

# FRACIONAMENTO, DESSORÇÃO E EXTRAÇÃO QUÍMICA DE ZINCO EM LATOSSOLOS<sup>(1)</sup>

C. W. A. NASCIMENTO<sup>(2)</sup>, R. L. F. FONTES<sup>(3)</sup>,  
J. C. L. NEVES<sup>(3)</sup> & A. C. F. D. MELÍCIO<sup>(4)</sup>

## RESUMO

O conhecimento das formas químicas do Zn no solo, bem como de suas relações com os teores disponíveis para as plantas, é importante para a previsão do comportamento desse micronutriente. Este trabalho teve como objetivo estudar a influência da calagem e de doses de Zn sobre a dessorção, extração e fracionamento desse elemento em amostras de seis Latossolos. As amostras, com e sem calagem, receberam 0, 20 e 40 mg dm<sup>-3</sup> de Zn e foram incubadas por 30 dias. Após a incubação, foram determinados os teores de Zn pelos extratores Mehlich-1, Mehlich-3, DTPA e EDTA. Os teores de Zn foram determinados nas frações: trocável, matéria orgânica, óxido de manganês, óxido de ferro amorfo e óxido de ferro cristalino, residual, além dos teores totais. A dessorção foi avaliada mediante extrações sucessivas com resina de troca catiônica. Com a aplicação de Zn, esse elemento foi retido, principalmente, nas frações trocável e matéria orgânica. A calagem provocou drástica redução nos teores de Zn trocável e aumento nas frações: matéria orgânica, óxidos de ferro amorfo e cristalino e óxidos de manganês. Nos solos sem calagem, todos os extratores correlacionaram-se significativamente com a fração Zn trocável, enquanto, nos solos com calagem, essa correlação foi significativa com o Zn na fração orgânica. Nos solos sem calagem, o teor de Zn dessorvido das frações decresceu na seguinte ordem: trocável = matéria orgânica > óxido de manganês > óxido de ferro amorfo >> óxido de ferro cristalino, com os extratores EDTA, Mehlich-1 e Mehlich-3, apresentando as melhores correlações com o total dessorvido. A calagem provocou ausência de dessorção para o Zn

**Termos de indexação:** micronutrientes, calagem, análise de solo.

---

<sup>(1)</sup> Recebido para publicação em outubro de 2001 e aprovado em abril de 2002.

<sup>(2)</sup> Professor do Departamento de Agronomia, Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE. Rua Dom manuel de Medeiros s/n, Dois Irmãos, CEP 52171-900 Recife (PE). E-mail: cwan@bol.com.br

<sup>(3)</sup> Professor do Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa – UFV. Av. PH Rolfs s/n, CEP 36571-000 Viçosa (MG). E-mail: renildes@solos.ufv.br

<sup>(4)</sup> Acadêmico de Agronomia, UFV. Bolsista CNPq/PIBIC.

**SUMMARY:** *FRACTIONING, DESORPTION, AND CHEMICAL EXTRACTION OF ZINC FROM OXISOLS*

*Knowledge of the chemical forms of Zn in the soil and the relationships with soil available concentrations are important for predicting its behavior. This work aimed to study the influence of zinc on the desorption, extraction and fractioning of Zn in samples from six Oxisols. The soil samples, with and without lime application, were kept incubated for 30 days after receiving Zn doses (0.0, 20, and 40 mg dm<sup>-3</sup>). After incubation, the micronutrient was extracted with Mehlich-1, Mehlich-3, DTPA and EDTA. Additionally, the samples were fractionated for Zn determination in the fractions: exchangeable, organic matter, manganese oxides, amorphous iron oxides, crystalline iron oxides, and residual fraction, as well as the total concentrations of the micronutrient. The micronutrient desorption was evaluated by successive extractions with cation exchange resin. It was concluded that, without liming, the application of the Zn doses to the soil resulted in retention of Zn mainly in the exchangeable and organic matter fractions. In general, liming reduced the exchangeable contents and increased organic matter, amorphous and crystalline iron, and manganese oxide fractions. Without liming, Zn in the exchangeable fraction was highly correlated with all extractors. With liming, all extractors presented high correlation with Zn in the organic matter fraction. Without liming, Zn lability in the fractions decreased in the order: Ex = OM > MnOx > AFeOx >> CFeOx, for EDTA. Mehlich-1, and Mehlich-3, presented best correlations with the total desorbed zinc amounts, while liming caused absence of Zn desorption.*

*Index terms: Micronutrients, liming, soil analysis.*

## INTRODUÇÃO

Os teores de zinco em solos têm sido medidos por meio de extrações químicas simples. No entanto, como a quantidade do micronutriente extraída varia com o extrator, essas extrações têm apresentado graus variados de sucesso para diagnose de deficiência ou de toxidez desse elemento para as plantas.

A disponibilidade de Zn indicada por extratores químicos pode ser associada à distribuição desse micronutriente nas frações. Segundo Zhu & Alva (1993), a identificação das formas nas quais os micronutrientes dos solos são extraídos pelos diferentes métodos de extração pode ajudar a entender a eficiência de cada método. No processo de fracionamento, a amostra de solo é tratada, seqüencialmente, com diferentes reagentes, visando determinar a concentração do Zn em cada uma das frações.

Estudando a disponibilidade de Zn para milho, Iyengar et al. (1981) encontraram que sua absorção variou diretamente com as frações solúvel, adsorvida, ligada à matéria orgânica e residual e, inversamente, com as frações ligadas a óxidos de Fe, Al e Mn e com o pH dos solos. Oliveira et al. (1999) concluíram que a fração trocável foi a principal responsável pela quantidade de Zn obtida pelos extratores Mehlich-1, Mehlich-3, HCl 1 mol L<sup>-1</sup> e DTPA em amostras de 12 solos.

Aceita-se, geralmente, que as concentrações de Zn na solução do solo e, conseqüentemente, a disponibilidade para as plantas são controladas por reações de sorção-dessorção (Harter, 1991). Embora numerosos estudos tenham examinado a adsorção de Zn em solos, poucos têm-se dedicado ao processo reverso: dessorção do elemento.

A calagem pode prejudicar a dessorção de Zn, por ser a sorção mais reversível a valores baixos de pH. Isso ocorre porque as ligações de complexação monodentadas podem modificar-se para ligações bidentadas com o aumento do pH (McBride, 1994) ou pelo fato de o Zn hidrolisar-se quando o pH é elevado, aumentando, assim, a taxa de adsorção específica pela adsorção preferencial da forma ZnOH<sup>+</sup> (Alloway, 1990).

Este trabalho teve o objetivo de estudar a influência da calagem e de doses de zinco sobre a dessorção, extração química e fracionamento desse elemento em amostras de Latossolos.

## MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletadas amostras de seis solos (0-20 m), selecionados de acordo com teores diferentes de argila e de matéria orgânica (Quadro 1), os quais foram classificados como Latossolo Vermelho – LV1 (Sete Lagoas), Latossolo Vermelho – LV2 (São

Sebastião do Paraíso), Latossolo Vermelho – LV3 (São Sebastião do Paraíso), Latossolo Vermelho-Amarelo – LVA1 (João Pinheiro), Latossolo Vermelho-Amarelo – LVA2 (Viçosa) e Latossolo Vermelho-Amarelo húmico – LVA3 (Viçosa).

As amostras dos solos foram homogeneizadas e passadas por peneira de 2,0 mm de malha e separadas em subamostras de 600 cm<sup>3</sup> para aplicação dos tratamentos. Metade das amostras teve sua acidez corrigida para pH na faixa de 6,5-7,0. Feita a adição do corretivo, as amostras foram mantidas úmidas à capacidade de campo por um período de 15 dias; após esse período, receberam três doses de Zn e permaneceram incubadas, por um período de 30 dias, com umidade mantida próxima à capacidade de campo. O zinco foi aplicado aos solos, em solução, na forma de ZnCl<sub>2</sub>, nas doses de 0, 20 e 40 mg dm<sup>-3</sup> de Zn.

Após a incubação, foram determinados os teores de Zn após extração com Mehlich-1 (De Filippo & Ribeiro, 1997), Mehlich-3 (Mehlich, 1984), DTPA (Lindsay & Norvell, 1978) e EDTA (Lantmann & Meurer, 1982).

As amostras dos solos foram extraídas sequencialmente, segundo método de Shuman (1985), com exceção da fração óxido de ferro amorfo obtida pelo método de Chao & Zhou (1983). Esse fracionamento separou o Zn nas frações: trocável, ligada à matéria orgânica, óxido de manganês, óxido de ferro amorfo e óxido de ferro cristalino. Os teores totais foram obtidos por digestão ácida de acordo com Ure (1990). A fração residual foi considerada a diferença entre os teores totais e a soma das frações anteriores.

Para avaliar a dessorção, uma mesma amostra de solo foi submetida a extrações sucessivas utilizando resina catiônica. Essa técnica possibilita dessorver praticamente toda a forma lábil desse elemento no solo e, desse modo, quantificar o teor que poderia estar disponível às plantas em condições de cultivo. Foi utilizada uma resina trocadora de cátions, fortemente ácida, em forma de lâmina, nas dimensões de 5,0 x 2,0 cm, saturada por NaHCO<sub>3</sub>.

Cada amostra de solo (3 g) com a lâmina de resina e 30 mL de água destilada foi submetida à agitação horizontal (150 rpm) em tubo de centrífuga de 50 mL por um período de 16 h. Após, a resina foi retirada, lavada em água destilada com pisseta, colocada em 40 mL de solução extratora de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> e agitada por 2 h. As extrações sucessivas foram efetuadas até que a concentração do micronutriente atingisse um patamar de pequenas variações e, portanto, não houvesse dessorção adicional de Zn do solo.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações de Zn nas frações, bem como o Zn total, variaram amplamente, conforme os solos, as doses e o pH (Quadro 2). Os teores iniciais de Zn total, na dose zero de Zn, para os seis solos variaram de 11,8 (LVA2) a 115,0 mg kg<sup>-1</sup> (LV3). Esses valores estão relacionados com o material de origem, sendo encontrados maiores teores nos solos originários de rochas máficas (LV1, LV2 e LV3) e menores naqueles derivados de granitos ou gnaisses (LVA1, LVA2, LVA3).

**Quadro 1. Caracterização química e física das amostras de solos provenientes de Sete Lagoas (LV1), São Sebastião do Paraíso (LV2 e LV3), João Pinheiro (LVA1) e Viçosa (LVA2 e LVA3)**

Característica	LV1	LV2	LV3	LVA1	LVA2	LVA3
pH H <sub>2</sub> O (1:2,5)	4,6	4,4	4,7	4,0	4,1	4,2
P (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(1)</sup>	4,0	0,0	0,0	1,3	0,0	1,9
K (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(1)</sup>	20	59	16	21	15	15
Ca <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>(2)</sup>	1,24	0,55	0,72	0,08	0,02	0,46
Mg <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>(2)</sup>	0,20	0,11	0,23	0,04	0,02	0,13
Al <sup>3+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>(2)</sup>	0,50	0,10	0,20	0,90	1,20	1,90
H+ Al (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>(3)</sup>	8,3	11,9	6,6	6,6	8,9	7,6
CTC <sub>efetiva</sub> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	2,45	0,91	1,19	1,07	1,28	2,53
CTC <sub>total</sub> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	10,25	12,71	7,59	6,77	8,98	8,23
V (%)	14,5	6,4	13,0	2,5	0,87	7,7
m (%)	20,4	11,0	16,8	84,1	93,81	75,1
C.O. (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>(4)</sup>	28,7	13,9	17,0	8,7	18,6	112,5
P-rem (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>(5)</sup>	7,48	3,61	6,54	28,65	2,76	1,34
Areia grossa (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>(6)</sup>	110	70	90	400	150	460
Areia fina (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>(6)</sup>	40	230	300	230	100	140
Silte (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>(6)</sup>	140	240	190	50	70	160
Argila (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>(6)</sup>	710	460	420	320	680	240

<sup>(1)</sup> Mehlich-1. <sup>(2)</sup> KCl 1 mol L<sup>-1</sup>. <sup>(3)</sup> CaOAc 0,5 mol L<sup>-1</sup>. <sup>(4)</sup> Walkley-Black (De Filippo & Ribeiro, 1997). <sup>(5)</sup> Alvarez V. et al. (2000). <sup>(6)</sup> EMBRAPA (1997).

Nos solos em condições naturais, o Zn foi encontrado principalmente na forma residual (71 a 98 %) e em óxidos de ferro cristalino (1 a 13 %), exceção feita ao LVA3, que, pelo seu elevado teor de matéria orgânica, apresenta uma concentração de Zn ligada a essa fração ligeiramente superior à retida pelos óxidos de ferro cristalinos. Esses resultados estão em concordância com os apresentados por outros autores (Shuman, 1985; Xiang et al., 1995) e indicam baixa disponibilidade de Zn graças à sua ligação em formas altamente estáveis, de difícil acesso

pelas raízes das plantas. Para essas condições, as frações consideradas mais disponíveis representam pouco em relação ao Zn total, com valores médios de 1 % para a fração trocável, e de 4 %, para o Zn complexado na matéria orgânica.

Com o aumento da dose de Zn aplicada nos solos sem calagem, esse elemento foi retido principalmente em formas trocáveis e na matéria orgânica, mantendo-se lábil no período do ensaio. Em solos ácidos, como também observado por Xiang et al. (1995), a fração trocável está relacionada com a

**Quadro 2. Concentrações de zinco nas frações: trocável (Tr), matéria orgânica (MO), óxido de manganês (OxMn), óxido de ferro amorfo (OxFeA), óxido de ferro cristalino (OxFeC), residual (R), total (T) e percentagem relativa em cada uma dessas frações em relação ao total, para três doses de zinco e duas de calagem**

Solo	Dose	Tr		MO		OxMn		OxFeA		OxFeC		R		T
		mg dm <sup>-3</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	%	mg kg <sup>-1</sup>	%	mg kg <sup>-1</sup>	%	mg kg <sup>-1</sup>	%	mg kg <sup>-1</sup>	%	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>
Sem calagem														
LV1	0	0,0	0	1,1	2	0,2	0	0,5	1	1,7	3	54,8	94	58,2
	20	5,5	7	13,7	18	0,9	1	1,5	2	2,3	3	53,9	69	77,9
	40	14,9	15	21,5	22	1,5	1	2,0	2	2,1	2	56,3	57	98,3
LV2	0	0,0	0	0,2	0	0,0	0	0,2	0	1,9	2	102,1	98	104,4
	20	6,5	6	7,1	6	0,9	1	0,6	1	1,5	1	97,7	85	114,4
	40	17,8	13	11,1	8	1,6	1	0,8	1	1,5	1	105,6	76	138,5
LV3	0	0,2	0	1,4	1	0,2	0	0,1	0	1,0	1	112,1	97	115,0
	20	7,6	5	12,1	9	0,6	0	0,6	0	0,9	1	116,5	84	138,3
	40	19,3	14	15,5	11	1,1	1	0,8	1	1,0	1	105,1	74	142,9
LVA1	0	0,2	1	0,6	5	0,0	0	0,2	1	1,7	13	10,2	80	12,9
	20	14,0	39	6,8	19	0,3	1	0,3	1	2,4	7	11,8	33	35,7
	40	27,8	48	10,4	18	1,0	2	0,5	1	1,6	3	16,7	29	58,1
LVA2	0	0,1	1	0,8	7	0,3	2	0,2	2	1,5	12	8,9	76	11,8
	20	7,9	29	10,6	38	1,0	3	0,9	3	2,2	8	5,2	19	27,8
	40	19,9	27	18,4	25	1,3	2	1,4	2	2,6	3	26,3	36	73,7
LVA3	0	0,7	4	1,9	10	0,3	1	0,8	4	1,6	8	14,3	71	20,1
	20	17,3	26	26,1	39	1,9	3	2,7	4	1,9	3	17,5	26	67,4
	40	43,5	33	59,4	45	3,3	3	4,6	4	2,3	2	18,6	14	131,8
Média		11,3	15	12,2	16	0,9	1	1,0	1	1,8	4	51,9	62	79,3
C.V. (%)		6,0		5,1		15,6		12,9		8,8		5,1		4,1
Com calagem														
LV1	0	0,0	0	0,8	1	0,1	0	0,6	1	1,5	3	55,2	95	58,2
	20	0,0	0	7,5	10	3,2	4	4,8	6	2,0	3	60,4	78	77,9
	40	0,4	0	18,6	19	6,8	7	8,4	9	4,4	4	59,7	61	98,3
LV2	0	0,0	0	0,1	0	0,2	0	0,2	0	0,7	1	103,2	99	104,4
	20	0,0	0	10,3	9	4,6	4	1,4	1	0,7	1	97,4	85	114,4
	40	0,0	0	20,2	15	9,5	7	2,4	2	0,7	1	105,7	76	138,5
LV3	0	0,0	0	1,1	1	0,0	0	0,0	0	0,5	0	113,4	99	115,0
	20	1,2	1	17,2	12	2,1	2	0,6	0	0,7	1	116,5	84	138,3
	40	3,3	2	32,6	23	3,9	3	1,1	1	0,5	0	101,5	71	142,9
LVA1	0	0,2	2	1,1	9	0,3	2	0,2	2	0,6	5	10,5	81	12,9
	20	0,2	1	20,1	56	1,1	3	1,2	3	0,8	2	12,3	34	35,7
	40	0,2	0	39,2	67	1,5	3	1,8	3	0,9	2	14,5	25	58,1
LVA2	0	0,1	1	0,1	1	0,0	0	0,2	1	0,5	3	13,8	94	14,7
	20	0,7	3	6,8	24	3,3	12	3,7	13	4,0	14	9,3	33	27,8
	40	2,0	3	15,9	22	6,8	9	6,3	9	5,5	7	37,2	50	73,7
LVA3	0	0,0	0	2,2	11	0,2	1	1,3	6	1,7	8	14,7	73	20,1
	20	1,2	2	15,8	23	3,5	5	15,9	24	6,6	10	24,4	36	67,4
	40	3,4	3	33,2	25	6,7	5	26,7	20	10,0	8	51,8	39	131,8
Média		0,7	1	13,5	18	3,0	4	4,3	6	2,4	4	55,6	67	79,3
C.V. (%)		3,3		5,6		9,5		7,4		8,2		7,1		4,1

disponibilidade de Zn, e a sua transformação para a fração orgânica, por exemplo, pode ser importante para reduzir a toxidez de Zn para as plantas. Na presença da calagem, mesmo na mais alta dose, ocorreu drástica redução na fração trocável e aumento do Zn retido pela matéria orgânica e pelos óxidos. Decréscimos similares na fração trocável com o aumento do pH, associados a alterações no Zn complexado na matéria orgânica ou ligado a óxidos foram também observados em outros trabalhos (Sims & Patrick, 1978; Iyengar et al., 1981).

A elevação do pH pela calagem provocou incremento médio percentual de 4 a 6 vezes no Zn adsorvido, respectivamente, pelos óxidos de manganês e de ferro amorfo, provavelmente em virtude de adsorção específica, o que confirma a relação entre óxidos, reação do solo e passagem do Zn para formas não-lábeis (Cavallaro & McBride, 1984; Harter, 1991). Xiang et al. (1995) reportaram aumentos semelhantes nos teores de Zn ligado a óxidos de ferro cristalinos e amorfos em solos com reação alcalina comparativamente a solos ácidos.

No presente trabalho, o aumento médio na adsorção de Zn pelos óxidos de ferro cristalinos com a calagem foi inexpressivo e, para alguns solos, menor que o obtido na ausência da calagem. Segundo Okazaki et al. (1986), a retenção de íons metálicos por superfícies de óxidos é inversamente dependente do grau de cristalinidade e, por causa das cargas variáveis dos óxidos, dependente do pH.

Outro fator a ser considerado na retenção do Zn pelas frações é tempo de reação com o solo. Segundo Barrow (1993), um maior tempo fará com que o Zn passe para formas mais estáveis na presença de óxidos cristalinos, pois a reação pode continuar lentamente com a difusão dos íons adsorvidos para o interior das partículas. Essa tendência pode ser observada no quadro 2 nos solos sem calagem e dose 0 de Zn, nos quais os teores de Zn na forma de óxido de ferro cristalino foram, em geral, maiores que no solo com adição de Zn. Ma & Uren (1997) encontraram que o Zn adicionado em ensaios de longa duração (5-20 anos) encontrava-se, predominantemente, ligado às formas de óxidos de ferro e de alumínio, enquanto para o Zn, recentemente adicionado (30 a 360 dias), os maiores teores foram encontrados nas formas mais reativas (trocável e solúvel em água). Esse resultado demonstra a importância do tempo nas transformações do Zn adicionado aos solos e indica que, em solos cultivados e fertilizados com Zn, o efeito residual do fertilizante decresce com seu tempo de residência no solo, sendo esse efeito incrementado pela calagem.

A matéria orgânica foi a principal responsável pela retenção de Zn nos solos submetidos à calagem, retendo até 67 % do Zn total, com valor médio de 18 % para o conjunto de solos e doses. O importante papel da matéria orgânica na complexação do Zn, quando o pH é aumentado, tem sido demonstrado

por outros autores (Jeffrey & Uren, 1983; Sims, 1986) e deve-se, basicamente, às reações de hidrólise que envolvem a formação de espécies monoméricas desse elemento com o aumento do pH e à ionização de grupos carboxílicos e fenólicos presentes em substâncias húmicas (Stevenson, 1991). Como observado por Shuman (1988), teores mais elevados de matéria orgânica no solo podem ajudar a amenizar o decréscimo em solubilidade dos micronutrientes catiônicos como resultado de altos valores de pH.

Os teores de Zn nas três doses, nos solos sem calagem, foram maiores com os extratores ácidos Mehlich-1 e Mehlich-3, seguidos pelos agentes quelantes EDTA e DTPA (Quadro 3). Para os solos com calagem, foi observada a mesma tendência, com exceção do EDTA, que passou a extrair concentrações do elemento próximas às obtidas pelo Mehlich-3.

Segundo os resultados, o extrator DTPA foi o que apresentou maior sensibilidade à mudança de pH, semelhantemente aos resultados obtidos por Abreu & Raij (1997) e Menezes (1998). Os extratores Mehlich-1 e EDTA não foram sensíveis à mudança na disponibilidade de Zn decorrente de modificação da reação do solo. Nesse particular, o extrator Mehlich-1 tem recebido diversas críticas quanto à possibilidade de extrair formas de nutrientes não-disponíveis ligados a sítios de adsorção específica e, em decorrência de sua acidez elevada, extrair Zn ligado a hidróxidos e carbonatos e, portanto, não-disponíveis às plantas, o que limitaria sua aplicabilidade em solos ácidos. Quanto ao EDTA, é possível que a concentração utilizada neste trabalho e por outros autores (Lantman & Meurer, 1982; Bataglia & Raij, 1994) seja muito elevada, principalmente para solos com baixos teores de Zn, com perda de sensibilidade em relação às mudanças de pH. Há, também, a possibilidade de extração de formas não-disponíveis do Zn em virtude da elevada concentração do complexante, inclusive pela dissolução de óxidos de ferro (Borggaard, 1979).

As correlações entre os teores obtidos pelos extratores e as frações de Zn diminuem na ordem da seqüência do fracionamento, o que é desejável, visto que, na mesma ordem, decresce a biodisponibilidade. Para o Zn disponível nos solos sem calagem, as melhores correlações foram obtidas para as seguintes frações: trocável, óxido de manganês e matéria orgânica, não havendo correlação com a fração óxido de ferro cristalino para os quatro extratores (Quadro 4).

Nos solos com calagem, todos os extratores apresentaram diminuição de correlação com a fração trocável e aumento com a fração matéria orgânica. Com a calagem, no entanto, a transferência de Zn ocorreu tanto para a fração matéria orgânica quanto para os óxidos de ferro amorfos (Quadro 2), sendo essa transferência mais bem detectada pelo Mehlich-3 e DTPA; o método Mehlich-3 apresentou, ainda, a

melhor correlação com a fração matéria orgânica, principal responsável pelo reservatório de Zn nos solos submetidos à calagem. Zhu & Alva (1993) encontraram correlação alta entre o Zn ligado à matéria orgânica e o extraído pelo Mehlich-1 e Mehlich-3, enquanto LeClaire et al. (1984) reportaram estreita correlação entre o Zn extraído pelo DTPA e a soma da fração solúvel e matéria orgânica.

**Quadro 3. Zinco extraído por Mehlich-1, Mehlich-3, DTPA e EDTA de amostras de seis solos de Minas Gerais em três doses do micronutriente e duas de calagem**

Solo	Dose	mg dm <sup>-3</sup>			
		Mehlich-1	Mehlich-3	DTPA	EDTA
Sem calagem					
LV1	0,0	1,46	0,26	0,29	0,33
	20,0	16,59	11,27	6,59	7,62
	40,0	30,81	24,54	16,75	15,18
LV2	0,0	0,77	0,00	0,05	0,13
	20,0	16,20	11,74	8,30	9,77
	40,0	34,56	25,93	22,37	21,46
LV3	0,0	0,71	0,00	0,13	0,18
	20,0	21,84	13,98	10,14	13,03
	40,0	43,62	25,86	24,84	30,38
LVA1	0,0	1,22	0,09	0,34	0,24
	20,0	23,28	17,89	13,89	15,02
	40,0	41,30	39,85	33,29	31,01
LVA2	0,0	0,70	0,00	0,06	0,02
	20,0	17,01	9,56	8,33	10,35
	40,0	33,24	23,16	21,00	20,29
LVA3	0,0	2,75	0,53	0,85	1,19
	20,0	30,52	21,36	12,10	19,24
	40,0	54,17	39,51	29,26	38,92
Média		20,60	14,75	11,59	13,02
C.V. (%)		5,95	7,69	11,61	6,80
Com calagem					
LV1	0,0	1,51	0,17	0,33	0,90
	20,0	16,33	9,70	6,10	10,56
	40,0	32,01	22,34	14,99	20,55
LV2	0,0	0,88	0,78	0,00	0,54
	20,0	18,59	9,90	5,44	11,87
	40,0	36,33	20,39	15,63	27,15
LV3	0,0	0,87	0,00	0,01	0,36
	20,0	21,60	11,77	7,70	11,21
	40,0	41,08	27,16	21,79	25,58
LVA1	0,0	2,31	0,93	0,25	1,00
	20,0	22,42	16,00	9,77	15,56
	40,0	42,05	31,85	17,32	35,85
LVA2	0,0	0,64	0,00	0,00	0,32
	20,0	16,21	10,21	3,99	7,51
	40,0	33,55	17,92	10,85	13,87
LVA3	0,0	2,09	0,70	0,92	1,77
	20,0	29,98	18,54	16,39	21,10
	40,0	43,93	35,75	34,40	44,94
Média		20,13	13,01	9,21	13,92
C.V. (%)		5,88	13,14	13,51	9,40

Os dados médios para solos e doses de Zn, sem calagem (Quadro 3), mostram que a quantidade de Zn extraída por Mehlich-1 e Mehlich-3 foi superior à obtida para a fração matéria orgânica (Quadro 2). Por outro lado, para os extratores quelantes, DTPA e EDTA, essas quantidades foram inferiores ou muito próximas, sugerindo possível competição entre esses extratores e a matéria orgânica pela complexação do micronutriente. Foi observado decréscimo no teor de Zn extraído por DTPA para solos com maiores teores de carbono orgânico (LV1 e LVA3), relativamente ao Zn encontrado na fração matéria orgânica, tal como observado por Narwal & Singh (1998). Esses autores sugeriram que o Zn forma complexos estáveis com a matéria orgânica, o que reduz a capacidade de extração do micronutriente pelo DTPA naquelas condições.

Para os solos sem calagem, os maiores teores de Zn dessorvido, para todas as doses e períodos de dessorção, foram obtidos para os solos LVA3, LVA2 e LVA1 (Figura 1); os dois primeiros apresentaram a maior parte do Zn retido nas frações trocável e matéria orgânica (Quadro 2). Os menores teores dessorvidos ocorreram nos solos LV2, LV1 e LV3 que apresentaram menores teores de Zn adsorvido a essas frações. De modo geral, há uma indicação de que a fração matéria orgânica seja a principal responsável pelo fornecimento de Zn à solução. As concentrações de Zn recuperadas pela resina aumentaram com a dose aplicada, sendo maiores no LVA3, solo com maior teor de carbono orgânico, o que demonstra a capacidade da matéria orgânica em suprir Zn para a solução e indica que a maior parte do elemento ligado a essa fração encontra-se na forma lábil. As correlações significativas obtidas entre as frações de Zn e o total dessorvido desse elemento revelam a seguinte ordem de labilidade dessas frações: trocável (0,93) = matéria orgânica (0,93) > óxido de manganês (0,88) > óxido de ferro amorfo (0,86) >> óxido de ferro cristalino (0,39).

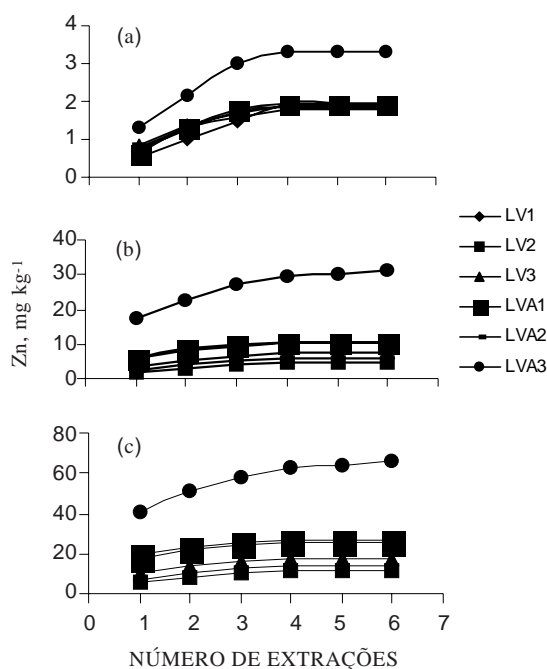
Com a calagem, que elevou o pH dos solos para valores próximos a 7,0, não houve dessorção de Zn em nenhum solo ou dose utilizada, provavelmente em decorrência da drástica diminuição dos teores trocáveis, precipitação de Zn em compostos de baixa solubilidade e aumento da adsorção específica do elemento, como sugere Barrow (1985).

Quanto à calagem, é importante observar que, em pH mais elevado, a maior parte do Zn em solução encontra-se em forma complexada, com apenas uma pequena proporção presente na forma iônica livre, a qual poderia ser adsorvida pela resina. A forma iônica é predominante em solução em pH abaixo de 6,0, mas acima desse valor a quantidade de Zn<sup>2+</sup> decresce acentuadamente (Sanders, 1983). Esses dados reforçam os resultados obtidos neste trabalho quanto à dessorção desses elementos pela resina, a qual é dependente da presença do elemento em sua forma iônica livre.

**Quadro 4. Coeficientes de correlação linear simples entre os teores de zinco por Mehlich-1, Mehlich-3, DTPA e EDTA e as frações: trocável, matéria orgânica, óxido de manganês, óxido de ferro amorfo, óxido de ferro cristalino, residual e teor total de amostras de seis solos, com (C/C) e sem calagem (S/C)**

Extrator	Calagem	Tr	MO	OxMn	OxFeA	OxFeC	R	T
M-1	S/C	0,95**	0,79**	0,84**	0,65**	0,22 <sup>NS</sup>	-0,04 <sup>NS</sup>	0,49**
	C/C	0,64**	0,94**	0,74**	0,53**	0,47**	0,02 <sup>NS</sup>	0,44**
M-3	S/C	0,95**	0,74**	0,80**	0,60**	0,24 <sup>NS</sup>	-0,09 <sup>NS</sup>	0,42**
	C/C	0,65**	0,96**	0,66**	0,75**	0,63**	-0,03 <sup>NS</sup>	0,43**
DTPA	S/C	0,92**	0,65**	0,72**	0,49**	0,18 <sup>NS</sup>	-0,05 <sup>NS</sup>	0,42**
	C/C	0,75**	0,89**	0,66**	0,75**	0,63**	-0,03 <sup>NS</sup>	0,43**
EDTA	S/C	0,96**	0,77**	0,81**	0,63**	0,17 <sup>NS</sup>	-0,06 <sup>NS</sup>	0,47**
	C/C	0,60**	0,93**	0,65**	0,65**	0,52**	-0,03 <sup>NS</sup>	0,40**

\*: \*\*e<sup>NS</sup>: Significativos a 5 e 1 %, respectivamente e não-significativo.



**Figura 1. Dessorção cumulativa de zinco, em extrações sucessivas com resina de troca catiônica, em seis solos sem calagem e com 0,0 (a), 20 (b) e 40 (c) mg dm<sup>-3</sup> de Zn.**

## CONCLUSÕES

1. O Zn aplicado foi retido, principalmente, nas frações: trocável e matéria orgânica. A calagem reduziu os teores de Zn na fração trocável e aumentou nas frações: matéria orgânica, óxidos de ferro amorfo e óxidos de manganês.

2. Nos solos sem calagem, o Zn trocável foi altamente correlacionado com os extratores Mehlich-1,

Mehlich-3, DTPA e EDTA. Nos solos com calagem, todos os extratores apresentaram elevada correlação com o Zn na fração orgânica.

3. Nos solos sem calagem, os teores de Zn desorvidos das frações decresceram na seguinte ordem: trocável = matéria orgânica > óxido de manganês > óxido de ferro amorfo >> óxido de ferro cristalino. Os extratores EDTA, Mehlich-1 e Mehlich-3 apresentaram as melhores correlações com o total desorvido. A calagem provocou ausência de desorção para o Zn.

## LITERATURA CITADA

- ABREU, C.A. & RAIJ, B. van. Efeito da reação do solo no zinco extraído pelas soluções de DTPA e Mehlich-1. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26., Rio de Janeiro, 1997. Anais. Rio de Janeiro, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1997. (CD-ROM).
- ALLOWAY, B.J. The origins of heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B.J., ed. Heavy metals in soils. New York, John Wiley & Sons, 1990. p.29-39.
- ALVAREZ V., V.H.; NOVAIS, R.F.; DIAS, L.E. & OLIVEIRA, J.A. Determinação e uso do fósforo remanescente. B. Inf. SBCS, 25:21-32, 2000.
- BARROW, N.J. Reaction of anions and cations with variable-charge soils. Adv. Agron., 38:183-230, 1985.
- BARROW, N.J. Mechanisms of reaction of zinc with soil and soil components. In: ROBSON, A.D, ed. Zinc in soils and plants. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 1993. p.15-31.
- BATAGLIA, O.C. & RAIJ, B. van. Soluções extratoras na avaliação da fitodisponibilidade do zinco em solos. R. Bras. Ci. Solo, 18:457-461, 1994.
- BORGGGAARD, O.K. Selective extraction of amorphous iron oxides by EDTA from a Danish sandy loam. J. Soil Sci., 30:727-734, 1979.

- CAVALLARO, N. & McBRIDE, M.B. Zinc and copper sorption and fixation by an acid soil clay: effect of selective dissolutions. *Soil Sci. Soci. Am. J.*, 48:1050-1054, 1984.
- CHAO, T.T. & ZHOU, L. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. *Soil Sci. Soci. Am. J.*, 47:224-232, 1983.
- De FILIPPO, B.V. & RIBEIRO, A.C. *Análise química do solo. Metodologia*. 2.ed. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1997. 26 p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. *Manual de métodos de análise de solo*. 2.ed. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212p.
- HARTER, R.D. Micronutrient adsorption-desorption reactions in soils. In: MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAN, L.M. & WELCH, R.M., eds. *Micronutrients in the agriculture*, Madison, Soil Science Society of America, 1991. p.59-88.
- IYENGAR, S.S.; MARTENS, D.C. & MILLER, W.P. Distribution and plant availability of zinc soil fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45:735-739, 1981.
- JEFFREY, J.J. & UREN, N.C. Copper and zinc species in the soil solution and the effects of soil pH. *Aust. J. Soil Res.*, 21:479-488, 1983.
- LANTMANN, A.F. & MEURER, E.J. Estudo da eficiência de extratores para avaliação do zinco disponível do solo para o milho. *R. Bras. Ci. Solo*, 6:131-135, 1982.
- LeCLAIRE, J.P.; CHANG, A.C.; LEVESQUE, C.S. & SPOSITO, G. Trace metal chemistry and arid-zone field soils amended with sewage-sludge: IV. Correlation between zinc uptake and soil zinc fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:509-513, 1984.
- 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. The fate and transformations of zinc added to soils. *Aust. J. Soil Res.*, 35:727-738, 1997.
- McBRIDE, M.B. *Environmental chemistry of soils*. New York, Oxford University Press, 1994. 406p.
- MEHLICH, A. Mehlich-3 soil test extractant: a modification of Mehlich-2 extractant. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 15:1409-1416, 1984.
- MENEZES, A.A. Disponibilidade de zinco, para milho, pelos extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1998. 147p. (Tese de Mestrado)
- NARWAL, R.P. & SINGH, B.R. Effect of organic materials on partitioning, extractability and plant uptake of metals in alumi shale soil. *Water, Air Soil Poll.*, 103:405-421, 1998.
- 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.*, 3:523-533, 1986.
- OLIVEIRA, M.G.; NOVAIS, R.F.; NEVES, J.C.L.; VASCONCELOS, C.A. & ALVES, V.M. 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.
- SANDERS, J.R. The effects of pH on the total and free ionic concentrations of manganese, zinc and cobalt in soil solutions. *J. Soil Sci.*, 34:315-323, 1983.
- SHUMAN, L.M. Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci.*, 140:11-22, 1985.
- SHUMAN, L.M. Effect of organic matter on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc in soil fractions. *Soil Sci.*, 146:192-198, 1988.
- SIMS, J.L. & PATRICK, W.H. The distribution of micronutrient cations in soil under conditions of varying redox potential and pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:258-262, 1978.
- SIMS, J.T. Soil pH effects on the distribution and plant availability of manganese, copper, iron and zinc. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50:367-373, 1986.
- STEVENSON, F.J. Micronutrients soil tests. In: MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAN, L.M. & WELCH, R.M., eds. *Micronutrients in agriculture*. Madison, Soil Science Society of America, 1991. p.427-472.
- URE, A.M. Methods of analysis for heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B.J. *Heavy Metals in Soils*. New York, John Wiley & Sons, 1990. p.40-80.
- XIANG, H.F.; TANG, H.A. & YING, Q.H. Transformation and distribution of forms of zinc in acid, neutral and calcareous soils of China. *Geoderma*, 66:121-135, 1995.
- ZHU, B. & ALVA, A.K. The chemical forms of Zn and Cu extractable by Mehlich-1, Mehlich-3, and ammonium bicarbonate-DTPA extractions. *Soil Sci.*, 156:251-258, 1993.