo.

CONCLUSÕES

1. Os teores de zinco total encontrados para as séries de solos da região de Piracicaba situaram-se entre 23 e 128 ppm de zinco.
2. As Séries Bairrinho, Iracema, Luiz de Queiroz e Guamium apresentaram-se como as mais elevadas em zinco total, (46 a 128 ppm).
3. As Séries Paredão Vermelho, Quebra-Dente, Monte Olimpo e Lageadinho apresentam teores de zinco total entre 23 e 55 ppm.
4. A solução HCl 0,1 N extraiu mais zinco do que as soluções de EDTA- $(NH_4)_2CO_3$ e da ditizona-acetato de amônio. Entre estas duas não houve diferença na maior parte dos solos.
5. Os solos Luiz de Queiroz, Lageadinho e o Bairrinho foram os mais altos em zinco solúvel, pelas três soluções extratoras.

SUMMARY

THE USE OF THE MICROBIOLOGICAL TESTS IN THE
EXTRATION OF THE AVAILABLE ZINC OF THE SOILS
OF PIRACICABA MUNICIPALITY.

This paper relates results obtained in the determination of total and soluble Zinc. The HCl 0,1 N EDTA- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ and Dithizone-acetato de amônio methods were applied to soil samples from profiles representing 8 soil Series of Piracicaba Municipality, State of São Paulo - Brazil.

The determination of both total and soluble Zinc content was carried out by the TRIERWEILER & SINDSAY (1968) method, except the dithizone soluble Zinc that was determined by the SHAW & DEAN (1952) method.

The statistical analysis of the data showed a significant correlation between HCl soluble Zinc and total Zinc content.

The HCl 0,1 N solution's showed a larger capacity than the EDTA and Dithizone Method's to dissolve the available zinc.

The Luiz de Quairoz, Bairrinho and Guamium Soils were the highest in available zinc.

The Luiz de Queiroz, Bairrinho e Guamium Soils were the largest in Total Zinc.

LITERATURA CITADA

BENEVIDES FILHO, V.A., 1982. Zinco em solos do município de Piracicaba. Piracicaba dissertação de Mestra-

do (ESALQ).

BEZDICEK, D.F.; PIETZ, R.I.; MCGREGOR, J.M., 1973. Use of routine soil test predicting corn leaf zinc. St. Paul, Minnesota Agricultural Experiment Station.

BOAWN, L.C.; VIETS JR., F.G.; GRAWFORD, G.L., 1957. Plant utilization of zinc from various types of zinc compounds and fertilizer materials. In Soil Science, Baltimore, 83(3):219-227.

BRASIL SOBRINHO, M.O.C. do., 1973. Levantamento do teor de zinco em alguns solos do município de Piracicaba, Piracicaba. 96 p. (Tese do Concurso para Professor Catedrático - ESALQ).

BRASIL SOBRINHO, M.O.C. do.; FREIRE, O.; SILVEIRA, R.I.; 1979b. Zinco em alguns solos de Piracicaba: avaliação por testes químicos. In: Revista de Agricultura, Piracicaba, 54(4):253-261, dez.

BRASIL SOBRINHO, M.O.C.do.; FREIRE, O.; ABRAHÃO, I.O.; MARCONI, A., 1979 a. Zinco no solo e na planta. In: Revista de Agricultura, Piracicaba, 54(3):138-148, set.

COFFMAN, C.B. & MILLER, J.R., 1973. Response of corn in the greenhouse to soil applied zinc and a comparison of three chemical extractions for determining available zinc. In Proceedings. Soil Science Society of America, Ann Arbor, 37(5):721-724.

EVANS, C.E.; WEAR, J.I.; HAJEK, B.F.; COPE JR.; J.I., 1974. The relationships of zinc removed by corn and sorghum in medium to fine textured soils. In: Communication in Soil Science and Plant Analysis, New York, 5(2):105-113.

HATIN, K. & SEDBERRY JR., J.E., 1976. The profile dis-

- tribution of zinc in selected soils in Louisiana. In: Communication in Soil Science and Plant Analysis, New York, 7(5): 453-464.
- HERVIEU, J. & NALOVIC, L., 1965. Dosage des éléments cobalt, nickel, cuivre et zinc et leur distribution dans quelques types de sols de Madagascar. In: Cah. Pedol., Orstom, 3: 237-267.
- JACINTHO, A.O.; CATANI, R.A.; PIZZINATO, A., 1971. Extração e determinação do teor de zinco solúvel no solo. In: Anais. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 28:275-285.
- HOROWITZ, A. & DANTAS, H.da S., 1974. Geoquímica dos elementos menores nos solos de Pernambuco. IV-Zinco na zona litoral-mata. In: Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 15, Santa Maria, 1973. Anais: Campinas Soc. Bras. de Ciência do Solo, 1974, p. 214-241.
- JUANG, T.C. & KAO, M.M., 1973. Zinc adsorption by sugar cane soils of Taiwan. I. Effect of exchangeable cation and zinc concentration of zinc adsorption and the model of adsorption isotherm. In: Report of the Taiwan Sugar Research Institute, (62):41-51.
- KANEHIRO, Y. & SHERMAN, G.D., 1967. Distribution of total and 0,1 N hydrochloric acid-extractable zinc in Hawaii soil profiles. In: Proceedings. Soil Science Society of America, Ann Arbor, 31(3):394-399.
- KEMPER, W.D. & CHEPIL, W.S., 1965. Size distribution of aggregates. In: Methods of Soil analysis. Part 1. Madison, American Society of Agronomy, p. 499-510.
- LOPES, A.S., 1983. Solos sob cerrado Características, Propriedades e Manejo. Piracicaba: Instituto da Potassa & Fosfato: Instituto Internacional da Potassa, p. 29-32.

- MELLO, F.A.F. de; BRASIL SOBRINHO, M.O.C.; ARZOLLA, S., 1965. Apostilas de práticas de química agrícola, análises de solos. Piracicaba, Departamento de Química, ESALQ. 47 p.
- PIMENTEL GOMES, F., 1973. Curso de estatística experimental. Piracicaba, Nobel, 430 p.
- PRINCE, A.L. Methods in soil analysis. 1964. In: BEAR, F.E., ed. Chemistry of the soil. New York, Reinhold. p. 328-362.
- RANZANI, G.; FREIRE, O.; KINJO, T., 1966. Carta de Solos do município de Piracicaba. Piracicaba, Centro de Estudos de Solos, ESALQ. 85 p.
- SAEED, M. & FOX, R.L., 1974. Influence of residual phosphate Fertilizer on labile and extractable zinc Hawaii soils. Tandojam, Atomic Energy Agric. Res. Center.
- SANTANA, C.J.L. de., 1971. Formas totales y disponibles de zinc, cobre, manganeso, hierro y molibdeno en suelos de la region cacaotera da Bahia, Brasil. Turrialba, 113 p. (M.S.-IICA).
- SHAW, E. & DEAN, L.A., 1952. Use of dithizone as an extractant to estimate the zinc nutrient status of soils. In: Soil Science, Baltimore, 73(4): 341-347.
- SWAINE, D.J., 1955. The trace element content of soils. Soil Science Technical Commonwealth Bureaux, London, n. 48, 200 p.
- TRIERWEILER, J.F. & LINDSAY, W.L., 1969. EDTA-ammonium carbonate soil test for zinc. In: Proceedings. Soil Science Society of America. Ann Arbor, 33(1):49-53.

- VALADARES, J.M.A. de S., 1972. O zinco em solos de São Paulo. Piracicaba, 72 p. (Doutoramento-ESALQ).
- VIETS JR., F.G. & BOAWN, L.C. In: BLACK, C.A., 1965. ed. Methods of soil analysis. Part 2: Chemical and microbiological properties. Madison, American Society of Agronomy, 1965. p. 1090-1101.
- VINOGRADOV, A.P., 1959. The geochemistry of rare and dispersal chemical elements in soils. New York, Consultants Bureau, 209 p.
- WEAR, J.I. & SOMMER, A.L., 1947. Acid extractable zinc of soils in relation to the occurrence of zinc deficiency symptoms of corn: a method of analysis. In: Proceedings. Soil Science Society of America, Ann Arbor, 12(2): 143-144.