**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Avaliação de fontes, absorção foliar e translocação de zinco (^{68}Zn)
em laranjeiras**

Elaine Maria Silva Guedes

Tese apresentada para obtenção do título de Doutora em Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas.

**Piracicaba
2012**

Elaine Maria Silva Guedes
Engenheira Agrônoma

**Avaliação de fontes, absorção foliar e translocação de zinco (^{68}Zn) em
laranjeiras**

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:
Prof. Dr. **GODOFREDO CESAR VITTI**

Tese apresentada para obtenção do título de
Doutora em Ciências. Área de concentração:
Solos e Nutrição de Plantas.

Piracicaba
2012

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA - ESALQ/USP**

Guedes, Elaine Maria Silva

Avaliação de fontes, absorção foliar e translocação de zinco (^{68}Zn) em laranjeiras /
Elaine Maria Silva Guedes.- - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de
2011. - - Piracicaba, 2012.
88 p: il.

Tese (Doutorado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2012.

1. Adubação foliar 2. Fertilização 3. Frutas cítricas 4. Isótopos estáveis 5. Pluviometria
6. Zinco I. Título

CDD 634.3
G924a

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

Dedico,

Aos meus pais,

José Francílio de Albuquerque Guedes e Maria Liduina da Silva Guedes, pelo amor incondicional, pelos princípios ensinados, pela minha vida e principalmente, por não desistirem de mim. Tudo que faço é para honrar vocês!

Aos meus irmãos,

Erick, Antonio, Lidiane, Pablo, Rafael e Mayara, pela credibilidade, pelo companheirismo, sobretudo, por serem ótimos filhos aos meus pais.

Ofereço,

A Deus.

À Sociedade, principalmente às crianças de hoje e às que hão de nascer!

AGRADECIMENTOS

Ao meu Senhor e Amigo, **Jesus Cristo**, por transformar a minha vida, permitindo que O conhecesse. Por me fazer feliz de verdade, me dar liberdade e me mostrar que nada é impossível ao que crê! Tudo é dEle, por Ele e para Ele, para sempre! Sei que sem a comunhão com a **Trindade Santa**, esta conquista não seria possível. **Espírito Santo**, obrigado por sempre falar ao meu coração!

Ao orientador, **Prof. Vitti**, pelo estímulo, pelos conhecimentos passados e, principalmente, por ter me dito **SIM** e me fazer acreditar que é possível ter sucesso com humildade! Pelo seu **SIM**, meu sonho foi possível!

Ao **Prof. Boaretto** pelo estímulo, apoio, pelos conhecimentos passados e, principalmente, pela enorme paciência, colaboração e disponibilidade sempre.

Ao **Prof. Antonio Rodrigues Fernandes** da UFRA, pelos ensinamentos, conselhos e críticas desde a graduação.

À **Henriqueta**, pelos ensinamentos no laboratório e paciência.

Ao Dr. **Eduardo Stuch** da Estação Experimental de Citricultura de Bebedouro, por ter cedido o pomar e acreditado na ideia.

Ao Dr. **Felipe Carlor Alvarez Villanueva**, pela grande e valiosa ajuda com análises isotópicas e principalmente pelo imenso coração generoso.

Ao **Ba-t-ria** (Thiago), Bahiano (Carlos) e Diego por serem, amigos e enorme colaboração.

Às amigas, **Cintia, Eva e Robertinha** por serem companheiras em todos os momentos, amo vocês!

À Pós Doc **Fernanda Latanze**, pela amizade, apoio, paciência e colaboração neste trabalho.

À **Silvia Helena**, pela amizade, paciência e carinho!

À **Vanessa**, química da empresa Intercuf[®] pelo preparo de todos os produtos marcados.

Aos amigos de pós-graduação **Osvaldo, Thalita, Eloana e Roberta, Aline Zampar, Carol Brandani, Lúciola, Ellen Viegas, Mariana Durigan e Simone Magalhães**, pelo carinho, amizade!

Aos companheiros eternos **Neilo e Clévea**, pelo acolhimento, carinho e por não me deixarem desistir do sonho, amo vocês!

Ao **Grupo de Oração Universitário Água viva**, por meio da Lore e Ana que me fortaleceram espiritualmente cada dia na busca de realizar este sonho. Amigas em Deus!

Ao **GAPE**, por todo apoio, com certeza a realização deste trabalho seria muito mais difícil sem vocês. Vocês são incríveis!

À Fundação de Amparo à pesquisa do Estado de São Paulo – **FAPESP** e ao **CNPQ**, pelos apoios financeiros.

À **Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”- ESALQ/USP**, ao **Departamento de Ciência do Solo** e ao **Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição Plantas**, pela infraestrutura e oportunidade concedida.

A todos os funcionários do CENA, pela ajuda no laboratório, e na casa de vegetação para conclusão dos experimentos.

À empresa Intercuf® pela parceria e apoio financeiro concedido, para pagamento do aluguel do pomar onde foi realizado o experimento.

Ao **Allan Lobato**, pelo amor correspondido, carinho e enorme paciência durante a finalização da tese.

A todos que citei e não citei, mas que contribuíram com “tijolinhos na construção” da tese e concretização dos meus sonhos profissionais.

Deus abençoe a todos!

***“Aceite de DEUS tudo que Ele te dá e
Dê para Ele, tudo que Ele te tira
Com grande sorriso”
(Madre Teresa de Calcutá)***

***“Veni, vidi, vici”
(Júlio César)***

SUMÁRIO

RESUMO.....	Erro! Indicador não definido.
ABSTRACT	13
1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Citricultura Brasileira	16
2.2 Fertilização via foliar com micronutrientes em plantas	17
2.3 Zinco no solo	19
2.4 Zinco na planta.....	21
2.5 Fontes de Zn	23
2.6 Isótopo estável ^{68}Zn	26
3 MATERIAL E MÉTODOS	28
3.1 Experimentos	28
3.2 Descrição da área experimental	28
3.3 Experimento 1: avaliação de fontes foliares de zinco.....	30
3.4 Fontes e preparo	30
3.5 Instalação e aplicação dos tratamentos	31
3.6 Coletas de material vegetal e pluviolixiviados das folhas	34
3.7 Experimento 2: aplicação foliar de fontes enriquecidas com ^{68}Zn em diferentes fases de desenvolvimento.	35
3.8 Preparo das fontes	35
3.9 Instalação e aplicação dos tratamentos	36
3.10 Coleta do material vegetal e pluviolixiviados das folhas	38
3.11 Análise do material vegetal	39
3.12 Análises de pluviolixiviados das folhas.....	40
3.13 Cálculos.....	40
3.14 Análise estatística.....	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1 Experimento I: avaliação de fontes de zinco após 72 horas da aplicação foliar ..	43
4.1.1 Teor e acúmulo de zinco nas folhas do citros na fase de floração	44
4.1.2 Teor e acúmulo de zinco nas folhas do citros na fase de frutificação.....	46
4.1.3 Concentração de zinco nos pluviolixivados coletados embaixo das plantas de citros.....	48
4.2 Experimento 2: avaliação de fontes de zinco enriquecidas com ^{68}Zn	51

4.2.1 Absorção e translocação de ^{68}Zn na fase de floração do citros	51
4.2.2 Absorção e translocação do ^{68}Zn na fase de frutificação do citros.....	53
4.2.3 Absorção e Translocação de ^{68}Zn para os frutos novos e maduros.....	56
4.2.4 Concentração de zinco coletado nos pluviolixiviados coletados embaixo das plantas de citros	58
5 CONCLUSÕES	63

Avaliação de fontes, absorção foliar e translocação de zinco (^{68}Zn) em laranjeiras

Os estudos de adubação com zinco foliar em citros desenvolvidos no Brasil são na maioria das vezes limitados às informações das quantidades dos nutrientes absorvidos pelas folhas, porém o transporte do zinco das folhas para outras partes das plantas ainda precisa ser esclarecido. A maioria das investigações sobre tal assunto é vasta de resultados conflitantes. Em vista disso, o uso da técnica com isótopos estáveis é uma ferramenta viável para auxiliar na determinação direta da absorção e translocação de zinco aplicado via foliar no citros. O presente estudo tem como objetivos determinar (i) os teores de zinco nas folhas durante três dias após a pulverização; na fase de floração e frutificação do citros: (ii) teores e acúmulos de zinco nas folhas e frutos; (iii) concentração de zinco nos pluviolixiviados das folhas; (v) absorção e translocação do zinco proveniente das fontes nas folhas; (vi) translocação do zinco proveniente das fontes nos frutos; (vi) concentrações de zinco nos pluviolixiviados das folhas provenientes das fontes. Foram conduzidos dois experimentos na Estação Experimental de Citricultura de Bebedouro-SP. No primeiro experimento foram avaliadas cinco fontes foliares de zinco, EDTA, sulfato, fosfito, quelado aminoácido (AA) e cloreto. No segundo foram avaliadas três fontes enriquecidas com ^{68}Zn , EDTA, fosfito e sulfato, pulverizada na fase de floração e frutificação do citros. Para determinar os pluviolixiviados das folhas nos dois experimentos, colocaram-se recipientes plásticos embaixo das árvores. No experimento 1, todas as fontes aumentaram os teores foliares de Zn. O cloreto de zinco elevou os teores nas folhas novas, frutos novos e maduros. Observou-se que houve lavagem do zinco das folhas pelas chuvas, porém independe da fonte aplicada e depende do tempo decorrido depois da aplicação. Há perda de 11% do zinco aplicado nas folhas pela água da chuva. O zinco proveniente da fonte EDTA foi maior nas folhas novas e frutos novos, colhidos na fase de floração. Na fase de frutificação para os frutos maduros não houve diferença entre o zinco proveniente das fontes

Palavras-chave: Fertilização foliar. Isótopo Estável. Citros. Concentração Zn nos pluviolixiviados.

ABSTRACT

Sources evaluation, foliar uptake and zinc translocation (^{68}Zn) in Orange

Studies of zinc fertilization on citrus foliar developed in Brazil are mostly limited to information of the nutrients quantities absorbed by the leaves, but the zinc transport of the leaves to other parts of the plants need to be clarified. Most investigations on this subject is vast array of conflicting results. As a result, the use of stable isotope technique is a viable tool to assist in the direct determination of zinc uptake and translocation of foliar application in citrus. The present study has as objective to determine: (i) the levels of zinc in leaves during three days after spraying, at flowering and fruiting stage of citrus; (ii) levels and accumulation of zinc in leaves and fruits; (iii) concentration of zinc in rainfall leached of the leaves; (iv) uptake and translocation of zinc from the sources in the leaves; (v) translocation of zinc from the sources in the fruits; (vi) rainfall leached zinc concentrations of the leaves from those sources. Two experiments were conducted at the Experimental Station of Citrus – Bebedouro - SP. In the first experiment were evaluated five foliar sources of zinc, EDTA, sulfate, phosphite, chelated amino acid (AA) and chloride. In the second were evaluated three sources enriched with ^{68}Zn , EDTA, phosphite and sulfate sprayed at flowering and fruiting of citrus. To determine the rainfall leached of the leaves in both experiments, plastic containers were placed under the trees. In experiment 1, all sources increased foliar concentrations of Zn. The zinc chloride increased the levels in young leaves, young fruit and mature. It was observed that there washing of the zinc in the leaves by rain, but independent of the applied source and depends on the time elapsed after application. There is loss 11% of zinc applied to the leaves by rainwater. Zinc from the source EDTA was greater in young leaves and fruits, harvested at flowering stage. During fruiting for the ripe fruit there was no difference among the zinc from the sources.

Keywords: Foliar Fertilization. Stable Isotope. Citrus. Zn concentration in rainfall leached.

1 INTRODUÇÃO

A citricultura é uma das atividades agrícolas mais importantes para o Estado de São Paulo. Para que os índices de produtividade dos pomares se mantenham elevados é necessário que todos os nutrientes estejam em equilíbrio na planta. O desequilíbrio nutricional causado pela deficiência de micronutrientes é um fator limitante ao completo desenvolvimento das plantas cítricas. Entre os micronutrientes mais deficientes no solo está o zinco, em função da sua alta reatividade no solo, esse nutriente é rotineiramente aplicado via foliar para correção e ou prevenção de deficiências.

A deficiência de zinco é caracterizada pela presença de internódios curtos e folhas novas apresentando clorose internerval, redução do limbo foliar, tornando-se pequenas e lanciadas. O termo "*little leaf*" é conhecido mundialmente como o principal sintoma de deficiência de zinco em plantas frutíferas.

Os estudos de adubação foliar com zinco em citros desenvolvidos no Brasil são, na maioria das vezes, limitados a informações das quantidades dos nutrientes absorvidos pelas folhas. O transporte do zinco das folhas para outras partes das plantas ainda precisa ser esclarecido. Resultados da literatura comprovam que a aplicação foliar de zinco é eficiente em aumentar os teores nas folhas, porém, a quantificação dos teores dos nutrientes absorvidos e/ou transportados por esse método de aplicação, geralmente é feita por métodos indiretos ou pelo método da diferença, podendo sub ou superestimar a quantidade do elemento nos tecidos das plantas. Dessa forma o uso da técnica com isótopos estáveis é uma ferramenta viável para auxiliar na determinação direta da absorção e translocação de zinco aplicado via foliar.

Pesquisas com uso de elementos traçadores é uma realidade, porém em condições de campo são muito escassos, dando-se destaque ao ^{68}Zn que não havia estudos com esse isótopo no Brasil até o presente ano.

A diversidade de fontes de fertilizantes foliares existentes no mercado sugere questionamentos sobre a eficiência dessas em aumentar a absorção de nutrientes pelas folhas e translocação para órgãos novos. Um dos aspectos que facilita a entrada do nutriente pelas folhas é o íon acompanhante. A natureza do ligante associado ao zinco pode ser de grande significância para a habilidade do nutriente

em atravessar a cutícula e translocar dentro do tecido vascular. No caso do zinco, esse pode ser absorvido mais rapidamente se estiver associado ao sulfato SO_4^{--} , cloro Cl^- , nitrato NO_3^- , Zn-quelativado ou ácido fosforoso.

Outro ponto importante de se ressaltar sobre a adubação foliar, são as perdas durante o processo de aplicação, que são influenciadas pela direção do vento, umidade, temperatura e pela chuva após a aplicação. Esses fatores podem diminuir a eficiência da adubação e conseqüentemente reduzem a absorção do nutriente pela folha.

A partir desses fatores foram testadas as seguintes hipóteses: (i) o tempo de absorção do zinco pelas folhas depende da fonte (ii) o efeito da aplicação foliar no teor do zinco nas folhas e frutos é dependente da fonte utilizada; (iii) a translocação do zinco absorvido pelas folhas para partes novas da planta é influenciada pela fonte; (iv) parte do zinco aplicado nas folhas é lavado pela água da chuva; (v) a fase fenológica da planta determina a quantidade de zinco absorvido e translocado para os órgãos novos.

O presente estudo tem como objetivos determinar (i) os teores de zinco nas folhas durante três dias após a pulverização; na fase de floração e frutificação do citros; (ii) teores e acúmulos de zinco nas folhas e frutos; (iii) concentração de zinco nos pluviolixiviados das folhas; (v) absorção e translocação do zinco proveniente das fontes nas folhas; (vi) translocação do zinco proveniente das fontes nos frutos; (vi) concentrações de zinco nos pluviolixiviados das folhas provenientes das fontes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Citricultura Brasileira

O Brasil apresenta elevada eficiência na cadeia produtiva do citros. Desde a produção de mudas e viveiros certificados, plantio, manejo dos pomares de laranjeiras, produção do suco de laranja até a distribuição internacional que levam ao consumidor europeu, norte-americano e asiático produtos citrícolas com dezenas de especificações para as mais variadas aplicações com excelência inigualável.

A produção nacional representa 50% da produção mundial de suco de laranja e exporta 98% do que produz, representando 85% da participação no mercado mundial (NEVES et al., 2011), retornando por ano ao país entre 1,5 a 2,5 bilhões de dólares. Em praticamente 50 anos, a cadeia produtiva trouxe diretamente do consumidor mundial de suco de laranja quase US\$ 60 bilhões ao Brasil a preços atuais. O Estado de São Paulo é o maior produtor de laranjas, com produção estimada de 280 milhões de caixas na safra de 2011/2012 (AGRIANUAL, 2011). Entretanto, os custos de produção são elevados, mesmo com o atual modelo de produção em alta escala, pomares mais adensados, irrigação e exclusividade de produção para a indústria de suco. A queda de produtividade, ocorrida no período de 2009/2010 foi devido às chuvas durante a formação da florada, que estimularam a incidência da podridão floral, doença causada pelo fungo "*Colletotrichum acutatum*". Outro fator negativo foi a estiagem que iniciou no outono e se estendeu por todo o inverno, causando perda de peso e até a queda dos frutos. Com o aumento da incidência do "*Huanglongbing*" anteriormente chamada de "*greening*", o salto positivo verificado na década passada em produtividade será difícil de observar nesta década.

A crise atual na citricultura brasileira não é de hoje, mas este ano tomou proporções alarmantes, o cenário negativo atual depende de vários fatores, entre eles, os estoques elevados de suco no País, após a super safra de 2011, a redução do consumo de suco no mundo e a proibição das exportações para os Estados Unidos em razão de o Brasil usar o carbendazim, fungicida proibido pelos americanos (BRANT, 2012). Acarretando em mais de 40 mil empregos que deixaram de ser gerados, milhões de laranjas apodrecendo nos pomares, essa crise é estrutural em toda cadeia produtiva do citros e não apenas dos citricultores (BRANT, 2012).

2.2 Fertilização via foliar com micronutrientes em plantas

As informações clássicas sobre fertilização foliar são de 1844, quando Wittwer et al, (1963) relataram que as aplicações de sais solúveis de ferro para o controle da clorose no campo se constituíram de “alimentação foliar”. Posteriormente, surgiram estudos semelhantes para comprovar que os nutrientes eram absorvidos e translocados, como de Wittwer (1970) utilizando o radioisótopo ^{32}P em folhas de feijão.

No Brasil, as primeiras pesquisas com fertilizantes foliares tiveram início no final do século XIX com Dafert et al, (1929), estudando a absorção de P em cafeeiro. Posteriormente, vários autores trabalharam no assunto, Alexander (1986); Boaretto et al, (1983, 1986, 1987, 2000, 2002); Boaretto e Rosolem, (1987); Camargo e Silva, (1990); Malavolta, (1994), dentre outros.

A absorção de nutrientes via foliar se dá em três passos. Depois da deposição do elemento na superfície da folha, os nutrientes (1) atravessam a cutícula e as paredes das células; (2) são absorvidos na superfície do plasmalema; (3) passam através da membrana citoplasmática e entram no citoplasma e vacúolo (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997). A primeira barreira a ser vencida pelo nutriente é a cutícula, formada por uma cobertura de cera, uma camada intermediária espessa, contendo cutina embebida em cera (a cutícula propriamente dita) é uma camada interna formada por cutina e cera, combinada com outras substâncias, como pectina, celulose e outros carboidratos, e um segundo polímero lipídico, formado por hidrocarbonetos longos chamado de cutano (JEFFREE, 2006). Nas folhas maduras de citros a cutícula é considerada espessa, com cerca de 4 μm (LEECE, 1976), com a função principal de reduzir a perda de água e nutrientes pela transpiração excessiva das plantas.

A fertilização foliar é definida como a aplicação de nutrientes solúveis na parte aérea das plantas, visando complementar a nutrição nos períodos de grande consumo de nutrientes, e favorecer o equilíbrio nutricional (BRAKEMEIER, 1999). Essa prática é comum nos pomares citrícolas, com objetivo de correções de deficiências e complementação à fertilização via solo (BOARETTO; ROSOLEM, 1989), resultando em economia na utilização de fertilizantes (DECHEN; NEVES 1988; WINTER et al, 1963; STOLLER, 1989).

Muniz (1995) comprovou a eficiência da aplicação de Zn via foliar em cafeeiros, principalmente em lavouras implantadas em solos de textura argilosa, onde ocorre forte adsorção desse micronutriente por óxidos. Em estudo para determinar a posição foliar com maior absorção do Zn em mudas de café em casa de vegetação, concluiu que há pouca translocação de Zn aplicado nas folhas basais do cafeeiro, porém quando esse nutriente foi aplicado nas folhas apicais, translocou para as folhas da base (MALTA et al., 2003).

Em estudos realizados com laranjeiras, observou-se que a aplicação foliar foi o modo mais eficiente em fornecer B, Mn e Zn às folhas, porém insuficiente para alterar os teores nas folhas novas das laranjeiras que brotam nos novos fluxos vegetativos. Os resultados indicam que menos de 10% desses nutrientes depositados na superfície das folhas são absorvidos e, menos de 1%, redistribuído a outras partes do ramo (BOARETTO et al., 2003).

A velocidade de absorção dos nutrientes pelas folhas difere quanto às fontes utilizadas, às épocas e aos modos de aplicação. Segundo Wittwer, citado por Faquin (1994), a velocidade de absorção foliar do Zn, considerando-se absorção de 50% do total, varia de 1 a 2 dias, de acordo com a habilidade de absorção da planta estudada. Franco et al. (2005) concluíram que o sulfato de zinco ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) apresenta maior adsorção à parede celular nas folhas de feijão e café do que o ZnEDTA, demonstrando que a retenção cuticular de Zn é uma importante barreira à absorção foliar do elemento fornecido via $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Em pesquisa realizada com trigo objetivando avaliar as fontes foliares: óxido, ZnEDTA, “*glycine-chelated* Biomin Zn”, sulfato de zinco, com ureia na dose de 3,5 mM, resultando em maiores concentrações de zinco nos tecidos com o uso da fonte “*glycine-chelates* Biomin Zn”, seguida pela fonte sulfato, e o EDTA foi muito inferior ao controle (HASLETT, REID e RENGEL, 2001). No entanto, Erenoglu et al. (2002) em estudo com aplicação foliar de $^{65}\text{ZnSO}_4$, em experimento de casa de vegetação verificaram que, independentemente da idade e estado nutricional de duas cultivares de trigo, resultaram em taxas de absorção semelhantes nas duas cultivares de trigo.

A maioria dos micronutrientes apresenta baixa mobilidade no floema e isso limita a redistribuição dos mesmos na planta. Apesar disso, a aplicação de micronutrientes, principalmente boro e zinco nas plantas cítricas tem sido usualmente feita por meio de pulverizações foliares. Pesquisas demonstram que há

eficiência da aplicação foliar do Zn, Mn e Fe, porém é necessário aplicá-los a cada fluxo de vegetação nova, já que os nutrientes aplicados na vegetação anterior não se redistribuem para os tecidos novos (LABANAUSKAS et al., 1964; EMBLETON et al., 1965).

Em pesquisa realizada em casa de vegetação, objetivando avaliar a contribuição do Zn aplicado nas folhas e no solo para os órgãos desenvolvidos após a aplicação em laranjeiras 'Valência', pulverizando 80 ml de solução com $^{65}\text{ZnCl}_2$ na concentração de $0,25 \text{ g L}^{-1} \text{ Zn}$, durante o florescimento, e também em mudas que receberam aplicação de $^{65}\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ no plantio, resultou no aumento do teor de Zn nas folhas que receberam a aplicação e o Zn aplicado no solo, contribuiu para aumentar os teores de Zn nos órgãos que nasceram após adubações (SARTORI et al. 2008). Sartori et al., (2010) observaram que cerca 2% do ^{65}Zn aplicado em folhas de laranjeiras foi translocado para as partes novas da planta, quando aplicado em mudas em casa de vegetação.

Na literatura nacional, existem inúmeros resultados de pesquisas sobre adubação foliar em plantas perenes, anuais ou frutíferas, relatando sobre aumentos de teores foliares, translocação e redistribuição de alguns micronutrientes (MUNIZ, 1995; BOARETTO et al. 2003, FRANCO et al, 2005; BOARETTO, 2006; SARTORI, 2007 e SARTORI et al. 2010). Porém, são poucos os resultados que afirmam que tal técnica aumenta as produtividades das culturas no campo, sendo esse um dos maiores desafios da fertilização foliar no Brasil.

2.3 Zinco no solo

O zinco é um metal de transição de cor branco-azulada, forma cristalina hexagonal compacta, número atômico 30, massa atômica: 65,38 u.m.a e não sofre transformações de valência, apresentando um único estado de oxidação.

O zinco é encontrado em todo ambiente (ar, água e solo). É encontrado na natureza associado ao chumbo, cobre, prata e ferro, principalmente na forma de sulfetos. O minério sulfetado de zinco está sujeito a grandes transformações na zona de oxidação, formando óxidos, carbonatos e silicatos. Pela sua propriedade anticorrosiva, o zinco tem larga aplicação na construção civil, na indústria automobilística e de eletrodomésticos, destacando-se o seu uso na galvanização como revestimento protetor de aços estruturais. O óxido de zinco é usado em

produtos químicos e farmacêuticos. Na forma metálica não é considerado tóxico aos humanos, no entanto na forma de óxido ou sulfeto, são nocivos quando inalados.

O conteúdo de zinco nos solos é altamente dependente da composição geoquímica do material de origem, intemperismo da rocha e em alguns casos a poluição ambiental e atividade agrícola podem contribuir para o aumento do conteúdo do zinco no solo (ALLOWAY, 2008). A deficiência de zinco nos solos brasileiros é muito comum, assim como em solos dos Estados Unidos, da Austrália, da Europa e outros países desenvolvidos, e está associado à pobreza do material de origem. Em contrapartida, plantas cultivadas em solos com alto conteúdo de zinco total podem apresentar deficiência do nutriente, isso indica que o teor total no solo não pode ser levado em consideração, pois esse pode estar associado a outras formas não disponíveis para as plantas (ALLOWAY, 2003)

A distribuição da quantidade total de zinco nos solos compreende as formas: solúvel na solução do solo; trocável que está adsorvido nos coloides por força eletrostática; adsorvido nos complexos orgânicos formando quelatos; ocluso que está fixado nos cristais de óxidos de ferro e alumínio e zinco ligado aos minerais primários e secundários (ALLOWAY, 2008).

Em estudo realizado em vários perfis de solos do Estado de São Paulo para avaliar os teores de zinco extraído por diferentes métodos e a influência de alguns atributos do solo observaram que os teores são relativamente altos, mas apenas pequena fração desses está disponível e observaram que houve elevadas correlações entre os extratores DTPA, EDTA, HCl e Mehlich⁻¹ indicando similaridade nas formas extraídas de Zn pelos extratores (VALADARES et al. 2009).

Para o Estado de São Paulo, Abreu et al. (2005) sugeriram os seguintes valores de interpretação para Zn, extraídos com DTPA pH 7,3, em mg dm⁻³: baixo (0-0,5), médio (0,6-1,2), alto (1,3-2,3), muito alto (2,4- 15), toxidez (>130).

Com auxílio da técnica de fracionamento isotópico, Arnold et al. (2010) mostraram evidências para os mecanismos de absorção de zinco via radicular em genótipos de arroz cultivado em solução nutritiva. O zinco livre na solução do solo pode ser adsorvido nas superfícies das raízes por óxidos de ferro, e/ou pode ser complexado por fitosideróforos e ser absorvido via difusão, porém mais lentamente devido ao alto peso do complexo.

2.4 Zinco na planta

O zinco é essencial para o crescimento das plantas, animais e seres humanos. A essencialidade do zinco para as plantas foi estabelecida cientificamente por Chandler e colaboradores em 1931. Em certas partes do mundo, a existência da deficiência de zinco foi reconhecida há apenas 30 anos. As razões para o reconhecimento do zinco como um elemento essencial estão relacionadas às funções vitais que esse micronutriente desempenha no metabolismo das plantas, relacionadas ao crescimento e a maturação.

O Zn é constituinte de diversas enzimas, como anidrase carbônica, isomerase de fosfomanose, desidrogenase láctica, desidrogenase alcoólica, aldolase, desidrogenase glutâmica, carboxilase pirúvica, sintetase do triptofano e ribonuclease, dentre outras. Participa também como ativador enzimático das proteinases, peptidases e fosfohidrolases, além de atuar em processos como: respiração, controle hormonal, síntese de proteínas e formação de auxina (FURLANI, 2004). Esse nutriente certamente é um cofator do DNA dependente do RNA polimerase e está envolvido no processo de transcrição (FALCHUK et al., 1977).

O zinco faz parte de mais de 70 metaloenzimas já identificadas em plantas, e as formas predominantes são complexos de baixo peso molecular, metaloenzimas de armazenamento, íons livres e formas insolúveis associadas à divisão celular (BROWN et al., 1993). No citros, especificamente o zinco é precursor de reguladores vegetais (e.g. auxinas); responsável pelo desenvolvimento de cloroplastos e alongação de ramos (MATTOS JUNIOR et al. 2006).

Esse elemento é absorvido pelas plantas na forma de Zn^{2+} , ou como molécula orgânica que complexa o metal e facilita sua entrada na célula. O Zn absorvido pelas raízes é rapidamente transportado para o colmo, e o Zn absorvido pelas folhas é transportado para outras partes da planta via floema, (LONGNECKER; ROBSON, 1993).

A partir do genoma da *Arabidopsis thaliana*, um grande número de transportadores de cátions, potencialmente envolvidos na homeostase dos metais foi identificado (MASER et al., 2001). Alguns genes ZIP-*n* são constitutivos e induzidos pela deficiência de Zn, sendo ativos na absorção do Zn e de outros metais, mas não na de Fe (REID; HAYES, 2003).

Ishimar, Bashir e Nishizawa (2011) esclarecem os possíveis mecanismos envolvidos na absorção e translocação do Zn em plantas de arroz, desde a rizosfera até o transporte para dentro das células é via alguns genes, porém, em frutíferas permanecem dúvidas.

A concentração de Zn considerada adequada na matéria seca de folhas de laranjeira, compreende a faixa de 25 a 100 mg kg⁻¹, no solo a faixa de concentração considerada adequada, está entre 2,0 e 5,0 mg dm⁻³ de Zn extraído com DTPA (GPAC, 1997). Quando os nutrientes estão disponíveis no solo, as plantas cítricas absorvem durante o ano todo, porém com maior intensidade durante o florescimento, que ocorre entre setembro e dezembro, e durante a formação de folhas e ramos novos de março a abril (CASTRO et al., 2001).

Pinton et al. (1993) constataram que o Zn desempenha importante papel na manutenção da integridade e seletividade das membranas da raiz, na ausência desse nutriente, a permeabilidade da plasmalema das células radiculares é aumentada pela absorção do fósforo, sendo apontada como uma das justificativas mais prováveis para a ocorrência de deficiência de Zn induzida por P na planta.

As principais alterações que ocorrem na planta em função da deficiência de Zn são (a) alteração no metabolismo de carboidratos decorrente da diminuição da atividade da anidrase carbônica, enzima presente no citoplasma e nos cloroplastos; (b) inibição da fotossíntese, possivelmente devido a alterações nos cloroplastos, acarretando no desarranjo no transporte eletrônico; (c) inibição da desidrogenase de álcoois, proporcionando acúmulo de acetaldeído nas raízes, alterando o processo anaeróbico da respiração; (d) redução da atividade da polimerase de RNA, provocando aumento nos teores de aminoácidos e amidas, redução no teor de proteínas, redução na integridade dos ribossomos ou indução na degradação de RNA; (e) baixa atividade da dismutase de superóxido eleva os níveis de radicais livres de O₂ que destroem as ligações duplas dos ácidos graxos poli-insaturados e fosfolipídios nas membranas, aumentando o vazamento de solutos pelas membranas (K, açúcares e aminoácidos), podendo causar necrose e atrofia, destruindo os cloroplastos das folhas, somente em condições de intensa luminosidade; (f) perda da integridade da membrana, seja pela baixa atividade da dismutase de superóxido ou também pela quebra das ligações do Zn com os grupos sulfidrilos (-SH) (FURLANI, 2004).

Malavolta (1980) relatou que plantas deficientes em Zn apresentaram redução das moléculas de RNA e redução da síntese de proteínas, dificultando assim a divisão celular. A redução do RNA ocorre por que o Zn inibe parcialmente a atividade da RNase, responsável pela hidrólise do RNA. Takatsuji (1999), *apud* Epstein e Bloom (2006), relataram que o crescimento depende da síntese de proteína, que depende da transcrição do DNA, e o Zn faz parte de uma proteína responsável pela transcrição de DNA, denominada de “dedos de Zn”.

2.5 Fontes de Zn

A essencialidade dos micronutrientes para as plantas é fato comprovado há vários anos, e a fertilização com esses nutrientes são imprescindíveis para produtividade satisfatória, porém ainda existem dúvidas a respeito do comportamento de várias fontes.

O manejo adequado da adubação com micronutrientes, segundo Lopes et al. (1991), seria integrar os dados de calibração de métodos de análises de solo e plantas em função da produtividade e exportação dos micronutrientes pela cultura. No entanto, a falta de informação sobre diversas fontes, modos de aplicação em diferentes solos e culturas, têm dificultado essa integração. Para alguns micronutrientes, aplicação via solo é mais eficiente, para outros a aplicação foliar, sendo que essa técnica permite rápida absorção pela planta.

As fontes de Zn mais encontradas no mercado brasileiro são: sulfato, cloreto, nitrato, óxidos, hidroxidos, oxissulfato, carbonato, quelatos e fosfitos. Os sais metálicos com sulfatos, cloretos e nitratos são solúveis em água. Os óxidos e os carbonatos são insolúveis em água. Os oxissulfatos são produtos com maior ou menor grau de solubilidade em água, dependendo das quantidades de H_2SO_4 adicionadas na sua rota de produção. Em geral, as fontes mais solúveis (sais e quelatos) são as mais caras por unidade de nutriente (LOPES, 1999).

As fontes sulfato, hidróxido e carbonato são as mais empregadas na fabricação de fertilizantes foliares (WALLIHAN; HEYMANN-HERSCHBERG, 1956). O sulfato de Zn é uma das fontes de Zn mais solúveis, porém nem sempre as fontes com maior solubilidade são as mais eficientes quando aplicadas no solo (WESTFALL; AMARANI e PETERSON, 1999).

O termo quelato vem do grego “*chele*” que se refere à pinça de lagosta (MORGAN; DREW, 1920). Os quelatos sintéticos são formados pela combinação de

agente quelatizante com um metal através de ligações coordenadas. A estabilidade da ligação quelato-metal determina, geralmente, a disponibilidade do nutriente aplicado para as plantas. Os quelatos são geralmente bastante solúveis, mas, diferentemente dos sais simples, dissociam-se muito pouco em solução, isto é, o ligante tende a permanecer ligado ao metal. Esse fato é a principal vantagem dos quelatos, permitindo que Cu, Fe, Mn e Zn permaneçam em solução em condições que normalmente se insolubilizariam, como em soluções concentradas com reação neutra ou alcalina (pH 7,0 ou maior) e em solos calcários (VOLKWEISS, 1991).

Um quelato eficiente é aquele no qual a taxa de substituição do micronutriente quelatizado por cátions do solo é baixa, mantendo, conseqüentemente, o nutriente aplicado na forma de quelato, por tempo suficiente para ser absorvido pelas raízes das plantas (LOPES, 1991). Os principais agentes quelatizantes utilizados na fabricação de fontes de micronutrientes são: ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), ácido N (hidroxietil) etilenodiaminotetraacético (HEDTA), ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA), ácido etilenodiamino (o-hidrofênol acético) (EDDHA), ácido nitrilo acético (NTA), ácido glucoheptônico e ácido cítrico, sendo o mais comum o EDTA (LOPES, 1999).

Benson et al. (1995) aplicaram dois quelatos, EDTA-Zn e ZnEDTA-OH, em pêssago, maçã, e cereja nas doses de 1,5; 1 e 2 kg por planta em duas épocas de aplicação via solo. O tratamento com 2 kg ha⁻¹ aumentou o zinco nas folhas do pêssago para ambas as épocas, ao passo que com 1kg ha⁻¹ aumentou o teor de zinco nas folhas da maçã e cereja apenas em uma época.

O fosfato na forma reduzida (HPO₄⁻²; Pi), conhecido como fosfito (HPO₃⁻²; Phi), é utilizado em sistemas de produção de várias culturas de importância econômica com efeito fungistático (CARSWELL et al. 1997). Nessa forma, um hidrogênio substitui um dos oxigênios ligados ao átomo de P, alterando a conformação da molécula (CARSWELL et al. 1996; SINGH et al. 2003).

Nos últimos anos, o interesse pelas propriedades nutricionais do Phi tem estimulado a sua comercialização como fertilizante foliar. Isso está ocorrendo em função da constatação de alguns benefícios atribuídos a essa molécula, como o incremento do florescimento e frutificação em plantas cítricas (RICHARD, 2000). Este autor explica ações positivas dos adubos contendo Phi: i) fornecendo forma prontamente disponível para absorção pelas raízes, devido à sua menor fixação no

solo; ii) maior eficiência para adubação foliar, dada a sua mais pronta absorção quando comparado ao Pi.

O fosfito é comercializado há algum tempo na forma de etil fosfonato (Fosetyl- Al) e, mais recentemente, como sal de potássio, sendo indicado no controle dos fungos do gênero *Phytophthora* e dos fungos de podridões do colo, raiz, tronco e frutos. Na forma de sal de potássio, parece ter o mesmo efeito que o Fosetyl-Al, fungicida recomendado para o controle de oomicetos como *Pythium* spp. e *Phytophthora* spp. O Fosetyl-Al é constituído por três moléculas de etil fosfonato ligadas ao alumínio que neutraliza suas cargas negativas. O fosfito é liberado pela hidrólise do etil fosfonato, conferindo à planta, proteção contra fungos patogênicos (McDONALD, 2001). Processo análogo parece ocorrer para os fosfitos (FENN e COFFEY, 1989; NIERE et al., 1994), que causa acúmulo de fósforo nas formas de polifosfato e pirofosfato em *Phytophthora*, estando a redução da doença em questão relacionada ao metabolismo do pirofosfato, o qual interfere em várias vias metabólicas essenciais ao crescimento fúngico (NIERE et al., 1994). Zambrozi (2011) comprovou que o fosfito não contribui nutricionalmente com P para laranjeiras.

Os fosfitos também têm sido estudados como fonte de micronutrientes para as plantas e tem apresentado respostas interessantes, pois possuem rápida absorção e excelente complexante, favorecendo absorção de B, Zn, Mo, K e outros elementos, sendo a forma líquida a mais comum, mas recentemente também são comercializados na forma de sais (VITTI et al. 2012)

Há no mercado produtos foliares quelatos de aminoácidos. Os quelatos compostos por aminoácidos possuem vantagens, pois os ligantes não são sintéticos com a maioria dos quelantes disponíveis. Os aminoácidos são metabolizados pela planta sem deixar resíduos que possam ser lixiviados pela água como alguns agentes quelantes. As plantas têm afinidade natural para metabolizar os aminoácidos ligantes. Quando um íon estiver ligado quimicamente ao aminoácido, o resultado é um complexo que é transportado através da membrana das células de forma simples, sem gasto energético. Essa hipótese é descrita por Payne, (1972 e 1977) *apud* Dewayne Ashmed (1986).

Minerais completamente quelatados com aminoácidos apresentam cargas neutras não atraindo e nem repelindo cargas negativas da superfície das folhas, conseqüentemente, tendo passagem livre através das barreiras. Quando os

quelatos de aminoácido chegam à membrana celular, são reconhecidas pelos mecanismos de absorção como fonte de nitrogênio orgânico. Como resultado, todo o quelato de aminoácido entra muito rápido e eficiente pela célula (ASHMEAD, 1986).

Sempionato e Grassi Filho (1992) estudaram aplicação de micronutrientes via foliar, contendo 60 g L⁻¹ de Zn, 20 g L⁻¹ de Mn e 5 g L⁻¹ de B, mais matéria orgânica constituída de aminoácidos, para verificar sua eficiência quando comparado com produtos quelatizados, como Fertamin Citros, com conteúdo mínimo de 60 g kg⁻¹ de zinco, 20 g kg⁻¹ de manganês e 5 g kg⁻¹ de boro. Em mudas de tangerineira 'Sunki', com oito aplicações em intervalos semanais após os 45 dias de emergência, o produto Fertamin Citros foi mais eficiente na elevação dos níveis de micronutrientes nas folhas, principalmente Zn e Mn.

Stacey e Oosterhuis (2005), com objetivo de determinar se o EDTA afetaria absorção do Zn e Fe em folhas de citros, emergindo as cutículas das folhas em solução de Zn-EDTA e sulfato, concluíram que o Zn-EDTA reduziu em 83% absorção do zinco na cutícula isolada e os autores atribuíram isso à competição do EDTA com os poros cheios de água.

Lester e Jifon (2006) investiram na aplicação foliar metalosate[®] de potássio na melhora da qualidade de frutos de melão e concluíram que a diferença foi mínima entre a fonte inorgânica (KCl) e o metalosate[®] de potássio para a qualidade dos frutos. Albuquerque e Dantas (2006), ao utilizarem aminoácidos em pulverizações foliares na cultivar uva, obtiveram frutos com melhor coloração e sabor, o que os tornava mais indicados para a comercialização. Ainda nesse sentido, Albuquerque et al, (2008), objetivando avaliar absorção de N via foliar com aplicação de quelato de aminoácidos comerciais em mudas de videira, concluíram haver absorção de N pelas folhas da cultivar Thompson Seedless.

2.6 Isótopo estável ⁶⁸Zn

O zinco é um metal de transição de número atômico 30 sendo 23º elemento mais abundante no planeta terra. Existem cinco isótopos estáveis do zinco: ⁶⁴Zn (48,63%), ⁶⁶Zn (27,90%), ⁶⁷Zn (4,90%), ⁶⁸Zn (18,75%) e ⁷⁰Zn (0,62%). Um átomo é composto de um núcleo cercado por elétrons e composto de prótons (Z) e nêutrons (N) que somados constituem a massa do átomo. Com o desenvolvimento das técnicas de análise (ICP-MS Espectrômetro de massa com fonte de plasma) tornou-

se possível a separação dos elementos pelo peso das massas, pois a detecção do aparelho é baseada na razão massa/carga.

As pesquisas com isótopo ^{68}Zn são bem escassas, assim optou-se por relatar estudos com outros isótopos e ou radioisótopos. Aproximadamente 30 radioisótopos de Zn têm vida curta e possuem massa atômica que varia de 54 a 83, e a meia vida mais longa ($^{65}\text{Zn}_{t_{1/2}} = 244,26$ dias) é frequentemente utilizada como marcador Zn nas plantas. Altos enriquecimentos isotópicos de Zn em raízes e baixos em caules de plantas têm sido relatados por Weiss et al. (2005).

A absorção de radiozinco (^{65}Zn) pelas folhas do cafeeiro jovem foi de 2,8 a 4,0 vezes superior do que a radicular, quando pulverizado na folha superior, inferior e em ambas as superfícies, mostrando maior eficiência no aproveitamento do Zn, quando aplicado nas folhas das frutíferas, principalmente em solos argilosos mais compactados, em que a melhor aplicação de Zn seria via foliar (MALAVOLTA, 1976)

O ^{68}Zn é utilizado em alguns estudos biológicos no mundo inteiro, para elucidar as rotas metabólicas que envolvam o zinco em plantas e seres humanos, porém o grande entrave desse elemento está na sua determinação em matriz vegetal, pois existem uma série de interferências que podem influenciar de modo negativo nos resultados obtidos. Mestek et al. (2001) em estudo para validar análise de zinco por diluição isotópica por ICP-MS em material vegetal, observaram que o Bário é o elemento que mais interfere nas determinações.

Zhang (1993) pesquisou em trigo diferentes formas de zinco, sulfato e Zn-EDTA, no apoplasto radicular em solução nutritiva, observou que o ZnSO_4 apresentou alta adsorção à parede celular, em relação ao ZnEDTA, justificando esse fato com a alta afinidade que o Zn^{2+} dissociado do ZnSO_4 tem pelas cargas existentes na parede celular, o que não acontece com o Zn do ZnEDTA, o qual se apresenta quelatizado e, portanto, praticamente sem cargas livres.

Outro experimento conduzido com solução nutritiva para avaliar o efeito do suprimento de N na absorção, translocação raiz – parte aérea e retranslocação do ^{65}Zn aplicado via foliar em trigo, resultou aumento em até 3 vezes a absorção do zinco no fornecimento do N via radicular; em 8 vezes a translocação do zinco da raiz para parte aérea do trigo e retranslocação do zinco das folhas velhas para as folhas novas, e para os grãos se mostraram ligados positivamente ao suprimento de N, principalmente quando aumentada a dose de N (ERENOGLU et al., 2011)

Wul et al. (2010) pesquisando a translocação de Zn em arroz a partir da aplicação foliar com $^{68}\text{ZnSO}_4$ concluíram que a remobilização de Zn para os grãos de arroz é pequena. No entanto, Zhang (1995) investigando absorção e translocação do ^{68}Zn aplicado em folhas de pistache e nozes, observou que o máximo de absorção de Zn aconteceu depois de 3 dias da aplicação em folhas maduras e imaturas e mais Zn foi recuperado nas folhas imaturas que as maduras.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Experimentos

Os experimentos foram conduzidos a campo na Estação Experimental de Citricultura no município de Bebedouro – SP (EECB), situada a 20°53'16" de latitude sul e 48°28'11" de longitude e altitude de 601 m, em pomar com 3 anos de idade e em início de produção de laranjeira Valência, enxertada em *Citrumelo Swingle*.

Figura 1 - Vista da área experimental

Foto: Guedes, 2012

3.2 Descrição da área experimental

A região de Bebedouro possui clima do tipo tropical Aw, de acordo com classificação climática de Köppen-Gager, com temperatura média de 31°C e mínima de 17,5°C, segundo média histórica da região. A precipitação anual média é de 1440

mm. O solo da área experimental foi classificado como Latossolo Vermelho distrófico típico (EMBRAPA, 2006). A caracterização química do solo foi realizada de acordo com a metodologia descrita pela Embrapa, (1997). O teor de zinco no solo (Tabela 1) encontrado nas profundidades de 0-20 e 20-40 cm estavam abaixo da faixa considerada ideal para citros 2,0 a 5,0 mg dm⁻³ (Quaggio et al. 1997).

Tabela 1 - Características químicas do Latossolo Vermelho distrófico típico, área experimental da Estação Experimental de Citricultura de Bebedouro- SP

Prof. cm	pH CaCl ₂	M.O g dm ⁻³	P mg dm ⁻³	K -----mmol _c dm ⁻³ -----	Ca	Mg	H+Al mmol _c dm ⁻³	CTC	SB	V %	B -----mg dm ⁻³ -----	Cu	Fe	Mn	Zn
0-20	5,7	17,3	19	3,3	27,0	6,2	15,5	54,8	39,3	71,1	0,4	1,1	24,0	5,9	1,0
20-40	5,5	15,2	12	2,3	19,2	5,7	17,0	44,3	27,3	60,9	0,1	0,7	17,0	2,8	0,9

O pomar foi plantado em novembro de 2006, com espaçamento 6,0 x 2,5 m, fertilização de plantio com 350g de superfosfato simples e 250 g de calcário por metro linear. Foram realizadas adubações de manutenção com N-P₂O₅-K₂O e correção do solo quando necessário. Realizou o controle de ervas daninhas na entrelinha do pomar em pós-emergência do mato com barra lateral tratorizada utilizando-se glifosato (480 g L⁻¹) na dosagem de 3,0 L ha⁻¹ com volume de calda de 280 L ha⁻¹. O controle de pragas e doenças foi feito com pulverizações constantes com produtos específicos. A primeira produção foi registrada em 2009, com produtividade média de frutos 5,4 t ha⁻¹.

Para a instalação dos experimentos, em fevereiro de 2010, foram suspensas as pulverizações com produtos que contêm zinco em sua composição. Antes da instalação do experimento foi feita na área experimental (Figura 1) a caracterização do estado nutricional do pomar, coletando-se a 3ª folha a partir do fruto, gerada na primavera, com 6 meses de idade, em ramos com frutos de 2 a 4 cm de diâmetro, sendo amostrado 4 folhas por planta, num total de 25 árvores do talhão. A caracterização do estado nutricional das plantas observou-se que para o zinco, o nível estava deficiente na planta, considerando a faixa adequada de 35-50 mg kg⁻¹ segundo Quaggio et al. (1997) (Tabela 2).

Tabela 2 - Caracterização do estado nutricional das plantas de citros antes da instalação do experimento

Folhas	N	P	K	Ca	Mg	S	B	Cu	Fe	Mn	Zn
	-----g kg ⁻¹ -----						-----mg kg ⁻¹ -----				
	27	1,0	14	37	2,0	1,9	49	13	118	48	30

3.3 Experimento 1: avaliação de fontes foliares de zinco

O experimento 1 foi constituído por cinco tratamentos com aplicação de fertilizantes foliares de zinco: sulfato de zinco, fosfito de zinco, AA-Zn (quelato de aminoácido), cloreto de zinco, EDTA-Zn e um tratamento controle sem aplicação de Zn. O delineamento experimental foi em blocos casualizados com 4 repetições, totalizando 24 parcelas. Cada parcela experimental foi composta por 5 plantas, sendo que as 3 plantas centrais foram consideradas como úteis, das quais foram realizadas as avaliações.

3.4 Fontes e preparo

O EDTA- Zn foi preparado no laboratório do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) a partir da dissolução de 1 mol de ZnCl em água e misturado com 1 mol EDTA, estabilizando o pH em 5,0. Foram utilizados cloreto e o sulfato de zinco PA e os produtos comerciais: fosfito e quelato de aminoácido (AA Zn) (Tabela 3). A dose de zinco aplicada foi única para todos os tratamentos, correspondendo à concentração 700 mg L^{-1} de Zn, 4 L planta^{-1} (2.800 mg de Zn) em cada fonte utilizada, segundo a recomendação oficial para o Estado de São Paulo (GPAC,1997).

Tabela 3 - Caracterização dos tratamentos no experimento 1

	Fonte	Garantias mínimas ⁽¹⁾ de Zn (%)
1	Controle	-
2	Sulfato de Zn ⁽²⁾	20
3	EDTA Zn ⁽³⁾	7
4	Fosfito-Zn ⁽⁴⁾	8
5	AA- Zn ^{(4) (5)}	6
6	Cloreto de Zn ⁽²⁾	24

⁽¹⁾Garantias mínimas segundo a legislação brasileira;

⁽²⁾ Produtos Pró Análise (PA);

⁽³⁾ Fontes líquidas;

⁽⁴⁾ Sal comercial;

⁽⁵⁾ Quelato de aminoácido.

Para caracterização mais detalhada do quelato de aminoácido (AA-Zn), realizou-se análise cromatográfica de aminoácidos, segundo metodologia descrita por White, Hart e Fry (1986). A glicina foi o aminoácido encontrado em maior concentração nesses fertilizantes foliares, representando 98% dos AA. A Figura 2

ilustra o balanço hídrico durante as pulverizações, destacando os dias em que foram realizadas as pulverizações foliares.

Figura 2 - Balanço Hídrico quinzenal, destacando as épocas de aplicação dos tratamentos registradas pela Estação Experimental de Citricultura de Bebedouro

3.5 Instalação e aplicação dos tratamentos

A primeira aplicação foliar foi realizada no dia 18 de outubro de 2010, época em que as plantas lançavam os fluxos de primavera, início da floração. No dia 20 de janeiro de 2011 realizou-se a segunda aplicação, período de frutificação, frutos com diâmetro aproximado de 4 mm (tamanho de “chumbinho”). Antes das pulverizações, alguns ramos das plantas foram marcados com fitas coloridas, para identificar as folhas novas que surgiram após cada aplicação. Figura 3 aplicação dos tratamentos.

Figura 3 - Aplicação dos tratamentos

Foto: Guedes, 2012

Embaixo de cada planta útil da parcela foram colocados quatro recipientes de plástico com capacidade de 3,5 L, distribuídos nos quatro quadrantes, a fim de coletar a água da chuva que percolava pelas folhas da planta após as chuvas (Figura 4).

As fontes de Zn foram aplicadas via pulverização tratorizada do tipo “pistola”, com volume de 4 L planta⁻¹, direcionando o jato de solução por toda planta (Figura 3). Após aplicação de cada fonte, o tanque foi cuidadosamente lavado entre um tratamento e outro a fim de evitar a contaminação entre as fontes.

Figura 4 - Disposição dos recipientes de plástico embaixo das plantas

Foto: Guedes, 2012

Os dados climáticos de temperatura, umidade relativa, velocidade média do vento, direção do vento e velocidade máximos do vento obtidos nos dias da primeira e segunda pulverização foliar estão representados na tabela 4.

Tabela 4 - Data, hora, temperatura, umidade relativa, velocidade média do vento, direção do vento e velocidade máxima do vento nos dias da primeira e segunda pulverização foliar

Data	Hora	Temp. (°C)	UR (%)	Vel.vento média (m s ⁻¹)	Vel.vento Máx (m s ⁻¹)
18/10/2010	17:00	26,5	55,1	3,0	5,3
18//10/2010	18:00	26,5	53,5	3,0	5,5
19/10/2010	08:00	16,7	81,8	3,6	5,8
19/10/2010	09:00	18,5	76,0	4,0	6,2
20/10/2010	08:00	15,5	76,5	2,3	3,6
20/10/2010	09:00	18,0	67,1	2,7	4,4
11/01/2011	08:00	25,6	54,1	3,0	5,2
12/01/2011	08:00	24,5	52,5	3,0	5,7

Dados extraídos da estação meteorológica da Estação experimental de citricultura de Bebedouro

3.6 Coletas de material vegetal e pluviolixiviados das folhas

Coletaram-se cerca de 10 folhas por planta do ramo reprodutivo de cada parcela em intervalos de 24 horas durante três dias, após a primeira pulverização foliar. Em janeiro de 2011, antes da segunda pulverização, as folhas de cada repetição do tratamento foram coletadas e separadas em três categorias folhas 1 e 2 folhas novas (surgidas depois da primeira aplicação), 3 e 4 folhas expandidas (folhas novas que receberam a primeira aplicação foliar e cresceram em tamanho) e 5 e 6 folhas maduras (folhas maduras que já estavam completamente desenvolvidas quando receberam a primeira aplicação foliar), e coletas, juntamente com os frutos novos. A Figura 5 é a representação esquemática do ramo coletado, folhas e frutos de citros no momento das coletas.

Figura 5 - Ramo e folhas na fase de floração (A), ramos, folhas e frutos na fase de frutificação (B)

Quando os frutos atingiram a maturação, em junho de 2011, coletaram-se os frutos maduros e as folhas que foram separadas da mesma maneira descritas anteriormente.

A cada chuva ocorrida após as aplicações foliares, a água que ficou retida nos recipientes de plástico embaixo das plantas (pluviolixiviados) foram coletadas, quantificado seu volume total por planta e retirado uma alíquota de 100 mL e congelada para posterior análise. As coletas foram feitas num período de 2 meses, quando foram registrados os índices pluviométricos mais significativos no pomar.

3.7 Experimento 2: aplicação foliar de fontes enriquecidas com ^{68}Zn em diferentes fases de desenvolvimento

O segundo experimento com fontes de zinco enriquecidas de ^{68}Zn , foi instalado no pomar descrito anteriormente (item 3.2), porém em outras plantas, esse foi constituído por 3 parcelas experimentais, arranjados em blocos ao acaso. Cada parcela constou de três plantas, sendo apenas uma considerada útil da parcela, a qual recebeu a aplicação dos tratamentos. Os tratamentos foram constituídos pelas fontes de zinco: EDTA, fosfito e sulfato, todos enriquecidas com ^{68}Zn . A dose aplicada foi 700 mg L^{-1} , e foram aplicados 4L planta⁻¹(Tabela 5).

Tabela 5 - Descrição dos tratamentos no experimento 2

Concentração de Zn na solução final		
	Fontes	aplicada
1	Fosfito de ^{68}Zn	700 mg L^{-1}
2	Sulfato de ^{68}Zn	700 mg L^{-1}
3	EDTA ^{68}Zn	700 mg L^{-1}

3.8 Preparo das fontes

As fontes, sulfato de zinco, EDTA-Zn e fosfito de zinco foram preparadas em laboratório a partir de ZnO adquirido do laboratório ISOFLEX - USA. A concentração de cada isótopo de Zn presente no óxido, em átomos % do total, segundo o certificado de análise foi: $^{68}\text{Zn} = 99,34$; $^{64}\text{Zn} = 0,054$; $^{66}\text{Zn} = 0,082$; $^{67}\text{Zn} = 0,407$ e $^{70}\text{Zn} = 0,116$ átomos % do total.

As três fontes foram preparadas em forma de solução e continham na solução final 700 mg L^{-1} da mistura de todos os isótopos de Zn. Como as fontes continham principalmente ^{68}Zn , essas foram chamadas de fontes enriquecidas do isótopo 68.

Reação simplificada :

Todas as fontes utilizadas neste experimento foram preparadas no laboratório comercial da empresa Intercuf® e analisadas em ICP-MS no Laboratório do Centro de Energia Nuclear na Agricultura quanto à concentração em átomos % de ^{68}Zn obtendo em média 99,19 % de átomos de ^{68}Zn (Tabela 6).

Tabela 6- Átomos % de ^{68}Zn em cada fonte depois de preparadas

Trat	Descrição	^{68}Zn (%)
1	Fosfito de ^{68}Zn	99,23
2	Sulfato de ^{68}Zn	99,43
3	EDTA ^{68}Zn	98,91

3.9 Instalação e aplicação dos tratamentos

A primeira aplicação dos tratamentos foi realizada em 18 de outubro de 2010, período em que as plantas estavam no estágio fenológico R4, ou seja, lançam os fluxos de primavera, apresentam corola em expansão, porém com a maioria dos botões florais com as pétalas abrangendo a sua maior parte em relação ao cálice (Figura 6). Antes da pulverização, alguns ramos da planta foram marcados com fitas coloridas, para identificar as folhas novas que surgiriam após a aplicação.

Embaixo de cada planta útil da parcela foram colocados quatro recipientes de plástico com capacidade de 3,5 L⁻¹, distribuídos nos quatro quadrantes, para coletar a água da chuva que percolava pelas folhas da planta (pluviolixiviados) após as chuvas.

Foto: Guedes, 2012

Figura 6 - Caracterização do estágio de florescimento das plantas na primeira pulverização em 18 de outubro de 2010

As fontes foram diluídas na água do reservatório da EECB, a qual tinha pH em torno de 7,0. Cada fonte foi preparada separadamente em um recipiente plástico de 4 litros. O conteúdo total foi armazenado em garrafas tipo pet e identificado.

Realizou-se a aplicação com pulverizador costal de pressão constante, mantida por CO₂ comprimido (Figura 7). A cada aplicação foram coletadas amostras das soluções aplicadas para análises em laboratório, assim como a água utilizada para preparar as soluções.

Figura 7 - Primeira aplicação, 18 de Outubro de 2010

Foto: Guedes, 2012

A segunda pulverização, realizada em 20 de janeiro de 2011 na fase de frutificação, foi feita em plantas diferentes da primeira. Antes da segunda pulverização os ramos com frutos foram marcados com fitas coloridas para identificar as folhas novas que surgiram após a aplicação.

3.10 Coleta do material vegetal e pluviolixiviados das folhas

Das plantas que receberam a primeira pulverização foliar na fase de floração, quando atingiram a fase de frutificação, fruto “chumbinho”, coletaram-se os ramos marcados (ramos de acompanhamentos). As quais foram separados em três partes: folhas novas (surgidas depois da aplicação), folhas expandidas (folhas novas que receberam aplicação foliar e cresceram em tamanho), folhas maduras (folhas maduras que receberam aplicação foliar) e os frutos novos (Figura 6).

Das outras plantas que receberam pulverização na fase de frutificação, quando atingiram o ponto de maturação dos frutos, coletaram-se as folhas e frutos maduros, da mesma maneira já descrita anteriormente, e os frutos maduros. O material vegetal foi lavado com água corrente, detergente neutro e água destilada,

foi identificado e colocado para secar em estufa de circulação forçada de ar a 65 °C até atingir massa constante. Após a secagem, o material foi moído em moinho tipo Wiley, passado em peneira de 20 *mesh*, armazenados em potes de plásticos para posterior análise.

A cada chuva registrada após primeira pulverização, os pluviolixiviados das folhas retidos nos recipientes de plástico embaixo das plantas foram coletada e separada uma alíquota para análise.

Após a segunda pulverização, a cada chuva registrada foi quantificado o volume total de água coletado em baldes retidos embaixo de cada planta e uma alíquota de 100 mL, foi congelada para posterior análise. Todas as coletas foram feitas num período de 2 meses, quando foram registrados índices pluviométricos mais significativos no pomar.

3.11 Análise do material vegetal

As amostras de material vegetal foram colocadas para secar em estufa de circulação forçada até atingir peso constante, levadas para posterior análise. Determinou-se Zn total, utilizando a metodologia descrita por Malavolta, Vitti e Oliveira (1997). Pesou-se 0,5 g da amostra de planta e transferiu-a para tubo de digestão, adicionando 6 mL da mistura dos ácidos nítrico e perclórico na proporção 5:1 (v/v). As amostras foram digeridas em bloco digestor com temperatura inicial de 50°C, aumentando gradativamente até 250°C para que houvesse redução do volume da amostra. Após a digestão, cada digerido foi transferido para balão volumétrico de 20 mL que teve o volume completado com água deionizada. A quantificação de Zn total foi feita no espectrômetro de absorção atômica.

O material vegetal marcado com ^{68}Zn do experimento 2, foi submetido à digestão em micro-ondas, pesando-se 0,25g de material vegetal adicionando 8mL de HNO_3 10% e 2 mL de H_2O_2 , os frascos de teflon foram fechados e levados ao microondas no programa Rotor 25- planta.dig. A determinação foi realizada em espectrômetro de massas do tipo octopolo, com fonte de plasma-argônio induzido (ICP-MS) (Agilent 7500ce). Para introdução das amostras no ICP-MS empregou-se nebulizador concêntrico com vazão de 1 mL min⁻¹ e câmara de nebulização de quartzo. As principais condições operacionais do ICP-MS estão descritas na tabela 8.

Tabela 7 – Parâmetros operacionais do ICP-MS empregadas nas análises

Parâmetros do Plasma	
Potência de Radio Frequência – RF (Watts)	1.500
Potência RF <i>matching</i> (V)	1,73
Profundidade de amostragem (mm)	7
Cones de amostragem e separação	Nickel
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	0,9
Vazão do gás do Plasma (L min ⁻¹)	15
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,1
Bomba nebulizadora (rps)	0,1
Aquisição de dados	
Modo de aquisição	Análise isotópica
Massas adquiridas	⁶⁴ Zn, ⁶⁶ Zn, ⁶⁷ Zn, ⁶⁸ Zn, ⁷⁰ Zn, ⁶⁰ Ni
Tempo de integração (s) / ponto	0,1
Tempo de integração (s) / massa	0,3
Número de pontos por massa	3
Correção de interferência isobárica	⁶⁴ (Ni)
Modo de cela	Não gás (Standard)
Octopolo bias (V)	- 6
Quadrupolo bias (V)	- 3
Óxidos (OCe/Ce) (%)	0,92
Dupla carga Ce ⁺⁺ /Ce (%)	2,4

3.12 Análises de pluviolixiviados das folhas

As amostras de água do experimento 1 foram levadas para determinação do zinco total direto no espectrômetro de absorção atômica. No experimento 2 determinou-se primeiro a concentração de zinco total em de absorção atômica nas amostras e depois as mesmas foram diluídas para posterior determinação do excesso de ⁶⁸Zn no ICP-MS.

3.13 Cálculos

Para determinar o zinco absorvido e redistribuído para as partes da planta e o contido na água coletada embaixo das plantas, oriundo do fertilizante foliar no experimento 1, utilizou-se o método da diferença.

A quantidade de zinco lavado das folhas pela água da chuva de uma planta foi calculado levando em consideração a área da copa de uma planta e a área do

recipiente colocado embaixo da planta, sendo determinado o volume de chuva que passa em uma planta e multiplicado pelo valor do Zn determinado na água.

Para os cálculos da % ZnPFF (porcentagem de zinco na planta proveniente ou derivado do fertilizante), usou-se da Equação I descrita em TRIVELIN, (2000), utilizada em estudos com nitrogênio marcado (^{15}N) e utilizada por Boaretto (2006) para cálculos de % BPFF, analisado no ICP-MS.

O % ZnPFF igual a quantidade de átomos % ^{68}Zn na amostra (analisada no ICP-MS), menos a quantidade de átomos % ^{68}Zn natural; dividida pela quantidade de átomos % ^{68}Zn do fertilizante (99,33%) menos a quantidade de átomos % ^{68}Zn natural, em porcentagem. O valor da % ^{68}Zn natural é o valor das análises das amostras das plantas que não receberam adubação.

$$\% \text{ ZnPFF} = [(\text{at. } \%^{68}\text{Zn Amos} - \text{at. } \%^{68}\text{Zn Nat}) / (\text{at. } \%^{68}\text{Zn Fert} - \text{at. } \%^{68}\text{Zn Nat})] * 100 \text{ (Eq. I)}$$

Sendo: %ZnPFF= Porcentagem de zinco proveniente da fertilização foliar; at. % ^{68}Zn Amos= átomos de ^{68}Zn na amostra; at. % ^{68}Zn Nat = átomos de ^{68}Zn natural e at. % ^{68}Zn Fert = átomos de ^{68}Zn no fertilizante.

Para o cálculo da concentração do Zn na planta proveniente do fertilizante utilizou-se da Equação II.

$$\text{mg kg}^{-1} \text{ Zn PFF} = (\% \text{ZnPFF} * \text{mg kg}^{-1} \text{ de Zn}) / 100 \quad (\text{Eq. II})$$

3.14 Análise estatística

Os dados dos dois experimentos foram submetidos a análises de variância, segundo o delineamento em blocos ao acaso, com 3 repetições.

No experimento 1, para a primeira época de aplicação, realizou-se esquema fatorial triplo 6x4x3, resultando das combinações entre 5 fontes de zinco mais controle, 4 tempos de aplicação e 3 tipos de folhas. Para melhor explicar os resultados, optou-se pelo fatorial duplo 6x4, sendo 5 fontes de zinco mais controle e 4 tempos de aplicação; 6x3, sendo 5 fontes de zinco mais controle e 3 tipos de folhas. Os dados de frutos novos e concentração de zinco na água de chuva foram submetidos ao teste de comparação de médias entre as fontes. Na segunda época

de aplicação realizou-se fatorial duplo 6x3; sendo 5 fontes de zinco mais controle e 3 tipos de folhas. Os dados de frutos maduros e concentração de zinco na água de chuva foram submetidos ao teste de comparação de médias, Tukey, a 5% de probabilidade, entre as fontes.

No experimento 2, para as duas épocas de aplicação, realizou-se um esquema fatorial duplo 4x3, sendo 3 fontes de zinco mais controle e 3 tipos de folhas. Os dados de frutos novos (1ª época) e maduros (2ª época), e concentração de zinco na água de chuva foram submetidos ao teste de comparação de médias, Tukey, a 5% de probabilidade, entre as fontes.

As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do pacote estatístico SAS 9.1 – “*Statistical Analysis System*” (SAS INSTITUTE, 2001).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Experimento I: avaliação de fontes de zinco após 72 horas da aplicação foliar

Os maiores teores foliares do zinco foram observados 48 horas após aplicação, para todas as fontes, diferindo do controle (Tabela 8). Nas primeiras 24 horas após aplicação, os maiores teores foram obtidos com fonte fosfito de Zn 165 mg kg⁻¹ e AA 158 mg kg⁻¹ que diferiu significativamente dos demais tratamentos. O maior teor de zinco após 72 horas da aplicação foi obtido com o cloreto 165 mg kg⁻¹. Sartori (2007) observou menores teores de zinco nas folhas de citros com uso de EDTA, atribuindo a quelatização do Zn pela molécula. Resultados semelhantes foram obtidos por Ferrandon e Chamel (1988), que constataram menor absorção foliar do Zn quando o mesmo foi aplicado na forma de EDTA, comparado ao sulfato.

Tabela 8 - Teor de zinco nas folhas de citros em diferentes intervalos de tempo após a pulverização foliar em cada fonte⁽¹⁾

	Tempos após aplicação (horas)			Média das fontes
	24	48	72	
	-----Zn total (mg kg ⁻¹)-----			
Controle	37 Da	61 Ba	63 Ca	48 C
Sulfato	130 Bb	192 Aa	83 Cc	110 B
EDTA	135 Bb	205 Aa	73 Cc	110 B
Fosfito	165 Ab	209 Aa	102 Bc	132 A
AA⁽³⁾	158 ABb	197 Aa	57 Cc	111 B
Cloreto	76 Cc	218 Aa	165 Ab	123 AB
Média dos tempos	117 b	180 a	93c	105 ⁽²⁾
DMS⁽⁴⁾	33,13	-	-	-
CV%	12,12	-	-	-

⁽¹⁾ médias seguidas de mesma letra, maiúscula na coluna e minúscula na linha, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade;

⁽²⁾ Média geral;

⁽³⁾ AA: Quelato de aminoácido;

⁽⁴⁾ DMS tratamento.

Considerando as médias dos teores em cada fonte às 72 horas após aplicação, observou-se a seguinte ordem decrescente cloreto > fosfito > sulfato = EDTA = AA = controle. Lima Franco et al. (2005) verificaram na cultura do feijão e do café, utilizando a técnica de fracionamento celular por centrifugação diferencial, que

o ZnSO_4 aplicado via foliar foi mais adsorvido à cutícula da folha e maior eficiência de absorção comparado com Zn- EDTA.

Na média das fontes o maior teor de Zn nas folhas, após 72 horas da pulverização do nutriente, foi observado no fosfito atingindo o teor máximo de 132 mg kg^{-1} , seguido pelo cloreto 123 mg kg^{-1} . Zhang (1995) observou que absorção do Zn em folhas de pistache e nozes seguiu linearmente, atingindo o máximo depois do terceiro dia aplicação do $^{68}\text{ZnSO}_4$ em folhas madura e imaturas. Malta et al. (2003) pesquisaram a absorção e translocação de zinco em mudas de cafeeiro aplicando sulfato de zinco e folhas superiores e inferiores com intervalos de 12 horas para cada coleta. Esses autores observaram que o tempo para máxima absorção foi de 50 horas quando o sulfato de zinco foi aplicado nas folhas do ápice.

4.1.1 Teor e acúmulo de zinco nas folhas do citros na fase de floração

O teor e acúmulo de zinco nas folhas novas (FN), expandidas (FE) e maduras (FM) apresentaram diferenças entre as fontes e os tipos de folhas (Tabela 9). O cloreto foi a fonte que apresentou maior teor de Zn nas folhas maduras, 44 mg kg^{-1} ; folhas expandidas, 95 mg kg^{-1} e folhas novas, 75 mg kg^{-1} em relação ao controle e as demais fontes. O sulfato proporcionou os teores de zinco nas folhas mais próximas da faixa considerada adequada para laranja, $25\text{-}50 \text{ mg kg}^{-1}$ (MALAVOLTA, 2006). Esse resultado corrobora com Quaggio et al.(2003) que realizaram aplicações foliares com sulfato na floração e em pleno verão em laranja pera, concluíram que as pulverizações elevaram os teores de Zn próximos dos níveis adequados para laranja-pera. No entanto, o cloreto apresentou valores acima da faixa adequada, nas folhas expandidas de 95 mg kg^{-1} de Zn e folhas novas 75 mg kg^{-1} de Zn (Tabela 10). Satori (2007), quando aplicou cloreto de Zn na concentração de $0,7 \text{ g L}^{-1}$ de Zn nas folhas de mudas de citros em casa de vegetação observou manchas e queimaduras nas folhas e teores acima da adequada para citros (427 mg kg^{-1} de Zn). Embora a concentração aplicada nessa pesquisa tenha sido a mesma $0,7 \text{ g L}^{-1}$ de Zn, as plantas de citros com 3 anos não apresentaram manchas e queimaduras nas folhas.

Tabela 9 - Teor e acúmulo de zinco nas folhas novas (FN), folhas expandidas (FE) e folhas maduras (FM) coletadas após a primeira pulverização (época da floração) ⁽¹⁾

	Teor de Zn			Acúmulo ⁽²⁾ de Zn		
	----- mg kg ⁻¹ -----			----- µg -----		
	FM	FE	FN	FM	FE	FN
Controle	19 Ba	16 Ba	16 Ba	63Ba	45Ba	37Ba
Sulfato	26 ABa	23 Ba	20 Ca	83Ba	75Ba	83ABa
EDTA	17 Ba	20 Ba	18 Ba	58Ba	32Ba	25Ba
Fosfito	17Ba	18 Ba	15 Ba	102Ba	55Ba	35ABa
AA⁽³⁾	14 Ba	17 Ba	15 Ba	82Ba	79Ba	47ABa
Cloreto	44 Ac	95 Aa	75 Ab	225Ab	340Aa	187Ab
Médias	22c	31a	26b			
DMS⁽⁴⁾	21,9	-	-		117	
DMS⁽⁵⁾	17,9	-	-		96,4	
CV%	38,8	-	-		42,1	

⁽¹⁾ médias seguidas de mesma letra, maiúscula na coluna e minúscula na linha, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade;

⁽²⁾ Calculado com massa seca de 10 folhas (anexo);

⁽³⁾ AA: Quelato de aminoácido;

⁽⁴⁾ DMS tratamento;

⁽⁵⁾ DMS tipo de folha.

O cloreto promoveu os maiores valores de acúmulo de Zn, sendo 340 µg para folhas expandidas 225 µg para folhas maduras e 187 µg para folhas novas. Santos et al. (1999) pesquisando formulações de micronutrientes em pomar de citros, observaram que os teores de Zn foliares, nos tratamentos com Plantin Citros associado ao ZnCl₂, proporcionaram maiores concentrações em folhas de laranja 'Pera'.

O sulfato, EDTA, AA e cloreto foram as fontes que contribuíram para os maiores acúmulos de Zn nos frutos novos, sendo 102 µg, 100 µg, 121 µg e 140 µg respectivamente (Tabela 10). Boaretto et al. (2002) demonstraram em laranjeiras que apenas 1% do Zn absorvido pelas folhas é transportado para os ramos dos fluxos de crescimento desenvolvidos após a aplicação e a quantidade transportada é independente da fonte usada no preparo da solução pulverizada e o zinco é considerado um elemento com mobilidade intermediária dentro da planta (MARSCHNER, 1995).

Tabela 10 - Teor e acúmulo de zinco nos frutos novos de citros⁽¹⁾

	Teor Zn mg kg⁻¹	Acúmulo⁽²⁾ Zn µg
Controle	6 A	88 B
Sulfato	7 A	102 A
EDTA	7 A	100 A
Fosfito	6 A	81 B
AA⁽³⁾	6 A	121 A
Cloreto	7 A	140 A
Média	6,5	105
DMS	2,8	12
CV%	8,4	12,0

⁽¹⁾ médias seguidas de mesma letra na coluna, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade;

⁽²⁾ Calculado com massa seca de 3 frutos com 4 cm de diametro (anexo);

⁽³⁾ AA: Quelato de aminoácido.

4.1.2 Teor e acúmulo de zinco nas folhas do citros na fase de frutificação

O cloreto foi a fonte que apresentou maiores valores para teores e acúmulos de Zn nas folhas novas (FN), folhas expandidas (FE) e folhas maduras (FM) na época de frutificação em relação ao controle e as demais fontes (Tabela 11).

O teores de Zn nas folhas novas 169 mg kg⁻¹, expandidas 161 mg kg⁻¹ e maduras 150 mg kg⁻¹ foram mais que o dobro dos encontrados na fase de floração com a fonte cloreto (Tabela 9 e 11). É importante destacar que com a segunda aplicação foliar do zinco com as fontes fosfito, sulfato, AA e EDTA, os teores de todas as folhas atingiram o nível adequado para o citros segundo Malavolta, (2006), 25-50 mg kg⁻¹, e 35-50 mg kg⁻¹ segundo Quaggio et al. (1997). Esses resultados concordam com Quaggio et al. (2003), que também concluíram que a aplicação foliar de sulfato zinco foi eficiente para aumentar os teores a níveis adequados em laranja-pera. A partir desses resultados, pode-se inferir a necessidade de mais de uma aplicação desse nutriente a cada novo fluxo de crescimento da planta (MATTOS JUNIOR, BATAGLIA e QUAGGIO, 2005). Sartori e colaboradores (2008) também destacam que a baixa mobilidade do Zn em laranjeiras tem sido fator limitante para o fornecimento de Zn via foliar, tornando-se necessária nova aplicação a cada fluxo de crescimento. Os maiores valores de acúmulos nas folhas maduras e expandidas foram obtidos com as fontes cloreto 502 µg, 518 µg e sulfato 540 µg, 342 µg respectivamente, porém nas folhas novas, o somente o cloreto de zinco diferiu do controle.

Tabela 11 - Teor e acúmulo de zinco nas folhas nova (FN), folhas expandidas (FE) e folhas maduras (FM) coletadas após a segunda pulverização (época da frutificação) ⁽¹⁾

	Teor			Acúmulo ⁽²⁾ Zn		
	-----Zn mg kg ⁻¹ -----			----- µg -----		
	FM	FE	FN	FM	FE	FN
Controle	26Ba	17Ba	15Ba	130Ba	59 Ca	41Ba
Sulfato	61Ba	52 Ba	46Ba	518Aa	342ABab	189ABb
EDTA	35Ba	35Ba	28Ba	243Ba	206BCa	113ABa
Fosfito	49Ba	36Ba	27Ba	319ABa	188BCab	91ABb
AA ⁽³⁾	25Ba	26Ba	20Ba	111Ba	133BCa	71ABa
Cloreto	150Aa	161Aa	169Aa	502Aab	540Aa	312Aab
Médias	57a	55a	51a	303	244	136
DMS⁽⁴⁾	54,9	-	-	242	-	-
DMS⁽⁵⁾	44,8	-	-	197	-	-
CV%	34,8	-	-	30,6	-	-

⁽¹⁾Médias seguidas de mesma letra, maiúscula na coluna e minúscula na linha, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade;

⁽²⁾ Calculado com massa seca de 10 folhas (anexo);

⁽³⁾ AA: Quelato de aminoácido;

⁽⁴⁾ DMS tratamento;

⁽⁵⁾ DMS tipo de folha.

Os teores e acúmulos de Zn nos frutos maduros foram maiores com sulfato 13 mg kg⁻¹ e 281 µg, sendo diferente das demais fontes e do controle (Tabela 12). Assim, é possível inferir que as adubações foliares, são pouco eficientes em translocar zinco aplicado nas folhas para os frutos novos e maduros, mesmo neste experimento em que as plantas receberam duas aplicações foliares.

Tabela 12 - Teor e acúmulo de zinco nos frutos maduros de citros⁽¹⁾

	Teor Zn	Acúmulo ⁽²⁾ Zn
	mg kg ⁻¹	µg
Controle	10 B	180 B
Sulfato	13 A	280 A
EDTA	10 B	290 A
Fosfito	8 B	198 B
AA ⁽²⁾	8 B	234 B
Cloreto	8 B	279 AB
Médias	9,5	243
DMS	3,1	100,2
CV%	13,14	28,01

⁽¹⁾ médias seguidas de mesma letra, maiúscula, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade;

⁽²⁾ Calculado com massa seca de 3 frutos (anexo);

⁽²⁾ AA: Quelato de aminoácido.

Possivelmente parte se deve a redistribuição interna do zinco que se encontrava em outras partes da planta e/ou até mesmo da absorção radicular. Satori

(2007) concluiu que a contribuição da adubação foliar, feita nas épocas do florescimento ou quando os frutos estavam em desenvolvimento, ao teor total de Zn total dos frutos desenvolvidos foi de no máximo 1 mg kg^{-1} , sendo 8% do total. Sartori et al, (2008) concluíram que Zn interno da planta foi uma fonte importante para fornecer o micronutriente aos órgãos em formação, pois representou quase a totalidade de Zn presente em ramos novos, folhas novas e frutos.

Nas duas fases de coleta, a fonte cloreto de zinco foi superior às demais fontes em aumentar o teor de zinco nas folhas, alguns resultados na literatura demonstram a eficiência do Cl^- e ou K^+ em aumentar absorção de nutrientes nas folhas (VITTI, 1989; RODRIGUES et al, 1997; SANTO et al, 1999; BOARETTO et al, 2002; SOUZA et al. 2001; SARTORI, 2007). Zingarelli et al. (1999) demonstraram que o estresse hiperosmótico, com adição de KCl em células da planta de *A. thaliana* aumentou a absorção do K^+ pela inibição do Cl^- , e efluxo é inativado na membrana plasmática a H^+ -ATPase para a extrusão do H^+ . A solução salina se difunde do meio apoplasto e provavelmente para o simplásto da célula por mecanismos de transporte diferente (KROL; TREBACZ, 2000). O zinco entra na célula, na forma livre e/ou por canais específicos ativados pela redutase constitutiva (WELCH, 1995), e possivelmente pode utilizar os canais do potássio para entrar na célula o que pode justificar os melhores resultados com a fonte cloreto de zinco nesta pesquisa.

4.1.3 Concentração de zinco nos pluviolixivados coletados embaixo das plantas de citros

Houve grande variação na concentração de zinco retirado das folhas das plantas após a primeira e segunda pulverização foliar sem considerar o tipo de fonte (Tabela 13). A primeira chuva registrada foi de 0,9 mm e observou-se $4,6 \text{ mg L}^{-1}$ Zn total. A partir da segunda chuva (20 mm) houve aumento para $11,5 \text{ mg L}^{-1}$ Zn, ao final desse período de coletas, chegando $18,2 \text{ mg L}^{-1}$ Zn total. No segundo momento de coleta (frutificação), registrou chuva de 50 mm com perda de $11,25 \text{ mg L}^{-1}$ Zn.

Tabela 13 - Quantidade de chuvas e concentrações médias de zinco total no pluviolixiviado das folhas coletados embaixo das plantas, após a primeira e segunda pulverização, época da floração e frutificação respectivamente⁽¹⁾

1ª coleta (Floração)		2ª coleta (Frutificação)	
Chuva mm	Zn total mg L ⁻¹	Chuva mm	Zn total mg L ⁻¹
0,9	4,6 B	50,3	11,25 A
20,1	11,5 A	14,5	1,66 B
13,8	2,3 BC	8,3	1,72 B
5,9	0,15 C	6,0	4,45 AB
1,1	0,12 C	9,2	4,32AB
0,6	0,05 C	-	-
DMS	3,8		7,8
CV%	38,2		40,1

⁽¹⁾ médias seguidas de mesma letra na coluna, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Houve diferenças entre as fontes foliares na concentração do Zn total nos pluviolixiviados coletados na fase da floração e frutificação (Figura 8A e B), porém os maiores valores de Zn total na floração foram observados nas fontes de cloreto (5,7 mg L⁻¹), fosfito (3,2 mg L⁻¹) e sulfato (3,8 mg L⁻¹) (Figura 8 A). As menores concentrações de zinco foram observadas para as fontes de AA e EDTA. Isso pode ser atribuído ao fato da primeira chuva ter ocorrido 3 dias após a primeira pulverização foliar, pois o zinco é absorvido via foliar em até dois dias da aplicação (ROSOLEM, 1984) e por serem fontes quelatizadas. A fonte AA, quelato de aminoácido natural, possui uma molécula menor que 10 Å, o que possibilita rápida absorção de Zn pelas folhas devido ao seu menor tamanho. Contrário ao EDTA, quelado sintético, que possui uma molécula maior (HSU, 1986).

Na frutificação (Figura 8 B), o comportamento das fontes foi diferente da floração, a maior concentração de zinco no pluviolixiviados foi 11,6 mg L⁻¹ para a fonte de AA, diferindo do EDTA, cloreto, sulfato e fosfito. Tal fato pode ser explicado pelo maior volume de chuva registrado neste período, 50 mm de chuva após 24 horas da segunda pulverização. É importante salientar que as concentrações de Zn total foram baixas em todas as fontes. Trabalhos de Quaggio et al. 2003 e Vitt et al. 1993, apresentam evidências de que parte do volume de solução aplicado nas folhas cai ao solo no momento da aplicação ou é lavado das folhas pelas águas das chuvas dias após a aplicação.

Figura 8 - Concentração de zinco nos pluviolixiviados das folhas coletadas embaixo das plantas após primeira aplicação, floração (A) e segunda aplicação, frutificação (B), média geral das coletas

A concentração de zinco obtida após a primeira chuva (50,2 mm) na frutificação foi 940,1 mg planta⁻¹. O acúmulo de Zn no pluviolixiviados no final das coletas foi de 1.676 mg planta⁻¹ (Figura 9), o que corresponde a 30% do Zn aplicado. Sartori (2007), em estudo com plantas de citros em casa de vegetação, simulou chuva de 2 mm e observou que cerca de 5% do zinco aplicado nas folhas foi lavado pela chuva, sem considerar o que cai ao solo.

Figura 9 – Concentração de zinco total acumulado nos pluviolixiviados das folhas coletadas embaixo de uma planta após a segunda pulverização foliar das fontes

4.2 Experimento 2: avaliação de fontes de zinco enriquecidas com ^{68}Zn

4.2.1 Absorção e translocação de ^{68}Zn na fase de floração do citros

O maior teor de zinco total e proveniente do fertilizante foliar nas folhas novas (FN), na fase floração (Figuras 10 A) foi obtido com EDTA. Com o fosfito e sulfato os maiores teores foram nas folhas expandidas (41 mg kg^{-1}) e (28 mg kg^{-1}) (Figura 10 A), sendo que 66% foi proveniente da fonte fosfito e 55% do sulfato nessas folhas (Figura 10B). A maior contribuição da fertilização foliar foi com o EDTA sendo 88% nas folhas novas e 80% folhas expandidas na fase de floração, não diferindo entre elas (Figura 10B).

Figura 10 - Teor de zinco total e porcentagem de zinco proveniente da fertilização foliar (%ZnPFF) nas folhas (FN), folhas expandidas (FE), e folhas maduras (FM), colhidas na fase de floração. Letras iguais indicam a comparação entre os tipos de folhas dentro de cada fonte, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

Para melhor representar os resultados de absorção e translocação optou-se pela representação gráfica em proporções, de modo a deixar mais claro e evidente a contribuição de cada fonte ao teor total de zinco nas folhas novas e expandidas.

Na relação Zn total e Zn PFF (Figura 11 A) nota-se que esta tem maior teor nas folhas novas, com a fonte EDTA, (61 mg kg^{-1}) Zn total encontrado, (57 mg kg^{-1}) proveniente do fertilizante foliar, isso corresponde a 93% do que foi encontrado nas

folhas novas com uso dessa fonte. Porém, com o uso de fosfito, (21 mg kg^{-1}) Zn total, apenas (8 mg kg^{-1}) foi proveniente da aplicação foliar (ZnPFF), na fonte sulfato (22 mg kg^{-1}) total, (8 mg kg^{-1}) foi proveniente da aplicação foliar (ZnPFF), correspondendo a 40 % respectivamente.

Uma vez que as folhas novas emergiram após a primeira pulverização, sugere-se a translocação do Zn aplicado entre essas partes vegetativas, para todas as fontes, diferenciando-se, entretanto a quantidade translocada.

Nas folhas expandidas, existentes antes da aplicação foliar, (Figura 11 B) a relação Zn total e Zn PFF foi menor com o EDTA se comparado com as folhas novas (Figura 11 A) dos (45 mg kg^{-1}) Zn total cerca de (35 mg kg^{-1}) é proveniente do fertilizante foliar que equivale a 78% do zinco encontrado na folha expandida, com a fonte fosfito de zinco a relação foi maior de Zn total e ZnPP, pois (31 mg kg^{-1}) de Zn total, (28 mg kg^{-1}) são provenientes da fonte foliar, correspondendo a 92% originário do fertilizante. Sartori et al, (2008) que pesquisaram a redistribuição interna do zinco em laranjas, observaram que o Zn redistribuído da reserva da planta (21%), representou 94% do Zn presente nas partes novas, demonstrando que, apesar das plantas cítricas possuírem capacidade restrita de redistribuir o Zn, a pequena quantidade redistribuída contribuiu, em grande parte, com o Zn contido nas partes novas.

Nas folhas maduras (Figura 11C) a maior contribuição foi com a fonte EDTA, sendo (32 mg kg^{-1}) de Zn total, (20 mg kg^{-1}) foram provenientes da fonte, com o sulfato (16 mg kg^{-1}) de Zn total, (6 mg kg^{-1}) proveniente da fonte e com o sulfato e com fosfito (28 mg kg^{-1}) de Zn total cerca de (18 mg kg^{-1}) proveniente dessa fonte. O que corresponde a 62%, 39% e 64% do zinco encontrado nas folhas maduras com as respectivas fontes. De modo geral os teores de zinco nas folhas maduras foram menores as folhas novas e expandidas, possivelmente devido à cutícula bastante espessa nessas folhas.

Figura 11 - Teor de zinco total (Zntotal) e proveniente do fertilizante foliar (ZnPPF) nas folhas novas (A) folhas expandidas (B) e folhas maduras (C) em função das diferentes fontes de zinco, na fase de floração

4.2.2 Absorção e translocação do ⁶⁸Zn na fase de frutificação do citros

Os maiores teores de zinco total, nas folhas novas (FN), folhas expandidas (FE) e folhas maduras (FM), na fase frutificação (Figuras 12A), foram obtidos com a fonte fosfite, não diferindo entre os tipos de folhas. As porcentagens do zinco proveniente das fontes, os maiores valores foram observados com a fonte fosfite em todas as folhas, seguido pela fonte EDTA.

Figura 12 - Teor de zinco total e porcentagem de Zn proveniente do fertilizante foliar (Zn PFF) nas folhas novas (FN), folhas expandidas (FE), e folhas maduras (FM), coletadas na fase de frutificação. Letras iguais indicam a comparação entre os tipos de folhas dentro de cada fonte, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

A relação Zn total e Zn PFF nas folhas novas foi menor em todas as fontes, quando comparadas com as folhas expandidas (Figura 13 A e B). Nas folhas novas (Figura 13 A), em média o zinco total (25 mg kg^{-1} , 22 mg kg^{-1} e 21 mg kg^{-1}) obtido com fosfito, sulfato e EDTA, (16 mg kg^{-1} , 11 mg kg^{-1} e 13 mg kg^{-1}) é proveniente das fontes fosfito, sulfato e EDTA respectivamente, correspondendo a 64%, do zinco total proveniente do fosfito, 50% do sulfato e 64% do EDTA. Quando foi aplicado $^{65}\text{ZnSO}_4$ nas folhas de duas cultivares trigo cultivado com nível deficiente e suficiente, os autores observaram que independente do nível de zinco, esse foi mais translocado para as parte novas da planta (ERENOGLU et al., 2002)

Nas folhas expandidas (Figura 13 B), em média o zinco total (35 mg kg^{-1} , 24 mg kg^{-1} e 26 mg kg^{-1}) obtido com fosfito, sulfato e EDTA, (28 mg kg^{-1} , 14 mg kg^{-1} e 20 mg kg^{-1}) é proveniente das fontes fosfito, sulfato e EDTA respectivamente, correspondendo a 82%, do zinco total proveniente do fosfito, 61% do sulfato e 75% do EDTA.

De maneira geral os teores de zinco nas folhas maduras na fase de frutificação (Figura 13 C) foram menores que as folhas maduras da fase de floração (Figura 13 C). Com o fosfito foi obtido a maior contribuição, sendo cerca de 84% do zinco presentes nessas folhas foram provenientes da fonte foliar.

Ressaltando que a segunda pulverização foi realizada em plantas diferentes da primeira pulverização, ou seja, as plantas apresentavam folhas mais velhas em relação a primeira com cutícula mais espessa, o que pode ter dificultado a entrada do elemento na folha.

Figura 13 - Teor de zinco total (Zntotal) e proveniente do fertilizante foliar (ZnPPF) nas folhas novas (A), folhas expandidas (B) e folhas maduras (C) em função das diferentes fontes de zinco, aplicadas na fase de frutificação

Comparando as duas fases fenológicas (Figura 11 e 13), observou-se que na fase de floração a contribuição da fonte EDTA, no fornecimento de zinco, para as folhas novas é bem maior ao passo da fase de frutificação, indicando possivelmente

que aplicação foliar na fase de frutificação, pode não ser muito eficiente em levar nutrientes para os fluxos novos. Os maiores teores observados nas folhas expandidas, colhidas na fase de floração e frutificação, pode ser atribuído ao fato dessas folhas já existirem no momento das aplicações, porém em tamanho reduzido.

Analisando a contribuição das fontes independente do tipo de folha, após a pulverização na floração e frutificação (Figura 14 A e B). Na época da floração a maior contribuição no fornecimento de Zn para as folhas, foi obtida com a fonte EDTA (45 mg kg^{-1} Zn total, 37 mg kg^{-1} Zn PFF) , (Figura 14 A), ou seja, mais de 82% do zinco encontrado em todas as folhas, foram proveniente da fertilização foliar.

Para a fonte fosfito (30 mg kg^{-1} Zn total e 18 mg kg^{-1} Zn PFF) e com sulfato 22 mg kg^{-1} e 10 mg kg^{-1} , sendo 59% e 46% respectivamente provenientes dessas fontes. Na fase de frutificação (Figura 14 B) a maior relação Zn total e Zn PFF foi com fosfito 78% Zn PFF, seguido pelo EDTA com 73% ZnPFF e sulfato 56% ZnPFF.

Figura 14 - Teor de zinco total (Zntotal) e proveniente de fertilizante foliar (ZnPFF) média de todas folhas coletadas na floração (A) e frutificação (B) em função das diferentes fontes de zinco

4.2.3 Absorção e Translocação de ^{68}Zn para os frutos novos e maduros

De modo geral, a contribuição das fontes para os frutos novos, ou seja, colhidos após a floração foi pequena (Figura 15).

A maior contribuição para os frutos novos foi obtida com o EDTA, 12 mg kg^{-1} Zn total sendo 3 mg kg^{-1} ZnPFF, isso correspondeu a 26% do teor de zinco

encontrado nesses frutos. Para o fosfito 14 mg kg^{-1} Zn total, 1 mg kg^{-1} é ZnPFF e sulfato 9 mg kg^{-1} Zn total, 1 mg kg^{-1} é Zn PFF, correspondendo a 13% e 14% respectivamente, do zinco total encontrado, quando se aplicou essas fontes. Tais resultados indicam que houve translocação do zinco aplicado nas folhas para os frutos novos, embora uma contribuição insignificante em termos de teores. Wu et al. (2010) pesquisando aplicação de $^{68}\text{ZnSO}_4$ em diferentes genótipos de arroz, observaram que aplicação de $^{68}\text{ZnSO}_4$ aumentou, significativamente, os teores nos grãos em 10% independente da fase em que foi aplicado nas folhas.

Figura 15 - Teor de zinco total (Zntotal) e proveniente do fertilizante foliar (ZnPFF) frutos nos novos, colhidos após a época da floração em função das diferentes fontes de zinco

Considerando os teores de zinco total nos frutos novos e maduros (Figura 15 e 16), observou-se teores totais mais elevados nos fruto maduros, sendo 16 mg kg^{-1} , fosfito, 30 mg kg^{-1} sulfato e 27 mg kg^{-1} com EDTA, porém a contribuição oriunda dessas fontes foi muito baixa. As porcentagens de ZnPFF foram com fosfito 8%, EDTA 6% e o sulfato 4%, ou seja, menos de 10% do zinco total encontrado nos frutos maduros foram provenientes da adubação foliar. É importante salientar que esses valores encontrados, correspondem ao zinco absorvido pelas folhas que foi redistribuído para os frutos somado ao que foi absorvido através da casca dos frutos.

Figura 16 - Teor de zinco total (Zntotal) e proveniente do fertilizante foliar (ZnPFF) nos frutos maduros em função das diferentes fontes de zinco

4.2.4 Concentração de zinco coletado nos pluviolixiviados coletados embaixo das plantas de citros

Independente da fonte utilizada, após a primeira pulverização foliar, observa-se que houve lavagem do zinco aplicado nas folhas das plantas ocasionado pelas chuvas, (Tabela 14), no período de coleta, a maior precipitação registrada foi de 20,1 mm. Observou-se 1,0 mg L⁻¹ de zinco proveniente das fontes aplicadas, corresponde a 90% do zinco total, encontrado no pluviolixiviados das folhas. Na média geral de todos os pluviolixiviados das folhas 0,8 mg L⁻¹ de zinco foram provenientes das fontes.

Tabela 14 - Concentrações médias de zinco total (Zn total) e zinco proveniente do fertilizante foliar (Zn PFF) nos pluviolixiviados coletadas embaixo das plantas, após a primeira pulverização, época da floração⁽¹⁾

	Chuva mm	Zn total -----mg L ⁻¹ -----	Zn PFF
	0,9	1,1 AB	1,0 AB
	20,1	1,1 AB	1,0 AB
	13,8	0,3 B	0,2 B
	5,9	0,2 B	0,1 B
	1,1	0,3 B	0,1 B
	0,6	3,1 A	2,9 A
DMS	-	2,4	2,3
CV%	-	115	170

⁽¹⁾ médias seguidas de mesma letra, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Em relação às concentrações médias do zinco encontrado em todas as coletas dos pluviolixiviados em função das fontes aplicadas (Figura 17), foi possível notar que a relação entre o Zn total e Zn PFF foi elevada para todas as fontes, sendo 88%, 89% e 91% do Zn total encontrado, proveniente da fonte fosfito, sulfato e EDTA, respectivamente.

Figura 17 - Concentração média de zinco total (Zn total) e proveniente do fertilizante foliar (ZnPFF) nos pluviolixiviados das folhas coletadas embaixo das plantas após a primeira pulverização foliar em função das fontes

No segundo período de coleta, foram registrados 50 mm de chuva após 24 horas da segunda pulverização, nessa coleta dos pluviolixiviados encontrou-se o teor de zinco total de 18 mg L⁻¹, sendo 88% desse zinco oriundos das fontes (Tabela 15). Na média geral desse período 18 mg L⁻¹ foram provenientes das fontes.

Durante o primeiro e o segundo período de coleta dos pluviolixiviados das laranjeiras, as chuvas registradas tiveram intensidade diferente. No primeiro evento, durante todo o período de coleta, a chuva acumulada chegou a 42 mm, já no segundo período, somente o registro da primeira chuva, que ocorreu 24 h após a aplicação, foi de 50 mm. Esse fato explica o motivo das diferenças na quantidade de Zn lavado entre a primeira e segunda aplicação.

Tabela 15 - Concentrações médias de zinco total (Zn total) e zinco proveniente do fertilizante foliar (Zn PFF) nos pluviolixiviados das folhas, coletadas embaixo das plantas, após a segunda pulverização, época da frutificação⁽¹⁾

	Chuva mm	Zn total -----mg L⁻¹-----	Zn PFF
	50,3	18 A	16 A
	14,5	1,0 B	0,9 B
	8,3	1,3 AB	1,0 B
	6,0	0,5 B	0,3 B
	9,2	0,3 B	0,3 B
DMS	-	16,8	15,7
CV%	-	39,6	37,5

⁽¹⁾ médias seguidas de mesma letra, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

As concentrações de Zn total e Zn PFF acumulado nos pluviolixiviados das folhas, após a segunda pulverização estão ilustradas na Figura 18. Considerando que foi aplicado 2.800 mg planta⁻¹ de Zn, ao final do experimento 11% do zinco aplicado foram lavados das folhas pela água das chuvas, que corresponde a 312 mg do ZnPPF. Esse resultado indica que uma quantidade do nutriente pulverizado nas folhas das laranjas é perdida durante a lavagem da folha pela água da chuva para o solo. Sartori (2007), em experimento conduzido em casa de vegetação, fez aplicação de chuva simulada de 2 mm em plantas de laranjas, e por meio da técnica isotópica constatou que cerca de 5% do zinco aplicado nas folhas foi lavado.

Figura 18 - Zinco total (Zn total) e proveniente do fertilizante foliar (ZnPFF) acumulado nos pluviolixiviados das folhas de uma planta após a segunda pulverização foliar

A relação da concentração de Zn total e Zn PFF nos pluviolixiviados de uma planta de citros em função das fontes aplicadas (Figura 19) foi maior para a fonte fosfito, pois $111 \text{ mg planta}^{-1}$ Zn total, cerca de $106 \text{ mg planta}^{-1}$ ZnPFF, corresponde a 95% do zinco encontrado. Quando se aplicou a fonte de sulfato nas folhas, $69 \text{ mg planta}^{-1}$ do Zn foram provenientes dessa fonte, para fonte de EDTA foram provenientes e $74 \text{ mg planta}^{-1}$.

Figura 19 - Zinco total (Zn total) e proveniente do fertilizante foliar (ZnPPF) acumulado na água coletada embaixo de uma planta após a segunda pulverização foliar em função das fontes

5 CONCLUSÕES

Nas condições deste do experimento, conduzido em Latossolo Vermelho Amarelo, em Pomar de laranja Valência enxertada em *Citrumelo Swingle* com 3 a 4 anos de idade no ano agrícola 2010/2011 no município de Bebedouro, tem-se as seguintes conclusões:

Experimento 1

1- Na primeira avaliação (24 horas) após a aplicação das fontes de zinco o fosfito apresentou maiores teores de Zn foliar, diferindo significativamente dos demais tratamentos, com exceção da fonte quelato de aminoácidos.

2- Os maiores teores de zinco nas folhas foram observados 48 horas após as aplicações das fontes de zinco via foliar, em comparação às 24hs e 72hs.

3- Todas as fontes contribuíram para aumentar os teores e acúmulos de Zn nas folhas em relação ao controle, aplicados na fase de floração e frutificação.

4- O cloreto aumentou os teores, acúmulos de zinco nas folhas novas, expandidas e maduras, bem como o teor nos frutos novos e maduros.

5- A chuva lavou o zinco das folhas, independente da fonte, sendo o espaço de tempo entre aplicação foliar e quantidade de chuva determinante.

Experimento 2

1- O zinco quelatizado com EDTA foi o qual mais contribuiu em aumentar o teor de zinco nas folhas novas, expandidas, maduras e frutos novos quando esse é pulverizado na fase da floração.

2- O zinco pulverizado é lavado das folhas pela água das chuvas subsequentes, independe da fonte pulverizada.

3- A pulverização foliar das fontes de zinco contribuiu muito pouco para o zinco encontrado nos frutos maduros.

4- Aproximadamente 11% do nutriente aplicado nas folhas é lavado pela água da chuva para o solo.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, T.C.S. de; DANTAS, B.F. Efeito da aplicação foliar de aminoácidos na qualidade das uvas Benitaka. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 25. ; REUNIÃO BRASILEIRA SOBRE MICORRIZAS 9; SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MICROBIOLOGIA DO SOLO, 7.; REUNIÃO BRASILEIRA DE BIOLOGIA DO SOLO, 4., 2002, Rio de Janeiro. **Resumos...** Rio de Janeiro. SBSCS e SBM, 2002. p. 98.

ALBUQUERQUE, T.C.S.; ALBUQUERQUE NETO, A.A.; ALENCAR, O.G.; COSTA, J.A. In: ANNUAL MEETING OF THE INTERAMERICAN SOCIETY FOR TROPICAL HORTICULTURE, In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 20., 2008. Vitória. **Anais...** Vitória, 2008.p.125

ALEXANDER, A. (Ed.). **Foliar fertilization**. Dordrecht Boston Lancaster: Martinus Nijhoff. Publ., 1983. 488p.

ALLOWAY, B.J. **Zinc in soils and crop nutrition**, 2008. p.139.

ALLOWAY, B.J. Zinc in soils and crop nutrition. Disponível em: <http://www.zinc-crops.org> Local: International Zinc Association, 2003 114p.

ARNOLD, T.; KIRK, G.J.D.; WISSUWA, M.; FREI M.; ZHAO, F.; MASON, T.F.D.; WEISS D.J. Evidence for the mechanisms of zinc uptake by rice using isotope fractionation. **Plant Cell and Environment**, Oxford, v. 33, p.370–381, 2010.

ASHMEAD, H.D. The Absorption mechanism of amino acid chelates by plant cells. In: ASHMEAD, H.D.; ASHMEAD, H.H.; MILLER, G.W. **Foliar feeding of plants with amino acid chelates**. cap. 10th ed. New Jersey: Albion laboratories, 1986. 368 p. Noyes publications.

BARAK, P. HELMKE, P.A. The chemistry of zinc. In: ROBSON, A.D. Ed. **Zinc in soil and plants**. Dordrecht the Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1993. p.1–13.

BENSON, N.R.; BATJER, L.P.; CHMELIR, I.C. Response of deciduous fruit trees to soil applications of zinc chelate. In: SYMPOSIUM ON THE USE OF METAL CHELATES IN PLANT NUTRITION Ed. Los Angeles: Arthur Wallace, 1956. p. 63-64.

BOARETTO, A.E. ; DAGHLIAN, C.; MURAOKA, T.; CRUZ, A.P. Absorção foliar e translocação de cálcio (⁴⁵Ca) pelo feijoeiro. **Científica**, São Paulo, v. 11, n. 2, p. 227-231, 1983.

BOARETTO, A.E. ; ROSOLEM, C.A. Adubação foliar em hortaliças. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ADUBAÇÃO FOLIAR, 2., 1987, Botucatu. **Anais...** Botucatu : FEPAF - Fundação de Estudos e Pesquisas Agrícolas e Florestais, 1987. p. 359-391.

BOARETTO, A.E.; CRUZ, A. P.; DAGHLIAN, C.; MURAOKA, T. Absorção foliar de ³²P e ³⁵S pelo feijoeiro em função do tempo... **Turrialba**, San José - Costa Rica, v. 36, n. 1, p. 120-123, 1986.

BOARETTO, A. E.; MURAOKA, T.; BOARETTO, R.M. Absorção e translocação de micronutrientes, aplicados via foliar, pelos citros. **Laranja**, Cordeirópolis, v. 24, n. 1, p. 177-197, 2003.

BOARETTO, A.E.; TIRITAN, C.S.; BOARETTO, R.M.; MURAOKA, T.; NASCIMENTO F.V.F.; MOURÃO, F.F.A.A. Foliar micronutrient application effects on citrus fruit yield and on soil and foliage Zn concentrations and ^{65}Zn mobilization within the plant. **Acta Horticulturae**, Pisa, v. 594, p. 383-386, 2002.

BOARETTO, A.E.; MURAOKA, T.; NASCIMENTO FILHO, V.F.; BOARETTO, R.M.; LUCCA, E.F. Foliar absorption of ^{54}Mn and its translocation in orange and corn plants. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM FOR THE OPTIMIZATION OF PLANT NUTRITION, 10., 2000, Cairo **Abstract**... In press Cairo, 2000. p.221

BOARETTO, A.E.; MURAOKA, T.; OLIVEIRA, M.W. Adubação foliar corretiva e preventiva em citros. **Laranja**, Cordeirópolis, v. 20, n.1, p. 193-201, 1999.

BOARETTO, R.M. **Boro (^{10}B) em laranjeiras: Absorção e mobilidade**. 2006. 120p. Tese (Doutorado em Energia Nuclear e no Ambiente) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

BRAKEMEIER, C. O adubo vem por cima. **Revista Cultivar Grandes Culturas**, Pelotas, n. 2, p. 15-16, 1999.

BRANT, R. **Estoque alto de laranja dá prejuízo de 1.2 bilhões**. O Estado de São Paulo [entrevista online] Disponível em: <https://conteudoclipppingmp.planejamento.gov.br/cadastros/noticias/2012/7/16/estoque-alto-de-laranja-da-prejuizo-de-r-1-2-bilhao/?searchterm=laranja>. Acesso em: 19 Jul.2012.

BROWN, P.H. CAKMAK, I.; ZHANG, Q. **Form and function of zinc in plants**.in Robson, A.D. (ed.) Zinc in Soils and Plants, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. p. 90-106. 1993.

CAMARGO, P.N.; SILVA, O. **Manual de adubação foliar**. São Paulo: Instituto Campineiro de Ensino Agrícola, 1990. 256p.

CARSWELL, C.; GRANT, B.R.; THEODOROU, M.E.; PLAXTON, W.C. Disruption of the phosphate-starvation response of oilseed rape suspension cells by the fungicide phosphonate. **Planta**, Berlin, v. 203, p.97-74, 1997.

CARSWELL, M.C.; GRANT, B.R.; THEODOROU, M.E. PLAXTON, W.C. The fungicide phosphonate disrupts the phosphate-starvation response in *Brassica nigra* seedlings. **Plant Physiology**, Minneapolis, v. 110, p. 105-110, 1996.

CASTRO, P.R.C. Fisiologia da produção dos citros. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 22, n. 209, p.26-38 2001.

CHANDLER, W.H, D.R.; HOAGLAND, P.L. HIBBARD. Little leaf rosette in fruit trees. **Proceedings of the American Horticultural Society**, Alexandria, v.28. p. 556-561, 1931.

DAFERT, F.W.; BRAGA, T.; BOLLIGER, LEHEMAN. **Experiências da adubação e estudos sobre a cultura do cafeeiro**. São Paulo: Secretaria da Agricultura, Indústria e comércio de São Paulo, diretoria de publicidade, 1929. 200p.

DAWSON, T.E.; BROOKS, P.D. Fundamentals of stable isotope chemistry and measurement. In: UNKOVICH M. Ed. **Stable isotope techniques in the study of biological processes and functioning of ecosystems**. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 2001. cap. I, p. 1-18.

DECHEN, A.R.; NEVES, C.S.V.J. Aplicação foliar de nutrientes em citros. **Laranja**, Cordeirópolis, v.9, n.1, p.65-88, 1988.

DEWAYNE ASHMEAD, H. The Absorption Mechanism of Amino Acid Chelates by plants. In: ASHMEAD, H.D.; ASHMEAD, H.H.; MILLER, G.W. (Ed.). **Foliar Feeding of plants with amino acid chelates**, 1986. p.196-206.

EMBLETON, T.W.; WALLIHAN, E.F.; GOODALL, G.E. Effectiveness of soil vs. foliar applied zinc and of foliar applied manganese on California lemons. **American Society for Horticultural Science Proceedings**, Alexandria, v. 86, p. 253-259, 1965.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa-CNPS, 1997. 212 p.

EPSTEIN, E.; BLOOM, A.J. **Nutrição mineral de plantas: princípios e perspectivas**. Londrina: Editora Planta, 2006. 403p.

ERENOGLU, E.B.; KUTMAN, U.B.; CEYLAN, Y.; YILDIZ, B.; CAKMAK, I. Improved nitrogen nutrition enhances root uptake, root-to-shoot translocation and remobilization of zinc (^{65}Zn) in wheat. **New Phytologist**, Cambridge, v.189 p.438–448, 2011.

ERENOGLU, E.B.; NIKOLIC, M.; ROMHELD, V.; CAKMAK, I. Uptake and transport of foliar applied zinc (^{65}Zn) in bread and durum wheat cultivars differing in zinc efficiency. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 241 p.251-257, 2002.

FAQUIN, V. **Nutrição mineral de plantas**. Lavras: ESAL: FAEPE, 1994. 227p.

FENN, M.E.; COFFEY, M.D. Quantification of phosphonate and ethyl phosphate in tobacco and tomato tissues and significance for the mode of action of two phosphonate fungicides. **Phytopathology**, St. Paul, v. 79, n. 1, p. 76-82, 1989.

FERRANDON, M.; CHAMEL, A. Cuticular retention, foliar absorption and translocation of Fe, Mn, and Zn supplied in organic and inorganic form. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v. 11, n. 3, p. 247-263, 1988.

FNP CONSULTORIA & COMÉRCIO. Maçã. In Agrianual 2011: anuário da agricultura brasileira. São Paulo, 2011. 546p.

FRANCO, I.A.L.; MARTINEZ, H.E.P.; ZABINI, A.V.; FONTES, P.C.R. Translocação e compartimentalização de Zn aplicado via $ZnSO_4$ e ZnEDTA nas folhas de cafeeiro e feijoeiro. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.35, n.2, p.332-339, 2005.

FURLANI, A.M.C. Nutrição mineral. In: KERBAUY, G.B. **Fisiologia vegetal**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan, 2004. p. 40-75.

GRUPO PAULISTA DE ADUBAÇÃO DE CITROS - GPAC. Frutíferas. In: RAIJ, B. et al. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2. ed. Campinas: IAC, 1997. p. 121-134. (Boletim Técnico, 100).

HASLETT, B.S.; REID, R. J.; RENGEL, Z. Zinc mobility in wheat: uptake and distribution of zinc applied to leaves or roots. **Annals of Botany**, Oxford, v. 87, p. 379-386, 2001.

HSU, HSIN-HUNG. The Absorption and distribution of Metalosates[®] from foliar fertilization. In: ASHMEAD, H.H.; ASHMEAD, G.W. (Ed.) **Foliar Feeding of plants with amino acid chelates**, 1986. p.169-176.

ISHIMARU, Y.; BASHIR, K.; NISHIZAWA, K.N. Zn Uptake and translocation in rice plants. **Rice**, Sakuragaoka, v.4 p.21–27, 2011.

JEFFREE, C.E. The fine structure of the plant cuticle. In: RIEDERER, M.; MÜLLER, C. **Biology of the Plant Cuticle**. Blackwell Publishing. pps 11-125., 2006. p. 11-125

KROL, E.; TREBACZ, K. Ways of ion channel gating in plant cells. **Annual Botanic**, London, v.86 p.449–469, 2000.

LABANAUSKAS, C.K.; JONES, W.W.; EMBLETON, T.W. Effects of foliar applications of manganese, zinc and urea on yield and fruit quality of Valencia oranges and nutrient concentrations in the leave, peel and juice. **American Society for Horticultural Science Proceedings**, Alexandria, v.82, p.143-153, 1964.

LEECE, D.R. Composition and ultrastructure of leaf cuticles from fruit trees, relative to differential foliar absorption. **Australian Journal Plant Physiology**, Sydney, v. 3, p. 833-847, 1976.

LESTER, G.E.; JIFON, J.L. Foliar Fertilization Improving the human wellness attributes of melon IN: **GREAT PLAINS SOIL FERTILITY CONFERENCE**, 2006,; DENVER, COTANK MIXING METALOSATE[®] Products With Agricultural Chemicals Vol. 3, n.1. A Compilation of Technical Information and Essential Plant Research Projects, 2002.v.3. Disponível em: www.albionminerals.com.

LIMA FRANCO, I.A.; MARTINEZ, H. E. P.; ZABINI, A. V.; FONTE, P. C. R. Translocação e compartimentalização de Zn aplicado via $ZnSO_4$ e Zn EDTA nas folhas de cafeeiro e feijoeiro. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 35, n. 2, p. 332-339, 2005.

LONGNECKER, N.E.; ROBSON, A. Distribution and transport of zinc in plants. In: ROBSON, A.D.(Ed.) **Zinc in soils and plants**. Boston, 1993. p.79-91.

LOPES, A.S. **Micronutrientes, filosofias de aplicação e eficiência agronômica**. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos, 1999. 70 p. (Boletim Técnico,8).

LOPES, A.S. Micronutrientes: filosofias de aplicação, fontes, eficiência agronômica e preparo de fertilizantes. In: SIMPÓSIO SOBRE MICRONUTRIENTES NA AGRICULTURA, Jaboticabal. **Anais...** Piracicaba:POTAFOS/CNPQ, 1991. p. 357-390.

MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola**. São Paulo : Agronômica Ceres, 1976. 528p.

MALAVOLTA, E. Fertilizacion foliar. In: MOJICA, F.S. (Ed.). **Fertilidad de suelos-diagnóstico y control**. Santafé Bogota: Sociedade Colombiana de la ciência del suelo, 1994. p 305-344.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres 2006. 638p.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. Piracicaba: POTAFOS, 1997. 201p.

MALTA, R.M.; FURTINE NETO, A.E.; ALVES, J.D.; GUIMARÃES, P.T.G. Absorção e translocação de zinco aplicados via foliar em mudas de cafeeiro. **Revista Ceres**,Lavras, v.50 p.251-259, 2003.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. San Diego: Academic Press, 1995. 889p.

MASER, P.; THOMINE, S.; SCHROEDER, J.I.; WARD, J.M.; HIRSCHI, K.; SZE, H. Phylogenetic relationships within cation transporter families of Arabidopsis. **Plant Physiology**, Washington, v.126 p.1646–1667, 2001.

MATTOS JUNIOR, D.; BATAGLIA, O.C.; QUAGGIO, J.A. Nutrição dos citros. In: MATTOS JUNIOR, D. **Citros**. Campinas: Instituto Agronômico, 2005. 760p.
McDONALD, A.E.; GRANT, B.R.; PLAXTON, W.C. Phosphite (phosphorous acid): its relevance in the environment and agriculture and influence on plant phosphate starvation response. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v. 24, 10, p. 1505-1519, 2001.

MESTEK, O.; KOMÝ'NKOVA', J.; KOPLÝ'K.R.; SUCHA'NEK, M. Determination of zinc in plant samples by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry **Talanta**, London, v.54 p.927–934, 2001.

MORGAN, G.T.; DREW, H.D.K. Researches on residual affinity and coordination. Part II. Acetylacetonates of Selenium and Tellurium. **Journal Chemical SociationTransactions**, New York, , v.2,n1,p.117-1456, 1920.

MUNIZ, L.L.F. **Absorção de zinco em solos do Vale do Aço mineiro, afetada pela remoção de matéria orgânica, óxido de ferro e óxido de manganês**. 1995.81p. Dissertação (Mestrado na área de Solos e nutrição de plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1995.

NEVES, F.M. (Coord.); TROMBIM, V.G.; MILON, P.; LOPES, F.F.; CRISSION, F.; RALAKI.R. **Retrato da citricultura brasileira**, Ribeirão Preto: FEA/USP, 2010. 137p.

PINTON, R.; CAKMAK, I.; MARSCHNER, H. Effect of zinc deficiency on proton fluxes in plasma membrane enriched vesicles isolated from bean roots. **Journal of Experimental Botany**, Oxford, v.5 p 1253-1260, 1993.

QUAGGIO, A.J.; JUNIOR MATTOS, D.; CANTARELLA, H.; JUNIOR TANK, A. Fertilização com boro e zinco no solo em complementação à aplicação via foliar em laranjeira Pêra. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, Brasília, v. 38, n. 5, p. 627-634, maio 2003.

QUAGGIO, J.A.; RAIJ, B. Van; PIZA JÚNIOR, C.L. Frutíferas. In: RAIJ, B. van, CANTARELLA, H., QUAGGIO, J.A., FURLANI, A.M.C. (Ed.) **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**, 2. ed. Campinas: IAC, 1997. p.119-152. Boletim Técnico 100

REID, R.; HAYES, J. Mechanisms and control of nutrients uptake in plants. **International Review of Cytology**, New York, v. 229, p. 73-114, 2003.

RICHARD, D.A. Review of phosphorus acid and its salts as fertilizer material. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v. 23, p. 161-180, 2000.

RODRIGUES, L.A.; SOUZA, A.P.; MARTINEZ, H.E.P.; PEREIRA, P.R.G.E.; FONTES, P.C.R. Absorção e translocação de zinco em feijoeiro aplicado via foliar **Revista Brasileira De Fisiologia Vegetal**, Londrina, v.9 n. 2 p. 111-115, 1997.

ROSOLEM, C.A. Adubação foliar. **Anais do Simpósio sobre Fertilizantes na Agricultura Brasileira**. Brasília: EMBRAPA, 1984. p.419-449.

SANTOS; C.H.; DUARTE FILHO.; MODESTO J.; GRASSI FILHO, FERREIRA, J.C.; H.G. Adubos foliares quelatizados e sais na absorção de boro, manganês e zinco em laranjeira 'Pera' **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.56. n.4, p.999-1004, 1999.

SARTORI, R.H. **Absorção, transporte e redistribuição de zinco em laranjeiras**. 2007. 107p. Dissertação (Mestrado em Energia Nuclear e no Ambiente) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba,. 2007

SARTORI, R.H.; BOARETTO, A.E.; VILLANUEVA, F.C.A.; FERNANDES, H.M.G. Absorção radicular e foliar de ^{65}Zn e sua redistribuição em laranjeiras. **Revista Brasileira De Fruticultura**, Jaboticabal, v.30, n.2, p. 523-527, 2008.

SARTORI, R.H.; MURAOKA, T.; FERNANDES, H.M.G.; VILLANUEVA, F.C.A.; BOARETTO, A.E.; NACIMENTO FILHO, F.V. Zinc (^{65}Zn) Sources for Feeding the Orange Tree New Flushes. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MINERAL NUTRITION OF FRUITS CROPS, 6., 2010. Faro. **Proceedings...** Portugal: Acta Horticulture, 2010. p.219-223.

SAS INSTITUTE INC. **SAS/STAT**. SAS statistical analysis system user's guide, Stat, version 9.11. Cary: SAS Institute Inc, 2001. 1 CD-ROM.

SEMPIONATO, O.R.; GRASSI FILHO, H. Nova formulação para fornecimento de micronutrientes aos citros. **Informativo Coopercitrus**, Bebedouro, v.6, n.68, p.19-20, 1992

SINGH, V.K.; WOOD, S.M.; KNOWWLES, V.L.; PLAXTON, W.C. Phosphite accelerates programmed cell death in phosphate starved oilseed rape (*Brassica napus*) suspension cell culture. **Planta**, Berlin, v.218, p.233–239, 2003.

SOUZA, C.A.S.; GUIMARÃES, P.T.G.; FURTINI NETO, A.E.; NOGUEIRA, F.D. Efeitos de doses de zinco via foliar em três cultivares de cafeeiro (*Coffea arabica* L.). **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 25, n. 4, p. 890-899, 2001.

STACEY, S.P.; OOSTERHUIS D.M. **Effect of EDTA on the Foliar Absorption of Trace Element Fertilizers**. Summaries of Arkansas Cotton Research AAES, 2005 (Research Series, 543)

STOLLER, J. Adubação foliar em citros. **Laranja**, Cordeirópolis, v.10, n.2, p.555-564, 1989.

TRIVELIN, P.C.O. **Utilização do nitrogênio pela cana-de-açúcar: Três casos estudados com o uso do traçador ^{15}N** . 2000. 143p. Livre-Docência (Especialidade/Disciplina: Isótopos Estáveis) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.

VALLADARES, G.S; SANTOS, G.C.G.; ABREU, C.A.; CAMARGO, O.A.; FERRERO, J.P. Zinco total e disponível em amostras de perfis de solos do Estado de São Paulo. **Bragantia**, Campinas, v.68, n.4, p.1105-1114, 2009. version 9.1. Cary: SAS Institute Inc, 2001. 1 CDROM.

VITTI, G.C. todos et al. Influence of soil and leaf applications of micronutrients on yields and fruit quality of *Citrus sinensis* Osbeck, variety Pera. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM FOR THE OPTIMIZATION OF PLANT NUTRITION, 8, 1992, Lisboa, Portugal. **Proceedings...** Dordrecht: kluwer Academic Publishers, 1993. p. 453-456.

VITTI, G.C. LOPES, A.S.; VALE, F.; MENDES, F.L. Manejo de micronutrientes: fontes e modo de aplicação. In: SIMPÓSIO DE MICRONUTRIENTES E MAGNÉSIO.1., 2012 Piracicaba, **Palestra...** Piracicaba:ESALQ, 2012.

VITTI, G.C. O enxofre no solo. In: BULL, L.T.; ROSOLEM, C.A. (Ed.). **Interpretação de análise química de solo e planta para fins de adubação**. Botucatu: Fundação de Estudos e Pesquisas Agrícolas e Florestais, 1989. p.129-175.

VOLKWEISS, S.J. Fontes e métodos de aplicação. In: SIMPÓSIO SOBRE MICRONUTRIENTES NA AGRICULTURA, 1991. Jaboticabal. **Anais...** Piracicaba, POTAFOS/CNPQ, 1991. p. 391-412.

WALLIHAN E.F. and HEYMANN-HERSCHBERG, L. Some factors affecting absorption and translocation of zinc in citrus plants. **Plant Physiology**, Washington p.294-300, 1956.

WEISS, D.J.; MASON, T.F.D.; ZHAO, F.J.; KIRK, G.J.D.; COLES, B.J.; HORSTWOOD, M.S.A. Isotopic discrimination of zinc in higher plants. **New Phytologist**, New York, v.165 p.703–710, 2005.

WELCH, R.M. Micronutrient nutrition of plants. Critical Review. **Plant Science**, Limerick, .v.14, p.49-82, 1995.

WESTFALL, D.G.; AMARANI, M.; PETERSON, G.A. Water solubility of zinc fertilizer: does it matter? **Better Crops**, Saskatoon, v. 83, n. 2, p. 18-21, 1999

WHITE, J.A.; HART, R.J.; FRY, J.C. An Evaluation Of The Waters Pico-Tag System For The Amino-Acid-Analysis Of Food Materials. **Journal of Automatic Chemistry**, v.8 n.4 p.170-177, 1986.

WINTER, S.H. Alimentación foliar de las cosechas. **La Hacienda**, New York, v 65, p.26-29, 1970.

WINTER, S.H.; BUKOVAC, M.J.; TUKEY, H.B. Advances in foliar feeding of plant nutrients. In: McVICKAR, M.H.; BRIDGER, G.L.; NELSON, L.B (Ed.). **Fertilizer technology and usage**. Madison: Soil Science Society of America, 1963. p.429-455.

WU, C.; LU, L.; YANG, X.; FENG, Y.; WEI, Y.; HAO, H.; STOFFELLA, P. J.; HE, Z. Uptake, translocation, and remobilization of zinc absorbed at different growth stages by rice genotypes of different Zn densities. **Journal Agricultural Food Chemistry**, Finland, v.58, p. 6767–6773, 2010.

ZAMBROSI, F.C.B.; MATTOS JR, D.; ESYVERTSEN, J.P. Plant growth, leaf photosynthesis, and nutrient-use efficiency of citrus rootstocks decrease with phosphite supply. **Journal Plant Nutrition Soil Science**, New York, v.174 p.487–495, 2011.

ZHANG, F.S. Effect of zinc nutritional status on the zinc uptake in wheat. **Acta Phytobiologica Sinica** , v.19, n.2, p.143-148, 1993.

ZHANG, G. **Studies of the physiology of zinc uptake and its relevance to field application in pistachio and walnut.** 1995. 239p. Dissertation (Doctor In Physiology And Ecology) University of California, Davis. EUA. 1995.

ZINGARELLI, L.; MARRE, M.T.; MASSARDI, F. E LADO, P. Effects of hyper-osmotic stress on K-fluxes, H-extrusion, transmembrane electric potential difference and comparison with the effects of fusicoccin. **Physiologia Plantarum**, Copenhagen, v. 106, p. 287–295, 1999.

ANEXOS

Anexo A - Valores originais de massa seca das folhas coletados na fase de frutificação utilizados nos cálculos de acúmulos de Zn do experimento 1

tipo de folha	TRAT	bloco	MS10 folhas (g)				
FN	1	1	3,01	FN	4	1	4,07
FN	1	2	2,18	FN	4	2	2,76
FN	1	3	2,97	FN	4	3	3,50
FN	1	4	2,97	FN	4	4	3,30
FE	1	1	3,66	FE	4	1	6,24
FE	1	2	5,65	FE	4	2	4,09
FE	1	3	3,90	FE	4	3	4,52
FE	1	4	3,90	FE	4	4	6,70
FV	1	1	3,75	FV	4	1	5,84
FV	1	2	7,75	FV	4	2	7,86
FV	1	3	6,71	FV	4	3	4,35
FV	1	4	6,71	FV	4	4	7,34
FN	2	1	4,51	FN	5	1	3,27
FN	2	2	2,95	FN	5	2	4,02
FN	2	3	5,32	FN	5	3	2,09
FN	2	4	4,32	FN	5	4	4,79
FE	2	1	6,70	FE	5	1	7,00
FE	2	2	6,52	FE	5	2	5,40
FE	2	3	5,80	FE	5	3	2,70
FE	2	4	7,39	FE	5	4	4,46
FV	2	1	7,93	FV	5	1	5,20
FV	2	2	7,20	FV	5	2	2,60
FV	2	3	10,18	FV	5	3	3,50
FV	2	4	9,57	FV	5	4	6,59
FN	3	1	5,52	FN	6	1	2,91
FN	3	2	3,44	FN	6	2	2,65
FN	3	3	3,41	FN	6	3	8,23
FN	3	4	3,76	FN	6	4	4,89
FE	3	1	4,98	FE	6	1	6,58
FE	3	2	7,35	FE	6	2	4,17
FE	3	3	7,63	FE	6	3	4,39
FE	3	4	3,20	FE	6	4	5,90
FV	3	1	7,39	FV	6	1	7,69
FV	3	2	8,00	FV	6	2	8,50
FV	3	3	5,60	FV	6	3	2,90
FV	3	4	6,53	FV	6	4	6,81

FM= folha madura, FE= folha expandida e FN= folha nova;
 TRAT= tratamento; 1= controle; 2= Sulfato; 3= EDTA;
 4= Fosfito 5= AA;6= Cloreto.

Anexo B - Valores originais de massa seca das folhas coletados na fase de floração utilizados nos cálculos de acúmulos de Zn do experimento

folhas	Tra	bloc	MS 10 folhas (g)	FM	4	3	5,08
FN	1	1	2,64	FM	4	4	3,74
FN	1	2	2,46	FN	5	1	4,16
FN	1	3	1,33	FN	5	2	2,92
FN	1	4	3,06	FN	5	3	2,53
FE	1	1	4,16	FN	5	4	2,83
FE	1	2	2,62	FE	5	1	5,84
FE	1	3	2,80	FE	5	2	5,05
FE	1	4	1,71	FE	5	3	4,42
FM	1	1	4,29	FE	5	4	3,77
FM	1	2	3,65	FM	5	1	5,28
FM	1	3	2,45	FM	5	2	5,22
FM	1	4	3,17	FM	5	3	7,01
FN	2	1	1,53	FM	5	4	3,53
FN	2	2	2,01	FN	6	1	2,79
FN	2	3	1,71	FN	6	2	3,74
FN	2	4	2,82	FN	6	3	2,08
FE	2	1	1,93	FN	6	4	3,25
FE	2	2	4,78	FE	6	1	4,38
FE	2	3	4,26	FE	6	2	5,07
FE	2	4	1,82	FE	6	3	3,96
FM	2	1	5,36	FE	6	4	1,75
FM	2	2	4,35	FM	6	1	8,65
FM	2	3	3,36	FM	6	2	3,81
FM	2	4	0,00	FM	6	3	6,16
FN	3	1	1,93	FM	6	4	4,26
FN	3	2	0,00	FM= folha madura, FE= folha expandida e FN= folha nova;			
FN	3	3	2,51	TRAT= tratamento; 1= controle; 2= Sulfato; 3= EDTA;			
FN	3	4	1,15	4= Fosfito; 5= AA; 6= Cloreto.			
FE	3	1	2,14				
FE	3	2	0,00				
FE	3	3	2,65				
FE	3	4	1,70				
FM	3	1	1,52				
FM	3	2	3,36				
FM	3	3	3,66				
FM	3	4	4,37				
FN	4	1	2,91				
FN	4	2	2,75				
FN	4	3	2,80				
FN	4	4	0,90				
FE	4	1	2,49				
FE	4	2	3,77				
FE	4	3	3,41				
FE	4	4	2,10				
FM	4	1	6,89				
FM	4	2	7,31				

Anexo C - Valores orginais de massa seca dos frutos novo e maduros coletados na fase de floração e frutificação; respectivamente utilizados nos cálculos de acúmulos de Zn do experimento 1

Trat	Bloco	MS 3 frutos novos (g)	Bloco	Trat	MS 3 frutos maduros(g)
1	1	9,2	1	1	32,9
1	2	7,5	1	2	27,7
1	3	6,0	1	3	39,8
1	4	5,0	1	4	28,9
2	1	10,0	1	5	28,0
2	2	11,0	1	6	24,1
2	3	10,5	2	1	27,7
2	4	11,0	2	2	31,2
3	1	9,0	2	3	30,9
3	2	12,5	2	4	19,4
3	3	12,0	2	5	38,0
3	4	10,0	2	6	29,5
4	1	6,5	3	1	33,4
4	2	6,9	3	2	39,5
4	3	5,0	3	3	42,2
4	4	5,7	3	4	28,9
5	1	12,5	3	5	21,6
5	2	11,2	3	6	18,2
5	3	10,7	4	1	35,7
5	4	11,2	4	2	27,4
6	1	9,8	4	3	31,9
6	2	11,5	4	4	21,6
6	3	9,9	4	5	21,1
6	4	9,9	4	6	36,9

TRAT= tratamento; 1= controle; 2= Sulfato; 3= EDTA;
4= Fosfite; 5= AA; 6= Cloreto.

Anexo D- Resumos das análises de variância do experimento 1

Tabela 18 - Resumo do quadro de análise de variância expresso pelos valores dos quadrados médios, para as variáveis teor de zinco total

F.V⁽¹⁾	G.L⁽²⁾	Quadrado médio
Tempo	2	18420.5*
Fontes	5	48470.1*
Tempo x Fontes	10	6404.7*
Resíduo	51	250.2

⁽¹⁾F.V= fontes de variação;

⁽²⁾Graus de liberdade;

^{ns}, *, ** = Não significativo, Significativo a 5% e 1% pelo teste F respectivamente.

Tabela 19 Resumo do quadro de análise de variância, expresso pelos valores dos quadrados médios, para as variáveis: teor de zinco total e zinco acumulado em fase de floração

F.V⁽¹⁾	G.L⁽²⁾	Quadrado médio	
		Zn total	Zn acumulado
Fontes	5	5779,33**	76455,7**
Folha	2	453,12**	8741,4 ^{ns}
Fontes x Folha	10	546,2**	5346,0 ^{ns}
Resíduo	54	110,7	3183,7

⁽¹⁾F.V= fontes de variação;

⁽²⁾Graus de liberdade;

^{ns}, *, ** = Não significativo, Significativo a 5% e 1% pelo teste F respectivamente.

Tabela 20. Resumo do quadro de análise de variância, expresso pelos valores dos quadrados médios, para as variáveis: teor de zinco total e zinco acumulado fase de frutificação

F.V⁽¹⁾	G.L⁽²⁾	Quadrado médio	
		Zn total	Zn acumulado
Fontes	5	47607,2**	251626,3**
Folha	2	108,2 ^{ns}	174768,3**
Fontes x Folha	10	876,70*	15513,3*
Resíduo	54	691,7	13443,8

⁽¹⁾F.V= fontes de variação;

⁽²⁾Graus de liberdade;

^{ns}, *, ** = Não significativo, Significativo a 5% e 1% pelo teste F respectivamente.

Tabela 21 - Resumo do quadro de análise de variância, expresso pelos valores dos quadrados médios, para as variáveis: teor de zinco total e zinco acumulado frutos novos e maduros

F.V ⁽¹⁾	G.L ⁽²⁾	Quadrado médio			
		Fruto novo		Fruto maduro	
		Zn total	Zn acumulado	Zn total	Zn acumulado
Fontes	5	0,7138**	4769,8*	61,3*	335875,5*
Bloco	3	0,449	118,0	44,2	2900,1
Resíduo	15	0,251	230,8	1,3	33895,6*

⁽¹⁾F.V= fontes de variação;⁽²⁾Graus de liberdade;

ns, *, ** = Não significativo, Significativo a 5% e 1% pelo teste F respectivamente.

Tabela 22 - Resumo do quadro de análise de variância, expresso pelos valores dos quadrados médios, para as variáveis teor de zinco total e zinco acumulado dos pluviolixiviados das folhas

F.V ⁽¹⁾	G.L ⁽²⁾	Quadrado médio	
		1ª coleta	2ª coleta
		Zn total	Zn total
Fontes	5	59,20*	228,6*
Chuva	5	485,2*	488,5*
Resíduo	25	16,45	98,3

⁽¹⁾F.V= fontes de variação;⁽²⁾Graus de liberdade;

ns, *, ** = Não significativo, Significativo a 5% e 1% pelo teste F respectivamente.

Resumos das análises de variância do experimento 2

Tabela 23 - Resumo do quadro de análise de variância, expresso pelos valores dos quadrados médios, para as variáveis teor de zinco total (Zn total), zinco proveniente do fertilizante foliar (ZnPFF) e porcentagem de zinco proveniente do fertilizante (Zn PFF%) foliar na fase de floração

F.V ⁽¹⁾	G.L ⁽²⁾	Quadrado médio		
		Zn total	ZnPFF	Zn PFF%
Fontes	3	2999,3**	4588**	19043,3**
Folha	2	641,7**	509**	695,9**
Fontes x Folha	6	516,9**	770,5**	731,7**
Resíduo	58	88,58	98,5	50,64

⁽¹⁾F.V= fontes de variação;⁽²⁾Graus de liberdade;

ns, *, ** = Não significativo, Significativo a 5% e 1% pelo teste F respectivamente.

Tabela 24 -Resumo do quadro de análise de variância, expresso pelos valores dos quadrados médios, para as variáveis teor de zinco total (Zn total), zinco proveniente do fertilizante foliar (ZnPFF) e porcentagem de zinco proveniente do fertilizantes(Zn PFF%) foliar na fase de frutificação

F.V ⁽¹⁾	G.L ⁽²⁾	Quadrado médio		
		Zn total	ZnPFF	ZnPFF%
Fontes	3	1168,3*	1678,6**	15051,2*
Folha	2	263,0*	377,4*	1113,2*
Fontes x Folha	6	6219 ^{ns}	99,1 ^{ns}	229,2 ^{ns}
Resíduo	58	102	135	291

⁽¹⁾F.V= fontes de variação;

⁽²⁾Graus de liberdade;

^{ns}, *, ** = Não significativo, Significativo a 5% e 1% pelo teste F respectivamente.

Tabela 25 - Resumo do quadro de análise de variância, expresso pelos valores dos quadrados médios, para as variáveis teor de zinco total (Zn total), zinco proveniente do fertilizante foliar (ZnPFF) nos frutos novos e maduros

F.V ⁽¹⁾	G.L ⁽²⁾	Quadrado médio			
		Fruto novo		Fruto maduro	
		Zn total	ZnPFF	Zn total	Zn PFF
Fontes	3	44,2ns	5,50*	343,6*	3,7*
Bloco	2	12,3	11,5	120,1	2,1
Resíduo	6	22,1	0,02	57,6	1,7

⁽¹⁾F.V= fontes de variação;

⁽²⁾Graus de liberdade;

^{ns}, *, ** = Não significativo, Significativo a 5% e 1% pelo teste F respectivamente.

Tabela 26 -Resumo do quadro de análise de variância, expresso pelos valores dos quadrados médios, para as variáveis teor de zinco total (Zn total), zinco proveniente do fertilizante foliar (ZnPFF) dos pluviolixiviados das folhas

F.V ⁽¹⁾	G.L ⁽²⁾	Quadrado médio			
		1ª coleta		2ª coleta	
		Zn total	ZnPFF	Zn total	ZnPFF
Fontes	2	2,13ns	4,07ns	260,5ns	241,5ns
Chuvas	5	9,65*	9,07*	475,3*	423*
Resíduo	10	1,8	3,2	119,5	118,5

⁽¹⁾F.V= fontes de variação;

⁽²⁾Graus de liberdade;

^{ns}, *, ** = Não significativo, Significativo a 5% e 1% pelo teste F respectivamente.