UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

CAMILA MARCON DE CARVALHO LEITE

Zinco para arroz e soja: doses, aproveitamento pelas culturas, fitodisponibilidade e formas desse elemento no solo

Piracicaba

2014

CAMILA MARCON DE CARVALHO LEITE

Zinco para arroz e soja: doses, aproveitamento pelas culturas, fitodisponibilidade e formas desse elemento no solo

Dissertação apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Energia Nuclear na Agricultura e no Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Takashi Muraoka

Piracicaba

2014

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Leite, Camila Marcon de Carvalho

Zinco para arroz e soja: doses, aproveitamento pelas culturas, fitodisponibilidade e formas desse elemento no solo / Camila Marcon de Carvalho Leite; orientador Takashi Muraoka. - - Piracicaba, 2014.

84 p. : il.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Energia Nuclear na Agricultura e Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Biodisponibilidade 2. Fertilidade do solo 3. Grãos 4. Latossolos 5. Micronutrientes 6. Química do solo 7. Relação solo-planta I. Título

CDU (631.41 : 631.811) + 633.1

Aos meus pais, Maria Cristina e Levy Henrique, e ao meu irmão "Zé"

pelo amor incondicional e compreensão,

que se preciso, abdicam de seus sonhos para que eu possa realizar os meus.

Aos meus avós, Claunice e José Benedito e Therezinha e Levy (in memoriam)

que sempre abençoaram a minha vida .

Ao meu namorado, Gelton

pelo auxílio e por me encorajar mesmo nas horas mais difíceis,

de forma sensata e com amor.

DEDICO

"Os anjos se fazem notar apenas para aqueles que acreditam na sua existência, embora sempre estejam presentes." (Paulo Coelho)

AGRADECIMENTOS

- A Deus, por guiar os meus passos e pela proteção;

- Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências do Centro de Energia Nuclear na Agricultura-USP pela oportunidade da realização deste curso de Mestrado;

- Ao meu orientador, professor Dr. Takashi Muraoka, pela confiança, por todo aprendizado, tanto por compartilhar conteúdos científicos, quanto pela sua sabedoria de vida;

- A CAPES, pela concessão da bolsa de estudo entre agosto de 2012 a agosto de 2014;

- Ao professor Dr Luis Reynaldo Ferracciú Alleoni e Laboratório de Fertilidade do Solo da ESALQ, pela contribuição neste trabalho;

- Aos meus amigos de orientação: Alinne, Fábio, Luiz Franciso, Rafhael, Cristiano, Nericlenes, Camacho, Diogo, Rodrigo, Mayara, Letícia, Aijânio, Renato, Isabela, Lúcia, Felipe, Marco, Thaís e Thiago pela amizade, por todas as contribuições e sugestões. Em especial à Alinne, Fábio e Cristiano, pelo auxílio na condução deste trabalho e ensinamentos, sempre de coração aberto;

- Aos técnicos: Eduardo (Laboratório de Instrumentação Nuclear – CENA); Marina e Luiz (Laboratório Análises Ambientais e de Fertilidade do Solo – ESALQ); Marileusa; Sandra e João (Laboratório de Fertilidade do Solo- CENA), pela contribuição imprescindível à realização deste trabalho, competência, atenção e amizade construída;

- Ao Banco Santander, em parceria com a USP, pela oportunidade de estágio de mobilidade no exterior;

- Aos professores Dr. Steve Clough (Crop Science – UIUC) e Dr. Yuji Arai (NRES – UIUC) pelos ensinamentos e por me receberem durante o estágio na Universidade de Illinois;

- Aos funcionários da Pós-Graduação do CENA, em especial a Daiane e Fábio.

- A toda minha família (tias, tios e primos) por acreditarem em mim e por todo carinho;

- As minhas amigas Renata, Juliana, Liz, Fabrícia e Cristiane por me acolherem;

- A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

“Sou daqueles que pensam que a ciência tem uma grande beleza. Um cientista em seu laboratório (...) é também um menino colocado diante fenômenos naturais que lhe impressionam, como um conto de fadas.”

(Marie Curie - editado)

RESUMO

LEITE, C. M. C. **Zinco para arroz e soja**: doses, aproveitamento pelas culturas, fitodisponibilidade e formas desse elemento no solo. 2014. 84 p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2014.

A deficiência de Zn no solo causa efeitos indesejáveis na produção agrícola, pois a baixa disponibilidade deste micronutriente para as plantas promove a diminuição da atividade enzimática, além da deficiência deste elemento na alimentação, que pode levar ao estado de subnutrição. Tendo em vista a problemática do Zn no sistema solo-planta e suas variações nos compartimentos do solo, é importante a avaliação de sua fitodisponibilidade e as frações do solo que este elemento está associado. O objetivo deste trabalho foi avaliar a fitodisponibilidade e a compartimentalização de Zn no solo, para as culturas de arroz (*Oryza sativa L.)* e soja (*Glycine max L. Merrill*) e avaliar o efeito das doses de Zn sobre a nutrição e exportação deste nutriente pela cultura. Utilizou-se como plantas teste as culturas de arroz e soja para avaliar o efeito das doses de Zn sobre a nutrição e translocação deste nutriente até os grãos. Para tanto, uma amostra de um Latossolo Vermelho, textura argilosa da região de Piracicaba (SP) foi utilizada e $ZnCl_2$ (marcado com ^{65}Zn) como fonte. O experimento foi conduzido em casa de vegetação em DIC, com cinco doses de Zn (0, 1, 2, 4 e 8 mg kg^{-1} de solo), com quatro repetições. O experimento foi conduzido até a formação de grãos e foi realizada determinação de Zn por Espectrômetria de Absorção Atômica após digestão nitro-perclórica e contagem do ^{65}Zn nas partes da planta: parte aérea (PA) e panícula (P), para arroz e PA, vagem (V) e grão (G), para soja. Calculou-se a quantidade de Zn proveniente da fonte (Znpf) nas partes das plantas e o aproveitamento do Zn da fonte pelas culturas (Ap). Nas amostras de solo foram realizadas extrações por DTPA (Zn_{DTPA}) e Mehlich-1 (Zn_{M1}) em duas subamostragens (t_1 e t_2), antes da semeadura e florescimento, respectivamente. O fracionamento de Zn foi realizado em amostras de t_2 nas frações: trocável (Zn_{Troc}); ligado a carbonatos (Zn_{Carb}); a matéria orgânica (Zn_{MO}); a óxidos (Zn_{Oxi}) e residual (Zn_{res}). Adicionalmente, foi realizada análise do teor pseudo-total de Zn (Zn_{PST}). Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância pelo teste-F a 95 % de probabilidade, ajuste das variáveis em função das doses por regressões e teste de média e análises de correlações entre as principais variáveis respostas. O Zn acumulado total na planta se ajustou à regressão linear em função do aumento das doses, entretanto ao analisar as partes separadamente, só houve diferença entre as doses para a variável PA em ambas as culturas. O Znpf total nas plantas apresentou incremento com a adição das doses crescentes de Zn ao solo, entretanto, seu aproveitamento foi baixo, 12 e 8,75 % para arroz e soja, respectivamente. As doses de $ZnCl_2$ adicionadas ao solo, aumentaram a concentração de Zn presente nas frações $Zn_{Troc} > Zn_{MO} > Zn_{Carb}$, em ordem decrescente. O Zn total acumulado nas plantas de arroz e soja apresentam correlações crescentes para os extratores DTPA e M1 nas duas subamostragens (t_1 e t_2), em função das doses avaliadas. O Zn extraído pelo DTPA ou M1, apresentaram correlação significativa com o Zn extraído nas frações, na ordem decrescente, $Zn_{Troc} > Zn_{Carb} > Zn_{MO}$.

Palavras-chave: Extração sequencial. Zn nos grãos. Radioisótopo ^{65}Zn. DTPA. Mehlich-1.

ABSTRACT

LEITE, C. M. C. **Zinc for rice and soybean**: rates, crop recovery, bioavailability and element fractions in the soil. 2014. 84 p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2014.

Zn deficiency in soil causes undesirable effects on agricultural production because the low availability of this micronutrient for plants promotes the decrease in enzymatic activity besides the deficiency of this element in food, which can lead to a state of malnutrition. Considering the problem of Zn in soil-plant system and its variations in soil compartments, it is important to evaluate its bioavailability and forms in soil which this element is associated. The objective of this study was to evaluate Zn bioavailability and compartmentalization in the soil, to the rice (Oryza sativa L.) and soybean (Glycine max L. Merrill) crops and evaluate the effect of Zn levels on nutrition and exportation of this nutrient by the crops. As test plant rice and soybeans were used to evaluate the effect of Zn rates on nutrition and the nutrient translocation to the grains. For this purpose, a sample of an Oxisol (FAO), an clay texture from Piracicaba (SP) region, was used and $ZnCl_2$ (labelled with ^{65}Zn) as a source. The experiment was conducted in a greenhouse in CRD, with five rates of Zn (0, 1, 2, 4 and 8 mg kg^{-1} soil), with four repetition. The experiment was conducted until the formation of grains and Zn analyzis were performed by Atomic Absorption Spectrophotometery after nitric-perchloric digestion and ^{65}Zn counting of parts: shoot (PA) and panicle (P) for rice and PA, beans pods (Pd) and grains (G) for soybeans. The amount of Zn derived from the source (Znpf) was calculated in the plant parts and the recovery of the Zn by the crops (Ap). In the soil samples, extractions were performed by DTPA (Zn_{DTPA}) and Mehlich-1 (Zn_{M1}) methods in two sub samples (t_1 and t_2) prior to seeding and flowering, respectively. The Zn fractionation was performed on samples of t_2 in the fractions: exchangeable (Zn_{Troc}); linked to carbonates (Zn_{Carb}); to organic matter (Zn_{MO}); to oxides (Zn_{Oxi}) and residual (Zn_{res}). Additionally, analysis of the pseudo-total content of Zn (Zn_{PST}) was performed. Data obtained was subjected to analysis of variance by the F-test at 95% probability, adjusting the variables depending on the rates for regression and average test and analysis of correlations between the main variables. The total cumulative Zn in the plant set to the linear regression in terms of increasing rates, however when analyzing the parts separately, just the PA showed differences between doses, for both crops. The total Znpf increased with the increasing rates, however its recoveries were low, approximately 12% for rice and 8.75 % for soybean. The $ZnCl_2$ rates in soil increased the Zn concentration in the fractions: Zn_{Troc} > Zn_{MO} > Zn_{Carb}, in descending order. The total cumulative Zn in the rice and soybean plants are growing correlations for extractors DTPA and M1 for two sub samples (t_1 and t_2), depending on the rates evaluated. The Zn extracted by DTPA or M1 were significantly correlated with Zn extracted in fractions in descending order: ZnTroc > ZnCarb > ZnMO.

Keywords: Sequential Extraction. Zn in the grains. ^{65}Zn radioisotope. DTPA. Mehlich-1.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Caracterização química e física de amostra de solo utilizado para experimento de casa de vegetação 36

Tabela 2 – Caracterização química de amostra do solo utilizado no experimento de casa de vegetação após calagem 36

Tabela 3 – Teor de Zinco na parte aérea (tZn_{PA}) e panícula (tZn_{P}) das plantas de arroz e parte aérea (tZn_{PA}), vagem (tZn_{V}) e grão (tZn_{G}) das plantas de soja, em mg kg^{-1}, em função das doses de $ZnCl_2$ aplicadas ao solo, valores médios seguidos do erro padrão da média 45

Tabela 4 – Aproveitamento (Ap) do Zn proveniente das doses de $ZnCl_2$ aplicadas, valores médios, em %, seguidos do erro padrão da média para as culturas arroz e soja..... 50

Tabela 5 – Zinco total extraído do solo, cultivado com plantas de arroz e soja, pelo método USEPA 3051A (Zn_{PST}), em mg kg^{-1}, soma do Zn extraído pelas frações da Extração Sequencial (Zn_{SOMA}), em mg kg^{-1}, valores médios seguidos do erro padrão da média e Recuperação total do Zn (Rec), em %, em função da dose de zinco adicionada ao solo . 59

Tabela 6 – Coeficientes de Correlação de Person (r) para as variáveis resposta da cultura de arroz 81

Tabela 7 – Coeficientes de Correlação de Person (r) para as variáveis resposta da cultura de soja 82

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Zinco acumulado total (Zna_{PA} + Zna_{P}) nas plantas de arroz, em função das doses de Zn aplicadas no solo 42

Gráfico 2 – Zinco acumulado total (Zna_{PA} + Zna_{V} + Zna_{G}) nas plantas de soja, em função das doses de Zn aplicadas no solo 42

Gráfico 3 – Zinco acumulado na parte aérea do arroz (Zna_{PA}), panícula (Zna_{P}) e total (Zna_{total} = Zna_{PA}+ Zna_{P}), mg por vaso, em função das doses de $ZnCl_2$ aplicadas no solo, mg kg^{-1} 43

Gráfico 4 – Zinco acumulado na parte aérea da soja (Zna_{PA}), vagem (Zna_{V}), grãos (Zna_{G}) e total (Zna_{total} = Zna_{PA} + Zna_{V} + Zna_{G}), em função das doses de Zn ($ZnCl_2$) aplicadas no solo 43

Gráfico 5 – (a) Zn absorvido proveniente da fonte na parte aérea ($Znpf_{PA}$), panícula ($Znpf_{P}$) e total ($Znpf_{total}$) das plantas de arroz em função das doses aplicadas no solo e (b) Regressão linear ajustada para o Zn total absorvido pela planta proveniente da fonte ($Znpf_{total}$), em função das doses..... 47

Gráfico 6 – (a) Zn absorvido proveniente da fonte na parte aérea ($Znpf_{PA}$), vagem ($Znpf_{V}$), grão ($Znpf_{G}$) e total ($Znpf_{total}$) das plantas de soja em função das doses aplicadas no solo e (b) Regressão linear ajustada para o Zn total absorvido pela planta proveniente da fonte ($Znpf_{total}$), em função das doses 48

Gráfico 7 – Zinco extraído do solo, cultivado com plantas de arroz, nas frações: trocável (Zn_{Troc}); ligado a carbonatos (Zn_{Carb}); ligado a matéria orgânica (Zn_{MO}); ligado a óxidos e fração residual (Zn_{res}), em %, sendo o total representado por Zn_{SOMA}, em função das doses de Zn aplicadas ao solo 0; 4 e 9 mg kg^{-1} 52

Gráfico 8 – Zinco extraído do solo, cultivado com plantas de soja, nas frações: trocável (Zn_{Troc}); ligado a carbonatos (Zn_{Carb}); ligado a matéria orgânica (Zn_{MO}); ligado a óxidos e fração residual (Zn_{res}), em %, sendo o total representado por Zn_{SOMA}, em função das doses de Zn aplicadas ao solo 0; 4 e 9 mg kg^{-1} em mg kg^{-1} 53

Gráfico 9 – Teor de zinco extraído do solo, cultivado com plantas de arroz, nas frações: trocável (Zn_{Troc}); ligado a carbonatos (Zn_{Carb}); ligado a matéria orgânica (Zn_{MO}); ligado a óxidos (Zn_{Oxi}) e fração residual (Zn_{res}), em mg dm^{-3}, em função das doses de Zn aplicadas ao solo 0, 4 e 8 mg kg^{-1} 55

Gráfico 10 – Teor de zinco extraído do solo, cultivado com plantas de soja nas frações: trocável (Zn_{Troc}); ligado a carbonatos (Zn_{Carb}); ligado a matéria orgânica (Zn_{MO}); ligado a óxidos (Zn_{Oxi}) e fração residual (Zn_{res}), em mg dm^{-3}, em função das doses de Zn aplicadas ao solo 0; 4 e 8 mg kg^{-1} 56

Gráfico 11 – Correlação entre Zn extraído do solo, cultivado com arroz, pelos extratores DTPA e M1, em duas subamostragens (t_1 e t_2) e o Zn total acumulado (Zna_{total}) em função das doses (0; 1; 2; 4 e 8 mg kg^{-1}) 61

Gráfico 12 – Correlação entre Zn extraído do solo cultivado com soja pelos extratores DTPA e M1, em duas subamostragens (t_1 e t_2) e o Zn total acumulado (Zna_{total}), em função das doses (0; 1; 2; 4 e 8 mg kg^{-1}) 62

LISTA DE SIGLAS

Ap	Aproveitamento da fonte pela planta
G	Grãos de soja
MS_{PA}	Matéria seca da parte aérea
MS_{P}	Matéria seca da panícula + grão
MS_{total}	Matéria seca total
MS_{V}	Matéria seca da vagem
MS_{G}	Matéria seca grão
P	Panículas + grãos de arroz
PA	Parte aérea
Rec	Recuperação (extração sequencial)
t_1	Tempo de subamostragem 1 (antes da semeadura)
t_2	Tempo de subamostragem 2 (florescimento)
tZn_{PA}	Teor de Zn na parte aérea
tZn_{V}	Teor de Zn na vagem
tZn_{P}	Teor de Zn na panícula + grãos
tZN_{G}	Teor de Zn nos grãos
V	Casca das vagens de soja
Zna_{PA}	Zn acumulado na parte aérea
Zna_{P}	Zn acumulado na panícula
Zna_{V}	Zn acumulado nas vagens
Zna_{G}	Zn acumulado nos grãos
Zna_{total}	Zn acumulado total
$ZnDTPA_{t1}$	Zn extraído por DTPA em t_1
$ZnDTPA_{t2}$	Zn extraído por DTPA em t_2
$ZnM1_{t1}$	Zn extraído por Mehlich-1 em t_1

$ZnM1_{t2}$ Zn extraído por Mehlich-1 em t_2

Zn_{Troc} Zn da fração trocável do solo

Zn_{Carb} Zn da fração ligada a carbonatos do solo

Zn_{MO} Zn da fração ligada a matéria orgânica do solo

Zn_{Oxi} Zn da fração ligada a óxidos do solo

Zn_{PST} Teor pseudo-total de Zn

Zn_{res} Zn residual no solo

Zn_{SOMA} Soma do Zn extraído pelas frações Troc; Carb; MO; Oxi e res

$Znpf_{PA}$ Zn proveniente da fonte na parte aérea

$Znpf_{P}$ Zn proveniente da fonte na panícula do arroz

$Znpf_{V}$ Zn proveniente da fonte nas vagens da soja do

$Znpf_{G}$ Zn proveniente da fonte nos grãos de soja

$Znpf_{total}$ Zn proveniente da fonte total

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA 21

1.1 O Zn nas plantas e alimentação humana 21

1.2 O Zn no solo 25

1.3 Técnicas Isotópicas 30

1.4 Características do ^{65}Zn isotópico 32

2. HIPÓTESES 34

3. OBJETIVOS 35

4. MATERIAL E MÉTODOS 36

4.1 Coleta e caracterização e condicionamento do solo 36

4.2 Experimento com plantas de arroz (Oryza sativa L.) e soja (Glycine max L. Merrill) 37

4.2.1 Delineamento experimental, condicionamento e alteração da razão isotópica das amostras de solo 37

4.2.2 Semeio, subamostragens, colheita das plantas e análises químicas e radioisotópicas ... 37

4.2.3 Zinco proveniente da fonte (Znpf) 38

4.2.4 Extração Sequencial do Zn 39

4.2.5 Extração de Zn por DTPA e Mehlich-1 40

4.3 Análise dos resultados 40

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 41

5.1 Zn acumulado nas partes das plantas em função das doses 41

5.2 Zn presente nas plantas proveniente da fonte $ZnCl_2$ 46

5.3 Zn nas frações do solo 51

5.4 Interação do Zn no sistema solo-planta 59

6. CONCLUSÕES 66

REFERÊNCIAS 67

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O zinco (Zn) é um elemento essencial para o crescimento e desenvolvimento das plantas e fundamental para os seres humanos, necessitando estar em níveis adequados no solo e nas plantas. A deficiência de Zn nos alimentos (Imagem 1, ANEXO A) é um dos grandes problemas nutricionais, sendo considerada uma das principais causas da subnutrição em nível global. A deficiência deste nutriente pode causar diversos tipos de impactos, notadamente de aspecto social, pois pode acarretar o aumento da mortalidade infantil, sendo as crianças de países subdesenvolvidos a principal faixa etária vulnerável aos impactos causados pela falta do Zn na cadeia alimentar.

A escassez de Zn no solo é comum em regiões tropicais e isto se deve tanto ao material de origem, deficiente neste micronutriente, quanto ao manejo do solo e práticas de cultivo. Práticas agrícolas inadequadas, como a má incorporação de calcário e/ou aplicação de doses elevadas, são fatores que levam ao aceleramento do aparecimento de deficiências induzidas, além da remoção e exportação do nutriente pela própria cultura. Desta forma torna-se importante estudar como se configura a distribuição deste nutriente no sistema solo-planta e sua entrada na cadeia trófica.

1.1 O Zn nas plantas e alimentação humana

O Zn, sendo um micronutriente para as plantas, caracteriza-se por ser absorvido em pequenas quantidades (DECHEN; NACHTIGALL, 2006). A concentração deste elemento nas espécies vegetais varia de 3 a 150 mg kg^{-1} de matéria seca. Sua absorção ocorre na forma de Zn^{2+} via radicular ou foliar (DECHEN; NACHTIGALL, 2006). As membranas das raízes do arroz absorvem Zn^{2+} livre aquoso e Zn complexado com alguns compostos orgânicos presentes em soluções nutritivas (SUZIKI et al., 2008) e solução do solo.

A absorção de Zn pelas plantas apresenta baixa correlação entre a concentração do elemento no solo e a quantidade do deste dentro de suas raízes (PALMGREN et al., 2008). A biodisponibilidade é governada por um complexo de interações entre propriedades químicas dos cátions, composição e propriedades físico-quimicas do solo, atividade microbiológica e raízes das plantas (ANTUNES et al., 2006).

No processo de absorção, a princípio ocorre o transporte dos íons metálicos através da membrana plasmática durante a captação e acúmulo de metais, devido ao potencial interno de membrana negativo que se mantém pela H^+-ATPase (PALMGREN, 2001). Em relação ao Zn a forma de absorção mais comum é via transportadores de metais ZIP (proteínas relacionadas com ZRT e IRT) (GUERINOT, 2000), como exemplos dessas proteínas destacam-se IRT1 e YSL (Yellow stripe-like). Associado a isto a absorção de Zn pode ocorrer de forma não-específica por mecanismos de absorção de outros cátions. A atividade citoplasmática muito baixa em comparação às raízes em seu interior também rege a força da movimentação do Zn na planta (PALMGREN et al., 2008).

O nível crítico de Zn nas folhas está em torno de 25 mg kg^{-1} de massa seca, abaixo do qual é caracterizada deficiência do nutriente nas plantas (MALAVOLTA, 1980; MALAVOLTA et al., 1989; PAIS; JONES JUNIOR, 1996; FURLANI, 2004).

Os principais efeitos causados pela deficiência do Zn na planta, em função da diminuição da atividade enzimática, são a clorose acentuada ao longo da nervura principal, o encurtamento dos entrenós e a menor produção de folhas novas, ocasionando o roxeamento no caule e folhas e redução do crescimento da produção (MALAVOLTA, 1980).

No arroz, o primeiro sintoma observado é a coloração verde esbranquiçada no tecido, na base da folha de cada lado da nervura central, com alargamento proeminente na zona de clorose. Com o amadurecimento da folha, o tecido clorótico adquire coloração ferruginosa e com as margens verdes, além disso, algumas vezes o crescimento pode ser atrofiado (FAGERIA et al., 1995). Na soja, os folíolos com deficiência ficam menores com áreas cloróticas entre as nervuras, com sintomas mais severos nas folhas basais. Esses tecidos tendem a ficar de cor marrom ou cinza e morrem prematuramente (BORKERT et al., 1994).

A mobilidade do Zn na planta é muito discutida, contudo, verifica-se que há maior concentração do elemento na área radicular, enquanto que nos frutos é muito baixa (ALLOWAY, 2009). O Zn nas plantas atua sob rotas múltiplas em processos bioquímicos como catalizadores ou ativador de enzimas, metabolismo de carboidratos e auxinas, síntese proteica, produção de clorofila, síntese de citrocromos e nucleotídeos, formação de pólem, manutenção da integridade de membranas e dissipação de energia (ALLOWAY, 2009). Na perspectiva de ciência das plantas, a tolerância à deficiência de Zn assim como sua deficiência nas plantas de arroz e acumulo nos grãos são consideradas ramificações independentes (GAO et al., 2005).

A absorção do Zn pelas raízes e sua movimentação interna nas plantas, assim como de outros micronutrientes metálicos, ocorrem via xilema e floema. Sendo assim, os íons metálicos absorvidos pelas raízes devem deixar o simplasma duas vezes, primeiramente no carregamento pelo xilema e posteriormente, durante a descarga do floema (PALMGREN et al., 2008). O potencial de membrana negativo interno nas células do parênquima do xilema ocorre devido a membranas de bombeamento de prótons (VITART et al., 2001) e membrana eletrogênica (ZHU et al., 2007). Sendo assim, a presença deste potencial torna-se uma barreira para a exportação de cátions divalentes comprometendo assim o transporte de íons metálicos nas raízes, durante o carregamento pelo xilema (PALMGREN et al., 2008). Outro fator que deve ser considerado na exportação é a acessibilidade e mobilidade de metais sequestrados nas raízes.

Posteriormente à absorção dos micronutrientes, estes passam do xilema para células que se associam entre si, que se movem simplasticamente até chegarem às folhas (PALMGREN et al., 2008). O suprimento mineral dos grãos, durante seu enchimento, se dá via direta pela absorção do solo ou remobilização dos minerais estocados nas folhas na senescência (BRINCH-PEDERSEN et al., 2007).

Algumas proteínas estão envolvidas na mobilização de metais, como a YSL, e o único tecido vascular que conduz os nutrientes até os grãos é o floema (PATRICK; OFFLER, 2001). Porém, pouco se sabe sobre processos de translocação (KOIKE et al., 2004), pode haver a formação de complexos em seu interior com outros ligantes, com proteínas PCs, LEA e nicotianamina (KRUGER et al., 2002).

Além das proteínas envolvidas na dinâmica do Zn no sistema solo-planta, a absorção de Zn pelas plantas varia de acordo com efeitos dos fatores químicos e microbiológicos na rizosfera, principalmente sob o aspecto da acidificação. Em sistemas de cultivo de arroz em solo alagados, por exemplo, promove a menor disponibilidade de Zn para a absorção das plantas do que para solos não alagados (PONNAMPERUMA, 1977; van BREEMEN E CASTRO, 1980). Com a redução de oxigênio na rizosfera, os mecanismos de acidificação se tornam presentes, íons Fe^{2+} podem ser oxidados a Fe^{3+} e lançam H^+ no meio na formação de óxidos/hidróxidos de ferro insolúveis (AHMAD; NYE, 1990). Outra forma de acidificação in situ ocorre na presença de excesso de cátions, em relação aos ânios, assim H^+ é liberado para que a neutralidade elétrica se mantenha (BEGG et al., 1994). A acidificação da rizosfera

representa maior solubilização do Zn quando ocorre simultaneamente com outros processos químicos, como a oxidação do Fe^{2+} (KIRK; BAJITA, 1995).

Estudos recentes indicam que o Zn é um micronutriente globalmente deficiente (BLACK et al., 2008) atingindo cerca de um terço da população mundial. De acordo com Cakmak (2010), o maior motivo da deficiência de Zn nas pessoas de países em desenvolvimento está relacionado à dieta, sendo o consumo de alimentos à base de cereais, pobres neste nutriente.

A isto se associa seus níveis reduzidos na dieta, devido aos hábitos alimentares com baixa concentração de proteína animal (BHATNAGAR et al., 2004), sendo as crianças dos países subdesenvolvidos potencialmente expostas a esta deficiência (GARRITANO, 2007), totalizando cerca de 450 mil óbitos por ano antes de completar 5 anos de idade, que estão relacionados à carência desse mineral (BLACK, 2008). Dentre os fatores de risco apontados pela Organização Mundial da Saúde - WHO (2012) em relação ao aumento da mortalidade e morbidez, está a subnutrição infantil, sendo que este índice se intensificou nos anos de 2005 à 2011.

A deficiência deste micronutriente afeta severamente o sistema imunológico, aumentando a susceptibilidade a infecções, restringindo o crescimento de crianças e que pode impedir o paladar, olfato, memória e espermatogênese em adultos (HOTZ; BROWN, 2004; ROSADO, 2003). O aumento de riscos de efeitos adversos na estrutura e função do trato gastrointestinal e funções imunológicas (LUKACİK et al., 2008; GEBHARD et al., 1983; SHANKAR; PRASAD, 1998) estão associados a falta deste micronutriente na dieta humana.

Nas crianças, principalmente, a suplementação por Zn gera benefícios visto que é um micronutriente necessário para a síntese protéica, crescimento e diferenciação celular; no transporte de água e eletrólitos no intestino (CASTILLO-DURAN et al., 1987; SHANKAR; PRASAD, 1998, PATEL et al., 2005).

Entretanto, observa-se falta de compreensão da importância deste assunto à níveis de saúde pública, de forma que a determinação da ingestão inadequada de Zn tem sido prejudicada pela falta de indicadores de identificação de indivíduos com a deficiência deste nutriente (WOOD, 2000).

Os cerais são alimentos básicos para grande parte da população, mas infelizmente não apresenta os níveis adequados de alguns nutrientes, como o Zn. Pode-se perceber a atual difusão de estudos sobre a biofortificação de Zn nos grãos de cereais. Dentre as estratégias mais conhecidas, destacam-se a biofortificação agronômica (fertilização de Zn) e a biofortificação genética (WHITE; BROADLEY, 2009). O principal objetivo desta técnica é o desenvolvimento de plantas que contenham maior biodisponibilidade de nutrientes em suas partes comestíveis (PALMGREN et al., 2008). Diversas pesquisas vêm sendo realizadas dentro deste contexto (ZOU et al., 2014; CAKMAK et al., 2010; CAKMAK, 2008; WEI et al., 2012).

Os grandes gargalos relacionados à biofortificação em plantas são as barreiras raiz/parte aérea e nos cereais, o enchimento dos grãos (PALMGREN et al., 2008), o que torna essencial o estudo da translocação dos micronutrientes nas partes das plantas.

1.2 O Zn no solo

A presença do Zn no solo é função de seu material de origem, sendo que rochas ígneas básicas apresentam maior teor de Zn em relação às sedimentares, mais pobre (SOUZA; FERREIRA, 1991). Nas rochas ígneas o teor de Zn está entre 40 e 130 mg kg^{-1} e, nas sedimentares, encontra-se entre 16 e 96 mg kg^{-1} (SOUZA; FERREIRA, 1991). O principal mineral de Zn é a esfarelita (ZnS), podendo também se apresentar na forma de silicatos e como carbonato ($ZnCO_3$) (ABREU et al., 2007). Em geral, os teores totais de Zn nos solos podem variar de 10 a 300 mg kg^{-1}, sendo a média 50 mg kg^{-1} (KRAUSKOPF, 1972; LINDSAY, 1978).

O Zn é um elemento traço móvel no solo e se apresenta na forma de íons e complexos solúveis na solução do solo; fase trocável; complexos orgânicos estáveis no húmus; óxidos e hidróxidos de Al, Fe e Mn; complexo coloidal argila e húmus e na rede cristalina dos minerais ferromagnesianos do solo (MALAVOLTA, 2006).

O solo, sendo um sistema dinâmico constituído por diferentes fases e componentes, permite que os micronutrientes apresentem-se sob formas distintas, dispersos ou distribuídos nesse sistema, participando de ligações fracas ou de alta energia com os coloides do solo (ABREU et al., 2007). Desta forma, as interações dos nutrientes neste sistema são determinadas por inúmeros atributos e processos, dentre eles: teor e tipo de matéria orgânica,

textura, estrutura, teor e tipo de minerais de argila e natureza e transformações do material de origem (FONTES; ALLEONI, 2006). A biodisponibilidade dos nutrientes está intrinsicamente relacionada a estes fatores, sendo assim, solução do solo; superfície inorgânica (troca iônica e adsorção específica); matéria orgânica; óxidos e minerais primários e secundários são os principais compartimentos aos quais os micronutrientes associam-se (SHUMAN, 1991).

A superfície dos colóides podem apresentar cargas do tipo permanentes (argilas silicatadas 2:1) ou variáveis (caulinita, óxidos Fe e Al e compostos orgânicos), sendo que em solos de regiões tropicais úmidas há o predomínio do segundo tipo de cargas superficiais (ALLEONI et al., 2009) decorrentes principalmente do seu histórico de intemperismo químico e presença de componentes orgânicos.

Os solos de carga variável são dependentes principalmente do pH e força iônica do meio sendo que principalmente os íons H^+ e OH^- presentes na solução do solo, podem causar alterações nas superfícies de colóides (ALLEONI et al., 2009), o que interfere na adsorção de cátions ou ânions, dependendo do pH que se encontra no meio. A maior disponibilidade para as plantas na faixa de pH baixo (4,5 – 5,4) e muito baixo (< 4,5) segundo a classificação agronômica (ALVAREZ et al., 1999).

Alguns solos, ao receberem calagem excessiva, podem desenvolver sérias deficiências em relação a este elemento, visto que, com o aumento do pH, maior número de ligações entre Zn e grupos hidroxilas são formadas resultando na adsorção à óxi/hidróxidos de Al e Fe (ABREU et al., 2007). Além disso, a incorporação de forma inadequada pode causar deficiência induzida.

A disponibilidade baixa de Zn às plantas geralmente ocorre sem que haja alteração significativa do Zn total no solo, porque incialmente o Zn disponível participa das reações químicas, que variam muito de acordo com o tipo de solo e características da água, resultando assim, em um aumento temporário, seguido de um decréscimo, da disponibilidade de Zn para as plantas (IMPA et al., 2012).

Outros parâmetros associados à disponibilidade deste elemento são: textura do solo; concentração do metal no solo (BASTA; TABATABAI, 1992); capacidade de troca catiônica (CUNHA et al., 1994); conteúdo de matéria orgânica (LEWIS; RULE, 2001); características mineralógicas do solo (ZIPER et al., 1988) e presença de fósforo, que em altas doses diminui sua disponibilidade de Zn (RAIJ, 1991).

A fitodisponibilidade do Zn é função de suas reações de equilíbrio entre a solução do solo e as frações orgânicas e inorgânicas que está associado às alterações das condições físico-químicas no ambiente ou reações resultantes de atividade de microorganismos (GISMERA et al., 2004; TESSIER et al., 1979). As formas principais responsáveis pelo seu suprimento às plantas são: Zn na solução do solo; Zn trocável, adsorvido pelos colóides e Zn fixado, que ao participarem de substituições nos minerais de argila podem se tornar indisponíveis (DECHEN; NACHTIGALL, 2006).

O Zn é um micronutriente cuja deficiência tem afetado a produção das culturas no Brasil (GALRÃO, 1994). Isso se deve, principalmente, aos baixos teores de Zn no solo para o suprimento da necessidade das plantas e intensifica-se pela remoção e exportação de micronutrientes nas colheitas. Desta forma a recomendação de adubação de micronutrientes é necessária.

Julga-se, portanto, importante conhecer a sua disponibilidade no solo, a fim de que se evitem problemas de deficiência e/ou toxicidade (BORTOLON; GIANELLO, 2009). De acordo com RAIJ et al. (1997), para solos do Estado de São Paulo, os teores de Zn (DTPA) são considerados baixo de 0 – 0,5 mg dm^{-3}, médio de 0,6 – 1,2 mg dm^{-3} e alto para maiores que 1,2 mg dm^{-3}. Segundo as recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo, a concentração requerida de Zn em adubação básica é 3 kg ha^{-1} para solos com teores de Zn (DTPA) inferiores a 0,6 mg dm^{-3} e 2 kg ha^{-1} para teores entre 0,6 e 1,2 mg dm^{-3} (RAIJ et al., 1997).

Considerando que para planejar o manejo da adubação com micronutrientes é indispensável relacionar o resultado da análise do solo com a correta classe de disponibilidade do nutriente. Neste caso, tendo em vista a problemática do Zn no sistema solo-planta e suas variações dentre os compartimentos do solo, surge à necessidade de avaliar a efetividade de extratores de Zn em solos. Com o objetivo de se obter a melhor quantificação dos teores do nutriente disponível para as plantas, representado pela melhor correlação entre os teores extraídos pelos extratores e os absorvidos pelas plantas.

Desta forma, o uso de diferentes extratores tem sido proposto na literatura a fim de se estudar a biodisponibilidade dos elementos no solo, definida como a capacidade de um elemento ser transferido de uma fração do solo para um organismo vivo, independente do mecanismo (BAIZE, 1997).

A natureza do reagente utilizado como extrator determina o tipo de ligação que ocorrerá na reação de solubilização, complexação ou troca iônica do elemento, sendo designadas diferentes categorias (LEBOURG et al., 1996; SUTHERLAND, 2002) formadas a partir da reação elemento-solução, como soluções: ácidas, complexantes, redutoras. Especificamente para o Zn, os extratores que fornecem rápido acesso a disponibilidade são HCl; Mehlich-1 e os complexantes ou agentes redutores; EDTA e DTPA 7,3 (ABREU et al., 2007).

Muraoka et al. (1983a; 1983b) compararam diversos extratores para avaliar a disponibilidade de Zn e manganês (Mn), do solo para o feijoeiro, concluindo que o extrator DTPA e EDTA + $CaCl_2$ foram os mais adequados para o Zn e o $CaCl_2$ para o Mn. Muraoka (1981) realizou estudo detalhado comparando extratores de Zn e Mn para o feijoeiro, através dos parâmetros: teor de Zn extraído e quantidade absorvida pelo feijoeiro. Além disso, introduziu o uso da razão entre as atividades específicas do ^{65}Zn e ^{54}Mn na planta e nos extratores. Porém, nem sempre estes métodos demonstram-se adequados, em função dos baixos valores de correlação obtidos com a extração realizada pela planta (ABREU et al., 2007).

Estudos objetivando avaliar a distribuição do Zn nos diferentes compartimentos do solo e as mudanças nessa distribuição com o cultivo podem ser realizados através da extração sequencial.

O acesso às frações do solo permite uma aproximação a real mobilidade do metal presente no solo e seu destino no ambiente. A metodologia de extração sequencial possibilita a diferenciação das frações lábeis e residual, caracterizando o conteúdo dos elementos presentes nestas distintas frações do solo (LELEYTER; BARAUD, 2006; TESSIER et al., 1979; URE et al., 1995). Além disso, com estudos de correlações faz-se possível encontrar qual forma química do elemento associa-se com as quantidades extraídas pelos extratores, bem como sua disponibilidade às plantas (SHUMAN, 1985).

Apesar de existirem críticas aos métodos de extração sequencial de metais, sobretudo relacionadas à possibilidade de readsorção e redistribuição de metais entre as frações do solo durante as extrações, esse método possibilita a comparação da origem, destino, disponibilidade e transporte dos metais ligados a frações similares do ponto de vista químico (CANDELARIA; CHANG, 1997). Dentre os diversos métodos destacam-se os de Tessier et al. (1979), Ahnstrom e Parker (1999) e Silveira (2006).

Muito embora alguns autores associem os extratores utilizados na extração sequencial e sua ordem com a força que o reagente tem de solubilizar determinado compartimento em estudo, sabe-se que na realidade os extratores relacionam-se com o tipo de ligação característica elemento-fração. Sendo assim a consideração do elemento em estudo e seu comportamento no solo torna-se imprescindível na escolha dos extratores, sua concentração e sua sequencia a ser adotada.

A metodologia descrita por Silveira (2006) utiliza os seguintes reagentes, em ordem: cloreto de cálcio 0,1 mol L^{-1} para a obtenção da fração trocável (F1); acetato de sódio para fração ligada a carbonatos (F2); hipoclorito de sódio a 5% para a fração ligada à matéria orgânica (F3); oxalato de amônio 0,2 mol L^{-1} + ácido oxálico 0,2 mol L^{-1} + ácido ascórbico 0,1 mol L^{-1} para a fração ligada aos óxidos (F4). A F1 é caracterizada por ligações não específicas, sendo assim, o metal fracamente ligado se tornará disponível por solubilização pelo $CaCl_2$ através de troca iônica ou deslocamento de íons. Na F2 a utilização de um reagente ácido possibilitará dois tipos de reações químicas: troca iônica e dissolução dos componentes ácidos, como carbonatos, solubilizando assim o metal ligado a ele de forma específica. A F3 permite que o extrator participe de reação de oxidação, oxidando assim a matéria orgânica a CO_2 + H_2O, liberando o elemento a ela complexados. Por fim a F4 caracteriza-se por ligações fortemente adsorvidas aos óxidos, sendo assim a solução extratora, redutora (anti-oxidante), transforma o Fe presente nas estruturas cristalinas de Fe(II) a F(III), solúvel, tornando disponível os metais a ele ligado.

Em um estudo sobre a comparação de extratores e extração sequencial, Leleyter et al. (2012) observaram que para o Zn houve maior correlação entre a fração total da extração sequencial e um índice que relaciona a concentração padrão de elementos, permitindo a comparação entre as amostras, do que com os extratores testados – EDTA e HCl. Além disso, atribuíram a maior disponibilidade deste elemento associada aos processos de redução, acidificação e oxidação da matéria orgânica (F2, F3 e F4).

Tendo em vista a importância deste micronutriente no solo, outros pesquisadores têm apresentado estudos recentes sobre o fracionamento do Zn sob diversos cenários: Isen et al. (2013), sobre a contaminação de metais pesados em solos de estradas; Yang et al. (2013), em solos agricultáveis e não agricultáveis na China avaliaram a distribuição e especiação de metais, concluíram que mais de 50% do Zn presente no solo está relacionado à fração residual. Além disso, atribuíram a maior presença do elemento nesta fração e na fração redutível (F3) e sua baixa mobilidade à alcalinidade do solo. Segundo Wu (2011) isto também é aceito para fração solúvel no caso de Zn, em solos alcalinos.

Szolnoki e Farsang (2013), avaliando a mobilidade de metais pesados e a bioacessibilidade em solos cultivados com hortaliças em áreas urbanas, constataram que 6 – 21 % de Zn estão ligados à fração mais móvel; 24 – 50 % a fração redutível; 8 % a fração oxidável, sendo a fração residual pouco expressiva. Wu et al. (2013) observaram em um solo argiloso contaminado por mineração, que, em geral, a maior concentração dos metais, inclusive Zn, relaciona-se a fração residual, atribuindo a ligações fortes de complexo de esfera interna em solos contaminados.

1.3 Técnicas Isotópicas

A partir do segundo terço do século XX, os conhecimentos em Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas tiveram grande avanço, muitos graças à utilização de isótopos (BOARETTO et al., 2004). O emprego de técnicas isotópicas para estudos de nutrição de plantas tem demonstrado, há várias décadas, sua importância pela possibilidade de diferenciar a origem do nutriente absorvido pelas plantas e sua dependência em relação a outros nutrientes absorvidos, além de ter esclarecido vários processos de absorção dos nutrientes (VOSE, 1980). O método mais robusto para avaliar a biodisponibilidade de íons metálicos no solo é a medição direta da fração lábil usando a técnica de diluição isotópica com traçadores isotópicos, estáveis ou radioativos (MURAOKA, 1991; NOLAN et al., 2005; KRUGLOV et al., 2010; WU et al., 2010; VILLANUEVA et al., 2012). Os isótopos radioativos desintegram-se espontaneamente, de modo peculiar para cada elemento, a fim de atingir sua estabilidade. O Zn, sendo emissor de radiação gama, permite a sua detecção em quantidades impossíveis com o uso de técnicas convencionais (VOSE, 1980).

O uso desta técnica pode fornecer informações sobre a origem e o destino do elemento no sistema solo-planta, que não poderiam ser obtidas por métodos convencionais como, por exemplo, métodos químicos de extração ou o método da diferença entre tratamentos com ou sem aplicação do elemento de interesse. A maior vantagem desse método é que, a razão isotópica do elemento pode ser alterada sem que ocorra aumento significativo da concentração original do mesmo no sistema em estudo, causando o mínimo de distúrbios.

O método se baseia no emprego de fertilizantes marcados com o isótopo radioativo ou estável do próprio elemento. A determinação é feita com base no principio da diluição isotópica (DI), isto é, na alteração da atividade específica (AE) (razão entre a atividade do radioisótopo e quantidade do respectivo elemento em estudo) em relação a AE do fertilizante aplicado, ou, no caso de se usar um isótopo estável, como por exemplo ^{15}N, a alteração (diminuição) isotópica na planta em relação ao do fertilizante. Segundo Hamon et al. (2008), de acordo com o princípio da DI, quando uma quantidade pequena de um isótopo do elemento de interesse é introduzida no meio, por exemplo solo, ele irá se redistribuir entre a solução e as frações trocáveis da mesma forma que os outros isótopos deste elemento.

Desta forma, ao se realizar a marcação de um elemento M, numa fonte de interesse *F**, com seu radioisótopo correspondente $^{[x]}M$, a sua eficiência (absorção), obtém-se simplesmente por cálculo direto de diluição isotópica (MURAOKA, 1991).

$$\% \, M_p F^* = \left(\frac{AEp}{AEf^*} \right) x \, 100 \qquad \text{(Equação 1)}$$

$$AE \; (Bq/mg \; Zn) \; = \frac{[x]Mp}{M \; ad} \qquad \text{(Equação 2)}$$

Em que: AE = atividade específica (Bq mg^{-1} M adicionado por vaso); $^{[x]}Mp$ (Bq $vaso^{-1}$) é a quantia do radioisótopo na planta; M ad (mg $vaso^{-1}$) é a quantidade do elemento adicionada; AEp, a atividade específica da planta e AEf*, a atividade específica da fonte marcada.

Dentre as vantagens da utilização do método isotópico, em relação aos extratores químicos, destacam-se: acesso a informações sobre a origem e o destino do elemento no sistema solo-planta; mantém o equilíbrio químico do solo, pois plantas são utilizadas como

extratoras (parâmetro fisiológico) da fração daquele elemento no solo ou da fonte adicionada, que participa no intercâmbio com o radioisótopo adicionado (parâmetro químico-físico) (ALVAREZ et al., 2012).

McBeath e McLaughlin (2013) utilizaram o radioisótopo ^{65}Zn para avaliar a quantidade de Zn absorvida proveniente de fertilizante (Zndpf) e o aproveitamento do Zn em estudo sobre a eficiência de 8 fontes de Zn no desenvolvimento de plantas de trigo em amostras de dois tipos de solo. A Zndpf foi maior quando o produto foi uniformemente misturado, em ambos os solos o Zn absorvido pelas plantas foi menor com o uso de produtos de ZnO, enquanto que $ZnSO_4$ apresentou melhor comportamento e a recuperação de fertilizante também foi superior para a fonte $ZnSO_4$.

Em um estudo que visava o entendimento dos mecanismos e reações fundamentais da aplicação de fertilizantes granulares ou fluidas de Zn e Mn, Hettiarachchi et al. (2010) utilizaram a técnica de diluição isotópica, via os radioisótopos ^{65}Zn e ^{54}Mn em solos alcalinos em experimento de incubação por 5 semanas. As fontes fluidas de Zn se apresentaram mais lábeis do que granulares e o comportamento das fontes apresentaram-se independentes do efeito do pH do solo. Também com o uso do radioisótopo ^{65}Zn, Degryse et al. (2004) estudaram a disponibilidade do elemento em função da variação do pH do solo assim como sua forma de entrada no ambiente, os pesquisadores concluíram que o aporte do Zn no solo se dá via formas solúveis.

1.4 Características do ^{65}Zn isotópico

O ^{65}Zn é caracterizado pela meia-vida de 243,6 dias e decai por meio de partículas β^+ e captura eletrônica. A radiação β^+ caracteriza-se por uma energia de 0,327 MeV de 1,7 % de intensidade e a radiação gama, 0,115 MeV, 3,4 % e 1,115 MeV e 49 % (NASCIMENTO FILHO, 1977).

A radiação gama quando interage com cristais cintiladores é capaz de produzir cintilação (fótons visíveis), sendo assim, o processo que transforma raios gama nestes fótons constitui o funcionamento dos detectores de cintilação (MONTANHEIRO et al., 1977). O funcionamento deste tipo de detecção baseia-se na excitação do cristal localizado na parte interna do detector, o cristal então emite energia luminosa na forma de fótons quando volta a

seu estado estável. Sendo assim, esses fótons podem ser detectados e transmitidos em espectro, na forma de pulsos.

Geralmente, utiliza-se o cristal de iodeto de sódio contendo traços de tálio, cristal NaI (Tl) (BLANC et al., 1969), sendo sua vantagem a alta densidade (3,667 g/cm^3), pois absorvedores mais densos associam-se com maior taxa de absorção e assim, maior eficiência de detecção.

A distribuição estatística da altura do pulso pode ser estimada pela *largura relativa à meia amplitude do fotopico*, que é a largura do fotopico medida na metade da amplitude do fotopico dividido pela sua abscissa (MONTANHEIRO et al., 1977). Somente o detector de cintilação é responsável por caracterizar esta grandeza (COUTHAMEL, 1960).

2. HIPÓTESES

A fitodisponibilidade de Zn no solo e sua acumulação nas diferentes partes das plantas variam com a dose de Zn aplicada ao solo;

O aproveitamento do Zn, proveniente da fonte, depende das doses aplicadas ao solo e da cultura;

As frações de Zn, presente nos diferentes compartimentos do solo, são alteradas com aplicação de uma fonte solúvel de Zn ao solo;

A extração sequencial de Zn no solo, associada aos extratores avaliados pode indicar o aporte de cada fração química do Zn à fitodisponibilidade do elemento;

As extrações de Zn por DTPA e Melich-1 apresentam respostas distintas entre si e para diferentes culturas.

3. OBJETIVOS

Avaliar a fitodisponibilidade e a compartimentalização de Zn no solo para as culturas de arroz (*Oryza sativa L.)* e soja (*Glycine max L. Merrill*) e o efeito das doses de Zn sobre a nutrição e exportação deste nutriente pela cultura.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Coleta, caracterização e condicionamento do solo

O solo utilizado no experimento foi um Latossolo Vermelho, textura argilosa, segundo Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos – Embrapa (2006), coletado na camada de 0-20 em Piracicaba – SP. As amostras foram secas ao ar, homogeneizadas e separadas granulometricamente com peneira em partículas de 4 mm para realização do experimento em casa de vegetação. Subamostras com a granulometria de 2 mm foram utilizadas para caracterização química para fins de fertilidade e teor total de Zn, utilizando metodologia descrita por Raij et al. (2001) (Tabela 1). A análise física do solo foi realizada segundo metodologia descrita em Camargo et al. (1986).

Foi utilizado 3 kg de solo dispostos em vasos de polipropileno com 4 dm^3 de capacidade, recobertos internamente com saco plástico. A saturação por bases dos solos foi ajustada a 50 e 60 % para as culturas arroz e soja, respectivamente (CANTARELLA; FURLANI, 1997; TRANI et al., 1997), mediante a calagem. As amostras de solo foram homogeneizadas e incubadas por 30 dias com teor de umidade mantido próximo a 70 % da sua capacidade de retenção de água. Em seguida foram retiradas subamostras, que foram secas, homogeneizadas e realizada uma nova caracterização química (Tabela 2).

Tabela 1 – Caracterização química e física de amostra de solo utilizado para experimento de casa de vegetação

pH (CaCl2)	**P**	**K**	**Ca**	**Mg**	**H+Al**	**SB**	**CTC**	**V**	**Na**	**Si**
	mg dm^{-3}	$mmol_c$ dm^{-3}			$mmol_c$ dm^{-3}			%	mg dm^{-3}	
3,80	7,00	1,47	4,00	2,00	82,00	7,83	90,20	8,67	4,50	6,27
	Zn	**Cu**	**Fe**	**Mn**	**U**	**M.O.**	**AT**	**Silte**	**Arg**	
	mg dm^{-3}				g água/vaso	g dm^{-3}		g kg^{-1}		
	0,68	0,90	60,33	7,67	385,00	25,67	545,67	83,33	370,67	

Tabela 2 – Caracterização química de amostra do solo utilizado no experimento de casa de vegetação após calagem

	P	**K**	**Ca**	**Mg**	**pH[1]**	**pH[2]**
	mg dm^{-3}	……..	mmolc dm^{-3}	……..…		
Arroz	2,80	1,31	20,00	20,00	5,90	5,30
Soja	3,53	1,39	28,00	30,00	6,12	5,50

Nota: (1) corresponde a pH em H_2O e (2) ao pH em $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1}

4.2 Experimento com plantas de arroz (*Oryza sativa* L.) e soja (*Glycine max* L. Merrill)

4.2.1 Delineamento experimental, condicionamento e alteração da razão isotópica das amostras de solo

O experimento com plantas de arroz e soja (Apêndice A) foi cconduzido em delineamento experimental inteiramente casualizado, com 5 tratamentos e 4 repetições. Os tratamentos constaram das doses de Zn: 0, 1, 2, 4 e 8 mg kg^{-1}, totalizando 40 unidades experimentais. A fonte de Zn utilizada foi cloreto de zinco ($ZnCl_2$), altamente solúvel, aplicada em solução. As doses foram definidas como derivações da dose média de Zn recomendada por Novais et al. (1991) para adubação básica em experimentos em ambientes controlados, 4 mg kg^{-1}. Simultaneamente, foi realizada alteração da razão isotópica do Zn, pelo método direto, com 185,5 kBq mg^{-1} Zn adicionado através da alteração isotópica da fonte de Zn. As amostras foram homogeneizadas e incubadas por mais 2 dias, afim de que o radionuclídeo entrasse em equilíbrio isotópico com o Zn presente no solo.

Foi realizada adubação com macro e micronutrientes em duas etapas, a primeira dois dias após a alteração isotópica e a segunda aproximadamente 36 dias após a primeira. Para tanto, foram aplicados N (ureia); P (MAP); K (KCl); S (sulfato de amônio); B (ácido bórico); Cu (sulfato de cobre); Mo (ácido molibdíco) segundo recomendações de Malavolta (1980) e Novais et al. (1991), foram utilizados reagentes de grau analítico, para minimizar aporte externo de Zn ao solo. A umidade do solo foi mantida a cerca de 70 % da sua capacidade de retenção de água (U).

Ao se considerar a baixa atividade específica que foi aplicada de ^{65}Zn (185,5 kBq mg^{-1} Zn), a extração pelas plantas e o tempo de duração do experimento (aproximadamente 4 meses), a atividade final do elemento nas amostras de solo será inferior ou igual a 74 kBq kg^{-1} de solo, atividade máxima permitida para descarte de rejeitos sólidos, segundo estabelecido na norma CNEN-NE-6.05.

4.2.2 Semeio, subamostragens, colheita das plantas e análises químicas e radioisotópicas

O ensaio com as plantas de arroz e soja foi conduzido em casa de vegetação do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), em Piracicaba, SP. Em cada vaso foram semeadas seis sementes de arroz (cultivar IAC-203 - Mococa/13) ou soja

(cultivar UFV-16 - Capinópolis) a 2 cm de profundidade com o objetivo de se obter um estande final de três plantas por vaso, após o desbaste feito sete dias após a emergência das plantas. A umidade do solo foi mantida a aproximadamente 70 % da capacidade de retenção de água, por meio de regas diárias, com água desionizada.

Foram realizadas duas subamostragens, a primeira dois dias após a marcação do solo com o radioisótopo ^{65}Zn, antes da semeadura das plantas (t_1) e a segunda no estádio de florescimento (aproximadamente 3 dias após o surgimento das primeiras flores) de cada cultura (t_2).

A colheita das plantas foi realizada no estádio de maturação fisiológica dos grãos, 98 dias após a germinação para a soja e 108 dias para o arroz. Cortou-se o caule a cerca de 0,5 cm acima da superfície do solo e separou-se em: parte aérea (PA) e panícula + grãos (P) para o arroz e parte aérea (PA); vagem (V) e grãos (G) para soja, e foram armazenadas em sacos de papel. Posteriormente foram secas em estufa de circulação forçada a 65 °C por 72 horas, pesadas e moídas em moinho tipo Willey e pesadas, obtendo-se a matéria seca, em gramas: MS_{PA}; MS_P e MS_{total} para o arroz e MS_{PA}; MS_V; MS_G e MS_{total} para a soja.

Subamostras das plantas foram pesadas para digestão nitro-perclórica (MIYAZAWA et al., 2009) para análises de Zn por espectrofotometria de absorção atômica obtendo-se o teor de Zn (tZn_{PA} e $Zntp$ para o arroz e tZn_{PA}, tZn_V e tZn_G para a soja) e o Zn exportado ou acumulado em cada parte da planta – teor de Zn x $MS_{[x]}$ (Zna_{PA} e Zna_P para o arroz e Zna_{PA}, Zna_V e Zna_G para a soja) e total (Zna_{total}).

A atividade do radionuclídeo ^{65}Zn foi determinada por espectrometria gama, utilizando um cristal cintilador de NaI (TI), tipo poço, de 3 x 3 polegadas, acoplado a um analisador de pulsos multicanal (WANG et al., 1975) em subamostras de partes das plantas moídas e pesadas em tubos específicos para detecção de radiação gama, obtendo-se a contagem (em Bq) do ^{65}Zn presente nas amostras das partes das plantas, para o cálculo de Atividade Específica (AE) das amostras.

4.2.3 Zinco proveniente da fonte (Znpf)

Realizou-se o cálculo da porcentagem de Zn proveniente da fonte $ZnCl_2$ na parte aérea ($Znpf_{PA}$), na panícula ($Znpf_P$) e total ($Znpf_{total}$) para o arroz e na parte aérea ($Znpf_{PA}$), na

vagem ($Znpf_V$), nos grãos ($Znpf_G$) e total ($Znpf_{total}$) para a soja pela Equação 1. Foi calculado o aproveitamento do Zn pela planta (Ap_{Arroz} e Ap_{Soja}), em porcentagem, em relação ao total que foi adicionado, de acordo com o seguinte cálculo (Equação 3):

$$Ap\ (\%) = \frac{Znpftotal}{Zn\ adicionado} \times 100 \qquad \text{(Equação 3)}$$

Sendo o $Znpf_{total}$ e Zn adicionado expressos em mg por vaso.

4.2.4 Extração Sequencial do Zn

Foi utilizado 1 g de solo, da subamostragem (t_2), para determinação das frações químicas a que o Zn estava associado no solo. A utilização do solo no período de florescimento se justifica pelo interesse em se correlacionar a maior quantidade de Zn absorvida pela planta com a fração de Zn presente no solo, visto que neste estádio é que se observa maior absorção de nutrientes.

A extração sequencial do zinco foi realizada com simplificação do método descrito em Silveira et al. (2006), sem o desdobramento das formas ligadas aos óxidos de Fe, Al e Mn. A fração trocável (Zn_{Troc}) foi obtida após extração com 15 mL de cloreto de cálcio 0,1 mol L^{-1}. Após a obtenção da fração trocável, foi obtida a fração ligada a carbonatos (Zn_{Carb}) com extração em 30 mL de acetato de sódio com pH ajustado para 5. Em seguida, foi determinada a fração ligada a matéria orgânica (Zn_{MO}) com a extração em 5 mL de hipoclorito de sódio a 5 % e com pH ajustado a 8,5. A fração ligada aos óxidos (Zn_{Oxi}) foi obtida com uso do oxalato de amônio 0,2 mol L^{-1} + ácido oxálico 0,2 mol L^{-1} + ácido ascórbico 0,1 mol L^{-1}, ajustado a pH 3 (SCHWERTMANN, 1964). Adicionalmente, foram realizadas determinação da fração residual (Zn_{res}), que representa o teor de Zn não extraído nas frações anteriores, e o teor pseudo total (Zn_{PST}), ambos realizados por digestão total com HNO_3 + HCl_2 em forno micro-ondas, de acordo com o método USEPA 3051A. Os teores de Zn presente em todos os extratos foram determinados por Espectrofotometria de Absorção Atômica, com a utilização de curva padrão preparada com o uso de água ultrapura Milli-Q. Foi obtida a soma do Zn extraído, sendo $Zn_{SOMA} = Zn_{Troc} + Zn_{Carb} + Zn_{MO} + Zn_{Oxi} + Zn_{res}$ e a Recuperação (Rec), em porcentagem, do Zn pelo cálculo (Equação 4):

$$Rec\ (\%) = \frac{\text{ZnSOMA}}{\text{ZnPST}} \times 100 \qquad \text{(Equação 4)}$$

4.2.5 Extração de Zn por DTPA e Mehlich-1

Na extração com DTPA e Mehlich-1 (M1) foram utilizadas subamostras de 20 g e 3 g, respectivamente, de t_1 e t_2 de cada unidade experimental. Sendo assim, os teores de Zn disponível foram determinados pelos métodos descritos por Lindsay e Norvell (1978) e para DTPA (Zn_{DTPAt1} e Zn_{DTPAt2}) e Embrapa (1997) para M1 (Zn_{Mt1} e Zn_{Mt2}), sendo que a determinação do Zn foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica.

4.3 Análise dos resultados

Os dados de MS_{PA}; MS_P; MS_V; MS_G; MS_{total}; tZn_{PA}; tZn_P; tZn_V; tZn_G; Zna_{PA}; Zna_P; Zna_V; Zna_G; Zn_{Mt1}; Zn_{Mt2}; Zn_{DTPAt1} e Zn_{DTPAt2}; Zn_{Troc}; Zn_{Carb}; Zn_{MO}; Zn_{Oxi}; Zn_{res}; Zn_{PST}; Zn_{SOMA}; Rec; Ap; $Znpf_{PA}$; $Znpf_P$; $Znpf_V$; $Znpf_G$ e $Znpf_{total}$ para cada cultura, foram submetidos à análise estatística descritiva e ao teste W para normalidade (SHAPIRO; WILK, 1961). Após a primeira análise exploratória, os dados foram submetidos à análise de variância pelo teste F, para dados com distribuição normal (ZAR, 1984) e teste de média. Para as variáveis que não apresentaram normalidade, foram realizadas transformações dos dados e a seguir realizada a análise de variância pelo teste F, utilizando-se o software SAS®.

Após a análise de variância, o comportamento dos dados foram representados por análise de regressão, utilizando o software SigmaPlot®.

Adicionalmente realizaram-se análises de correlações de Pearson após a análise descritiva entre as variáveis respostas que foram consideradas mais adequadas para a discussão deste trabalho. Foi calculada a contribuição das frações de Zn com as outras variáveis, com o intuito de verificar a contribuição de cada fração deste elemento nos valores extraídos pelas plantas e pelos diferentes extratores.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Zn acumulado nas partes das plantas em função das doses

A absorção de Zn foi analisada através do Zn acumulado nas diferentes partes da planta em relação à dose adicionada ao solo na forma de $ZnCl_2$.

O Zn total acumulado no arroz, Zna_{PA} + Zna_{P}, aumentou em função das doses adicionadas, ajustando-se à regressão linear (Gráfico 1). Analisando o Zn acumulado em cada parte da planta, Zna_{PA} e Zna_{P} (Gráfico 3), verificou-se diferença somente para o Zna_{PA}, o maior valor de Zn acumulado foi observado para as doses 4 e 8 mg kg^{-1}, as quais foram superiores as doses 1 e 2 mg kg^{-1}, sendo que o controle apresentou o menor acumulo de Zn. Na panícula mais grãos (Zna_{P}) verificou-se que não houve diferença entre as doses aplicadas, o que demonstra a baixa mobilidade deste elemento na planta de arroz.

Wissuwa et al. (2008) observaram em determinadas cultivares de arroz aumento significativo na absorção de Zn (Zn acumulado), na parte aérea, de mais de 50 %, com aumento das doses, porém sem correspondente aumento nos grãos. Além disso, o restante do Zn adicionalmente absorvido manteve-se na palha em comparação ao observados para os grãos, mesmo este teor sendo muito superior aos níveis fisiológicos exigidos no final do perfilhamento, 20 mg kg^{-1} (DOBERMANN; FAIRHURST, 2000) e da maturação, indicando que Zn foi preferencialmente armazenado na palha, mesmo acima das necessidades fisiológicas, ao invés de ser redistribuído para os grãos.

O Zn acumulado total na soja, Zna_{PA} + Zna_{V} + Zna_{G} se ajustou a regressão linear em função das doses estudadas (Gráfico 2), e verificou-se que a dose mais elevada (8 mg kg^{-1}) foi responsável pelo maior valor (8,76 mg/vaso – Gráfico 4), distinguindo-se do controle, 2,96 mg/vaso. Apesar do Zn acumulado ter ajustado à regressão linear, o mesmo comportamento não foi seguido pela remobilização do micronutriente em função das doses. Ou seja, provavelmente, apenas uma pequena fração do Zn absorvido pelas plantas foi remobilizada da parte aérea para as vagens e grãos.

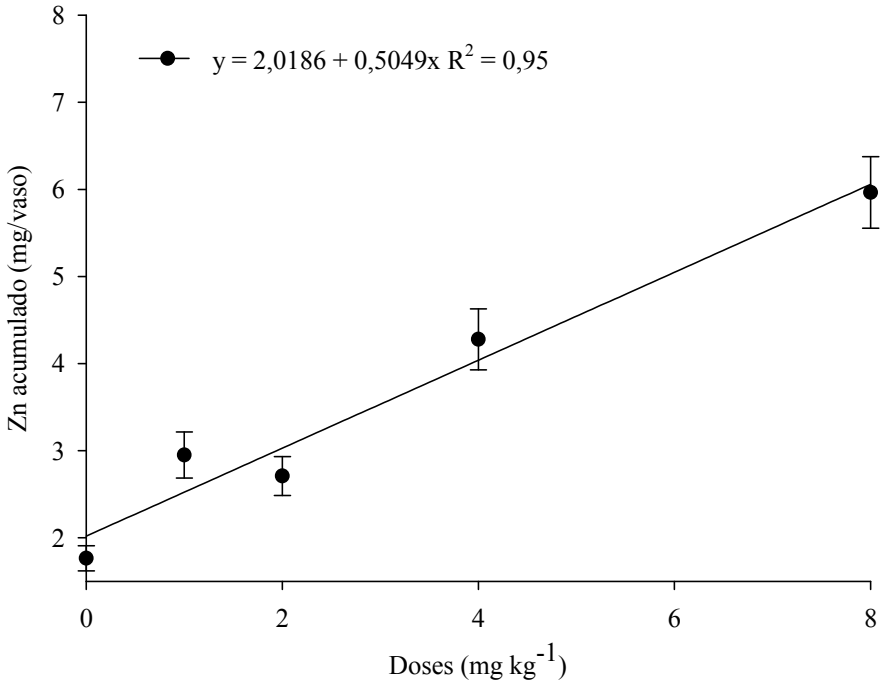


Gráfico 1– Zinco acumulado total (Zna_{PA} + Zna_{P}) nas plantas de arroz, em função das doses de Zn aplicadas no solo

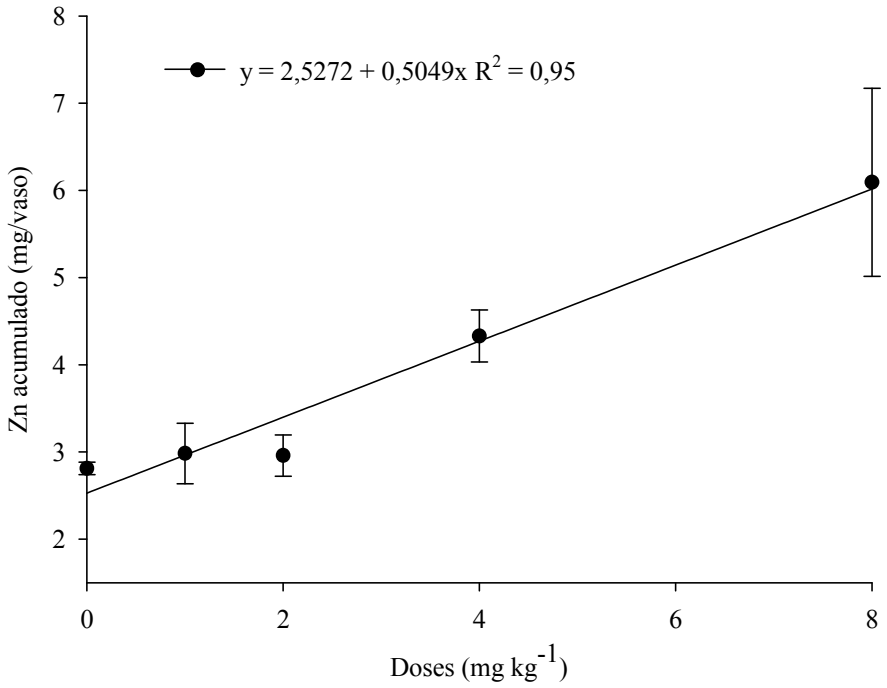


Gráfico 2– Zinco acumulado total (Zna_{PA} + Zna_{V} + Zna_{G}) nas plantas de soja, em função das doses de Zn aplicadas no solo

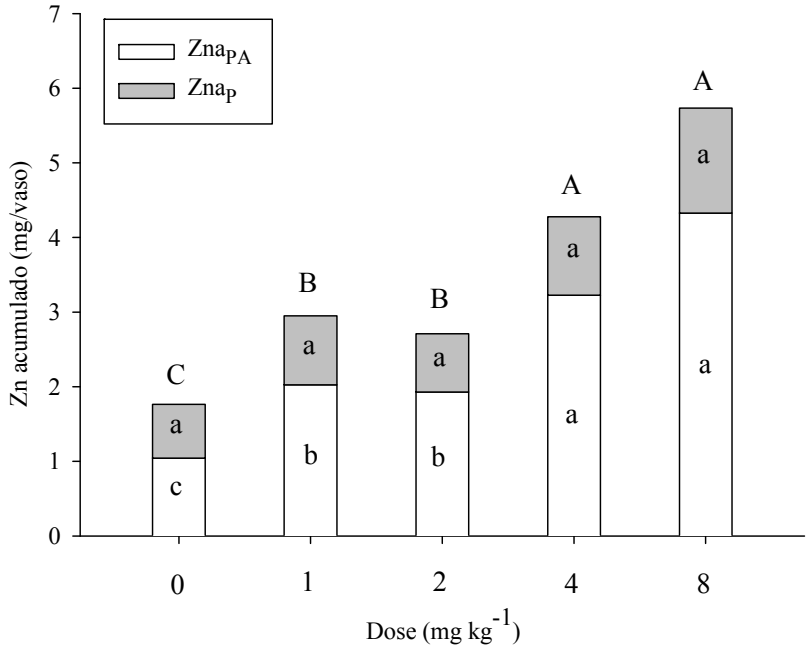


Gráfico 3 – Zinco acumulado na parte aérea do arroz (Zna_{PA}), panícula (Zna_{P}) e total (Zna_{total} = Zna_{PA}+ Zna_{P}), mg por vaso, em função das doses de $ZnCl_2$ aplicadas no solo, mg kg^{-1}

(Nota: Letras minúsculas correspondem ao teste de Tukey ($p \leq 0,05$) para o Zn acumulado nas partes das plantas e letras maiúsculas, Zn acumulado total).

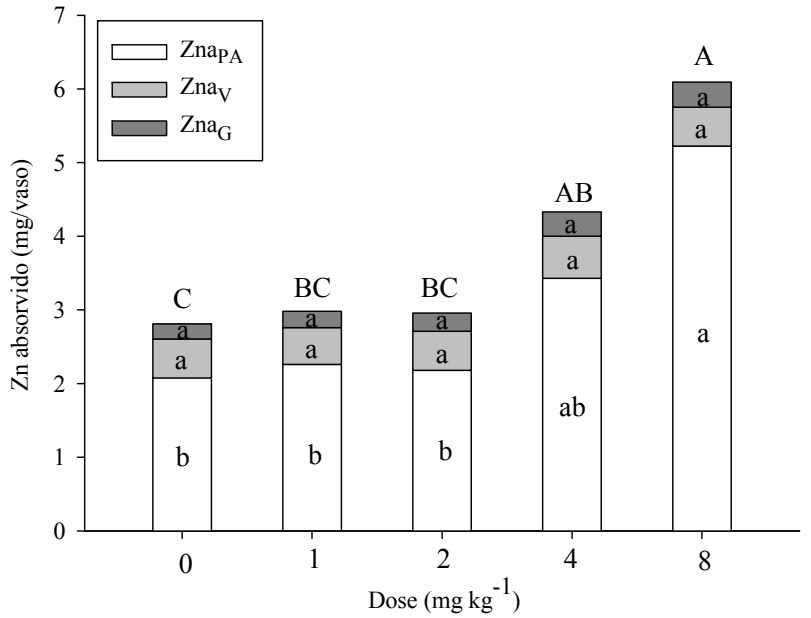


Gráfico 4 – Zinco acumulado na parte aérea da soja (Zna_{PA}), vagem (Zna_{V}), grãos (Zna_{G}) e total (Zna_{total} = Zna_{PA} + Zna_{V} + Zna_{G}), em função das doses de Zn ($ZnCl_2$) aplicadas no solo

(Nota: Letras minúsculas correspondem ao teste de Tukey ($p \leq 0,05$) para o Zn acumulado nas partes das plantas e letras maiúsculas, Zn acumulado total).

Estes resultados sugerem que até o momento da coleta das plantas, 108 dias (arroz) e 98 dias (soja), o Zn disponível "lábil" no solo (0,68 mg dm^{-3} extraído por DTPA) (Tabela 1) foi suficiente para atender a demanda da panícula (Zna_P) para o arroz e vagem (Zna_V) e grãos (Zna_G) para a soja, seja pela absorção e translocação direta do solo ou pela remobilização da parte aérea das plantas. A mobilização de Zn durante o desenvolvimento de grãos pode estar diretamente relacionado à absorção direta pelas raízes e translocação através do xilema ou por remobilização de Zn estocado nas folhas e outras partes das plantas (PALMGREN et al., 2008; WHITE; BROADLEY, 2011).

Em estudo de campo, Wissuwa et al. (2008) avaliaram a translocação do Zn adicionado ao solo para os grãos em estudo com 5 genótipos de arroz e doses de 0 e 15 kg ha^{-1}, e verificaram que o Zn presente previamente no solo foi considerado o fator mais importante da concentração de Zn nos grãos de arroz, não sendo verificado resultados diferentes entre os cultivares com aplicação de Zn e em solos deficientes e severamente deficientes do micronutriente. Associado a isso, também observaram que a alta absorção de Zn pelas plantas não implicou em aumento na concentração de Zn nos grãos de arroz. Os autores relacionam este resultado às condições do solo, que apresentavam concentração de Zn relativamente baixas.

Alguns fatores influenciam a chegada do Zn aos grãos: a aceleração de ocorrência de senescência (SPEROTTO et al., 2009), quando a remobilização é o principal fator; período de enchimento dos grãos (JIANG et al., 2007) e a produção de grãos (McDONALD et al., 2008), na escala produtiva. Jiang et al. (2007) em estudo realizado, atribuíram a absorção direta pelas raízes a forma principal de acumular Zn em alguns genótipos de arroz, na presença de Zn suficiente em solução nutritiva.

Para as condições em que o experimento foi desenvolvido, verificou-se que os grãos de arroz no fim de seu ciclo provavelmente apresentariam o teor mínimo de Zn requerido (tZn_P, Tabela 3), ou seja, valores superiores a 15 mg kg^{-1} para o arroz (RASHID; FOX, 1992), para todas as doses avaliadas, visto que os resultados de panícula mais grãos apresentaram valores acima deste limite. O teor de Zn na parte aérea do arroz (tZn_{PA}) foi também superior ao limite de deficiência, 20 mg kg^{-1}, segundo Dobermann e Fairhurst (2001), os teores superiores a este valor são considerados suficientes para a cultura de arroz. Mas, durante o experimento foi observada deficiência de Zn (Imagem 1, Apêndice B)

Em geral, o valor crítico de 15 mg Zn kg^{-1} tem sido sugerido como um valor para interpretação de analises de grãos (ALLOWAY, 2008), sendo valor médio para culturas variadas, porém estudos demonstraram que 43 mg Zn kg^{-1} é considerado um nível crítico muito mais confiável para a soja (BRENNAN et al., 1993).

Tabela 3 – Teor de Zinco na parte aérea (tZn_{PA}) e panícula (tZn_P) das plantas de arroz e parte aérea (tZn_{PA}), vagem (tZn_V) e grão (tZn_G) das plantas de soja, em mg kg^{-1}, em função das doses de $ZnCl_2$ aplicadas ao solo, valores médios seguidos do erro padrão da média

Dose	**Arroz**		**Soja**		
	tZn_{PA}	**tZn_P**	**tZn_{PA}**	**tZn_V**	**tZn_G**
			mg kg^{-1}		
0	29,6 ± 2,5	69,5 ± 4,6	41,8 ± 3,4	71,9 ± 1,1	26,2 ± 2,1
1	69,7 ± 5,0	111,3 ± 8,5	53,2 ± 6,8	73,6 ± 1,8	27,9 ± 6,0
2	58,5 ± 6,3	88,2 ± 4,8	46,5 ± 4,0	73,0 ± 1,4	32,0 ± 3,6
4	81 ± 8,6	113,8 ± 18,3	78,8 ± 2,3	77,3 ± 2,8	38,0 ± 4,6
8	132,9 ± 6,9	159,3 ± 16,9	109,3 ± 19,3	76,8 ± 2,8	41,7 ± 2,0

Para a soja, verificou-se em todas as doses avaliadas, que os limites do teor de Zn nos grãos (tZn_G) foram inferiores aos pré-estabelecidos na literatura (Imagens 2 e 3, APÊNDICE B). Já em relação à parte aérea, os teores foram superiores ao limite de deficiência para a cultura soja (tZn_{PA}), 20 mg kg^{-1} (SRIVASTANA; GUPTA, 1996). Assim, pode se observar a baixa resposta da planta em relação às doses adicionadas e, possivelmente, uma baixa remobilização do Zn da parte aérea para os grãos, pois o Zna_V e Zna_G não diferiram entre as doses avaliadas.

Sendo assim, o parâmetro tZn_{PA} não demonstra ser suficiente para a avaliação nutricional da soja, já que apenas cerca de 10 – 25 % do Zn acumulado na parte aérea é remobilizado para a vagem e de 6 – 10 % para os grãos, calculado com dados das médias apresentadas nos Gráficos 3 e 4.

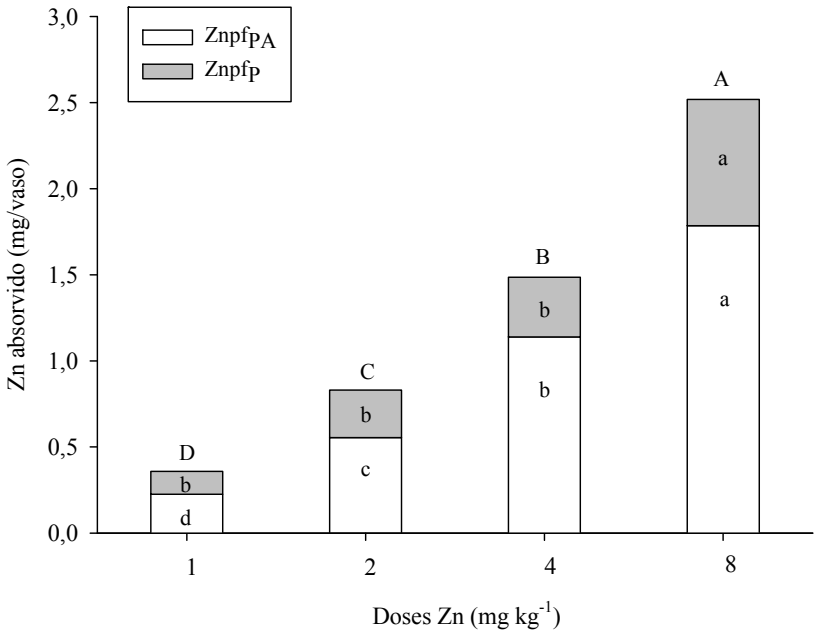
5.2 Zn presente nas plantas proveniente da fonte $ZnCl_2$

No experimento com plantas de arroz, para o Zn absorvido proveniente da fonte (Gráfico 5a), verificou-se que, provavelmente, apenas uma pequena parte foi remobilizada da parte aérea para a panícula mais grãos.

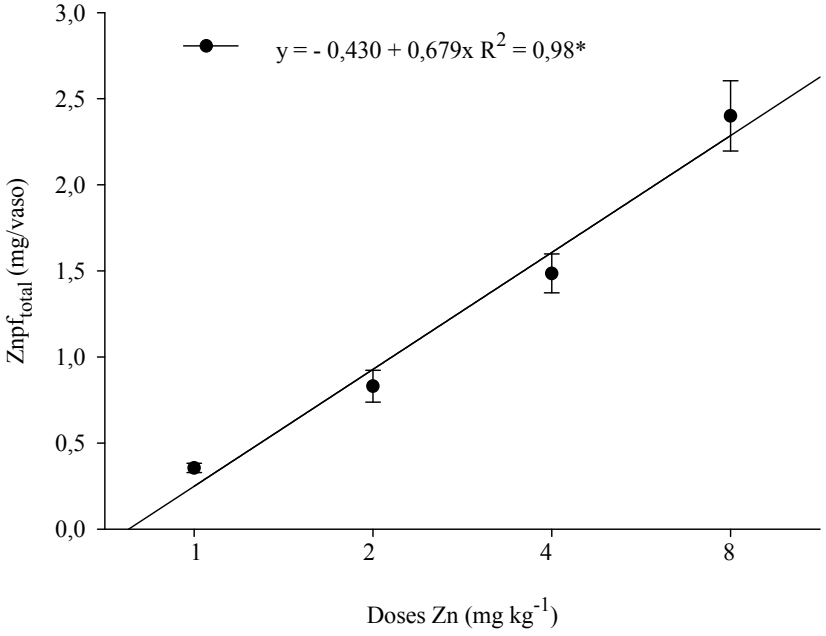
Sendo assim, observou-se que houve diferença entre as doses sendo 8 mg kg^{-1} a que promoveu maior absorção de Zn na parte aérea (2,4 mg/vaso) com a maior possibilidade de ter promovido a remobilização desta para panícula e grãos, nas plantas de arroz. Nos tratamentos com as doses mais baixas, 1 e 2 mg kg^{-1}, menor quantidade de Zn absorvido pela planta proveniente da fonte foi verificada ($Znpf_{PA}$), mas em relação ao $Znpf_{P}$, as doses 1, 2 e 4 mg kg^{-1} não diferiram entre si.

Sendo assim, levanta-se a probabilidade da remobilização do Zn não ter ocorrido de forma satisfatória. Havendo a possibilidade do Zn presente na panícula mais grãos ser provenientes, em sua grande parte, diretamente do solo ao invés da remobilização deste micronutriente presente na parte aérea.

Na soja, comportamento semelhante foi observado, já que apenas uma fração do $Znpf_{PA}$ foi, em parte, remobilizada para vagem ($Znpf_{V}$) e grãos ($Znpf_{G}$) (Gráfico 6a). Não foi observada variação para $Znpf_{V}$ e $Znpf_{G}$ dentre as doses, verificando que o aumento da dose de Zn não promove necessariamente o incremento de Zn nos grãos desta cultura por translocação direta para os grãos ou remobilização da parte aérea às vagens e grãos do $Znpf_{total}$. Nos grãos observa-se que apenas a dose 1 mg kg^{-1} foi inferior as demais.



(a)



(b)

Gráfico 5 – (a) Zn absorvido proveniente da fonte na parte aérea (Znpf$_{PA}$), panícula (Znpf$_{P}$) e total (Znpf$_{total}$) das plantas de arroz em função das doses aplicadas no solo e (b) Regressão linear ajustada para o Zn total absorvido pela planta proveniente da fonte (Znpf$_{total}$), em função das doses

(Nota: Letras minúsculas correspondem ao teste de Tukey ($p \leq 0,05$) para o Zn acumulado nas partes das plantas e letras maiúsculas, Zn acumulado total).

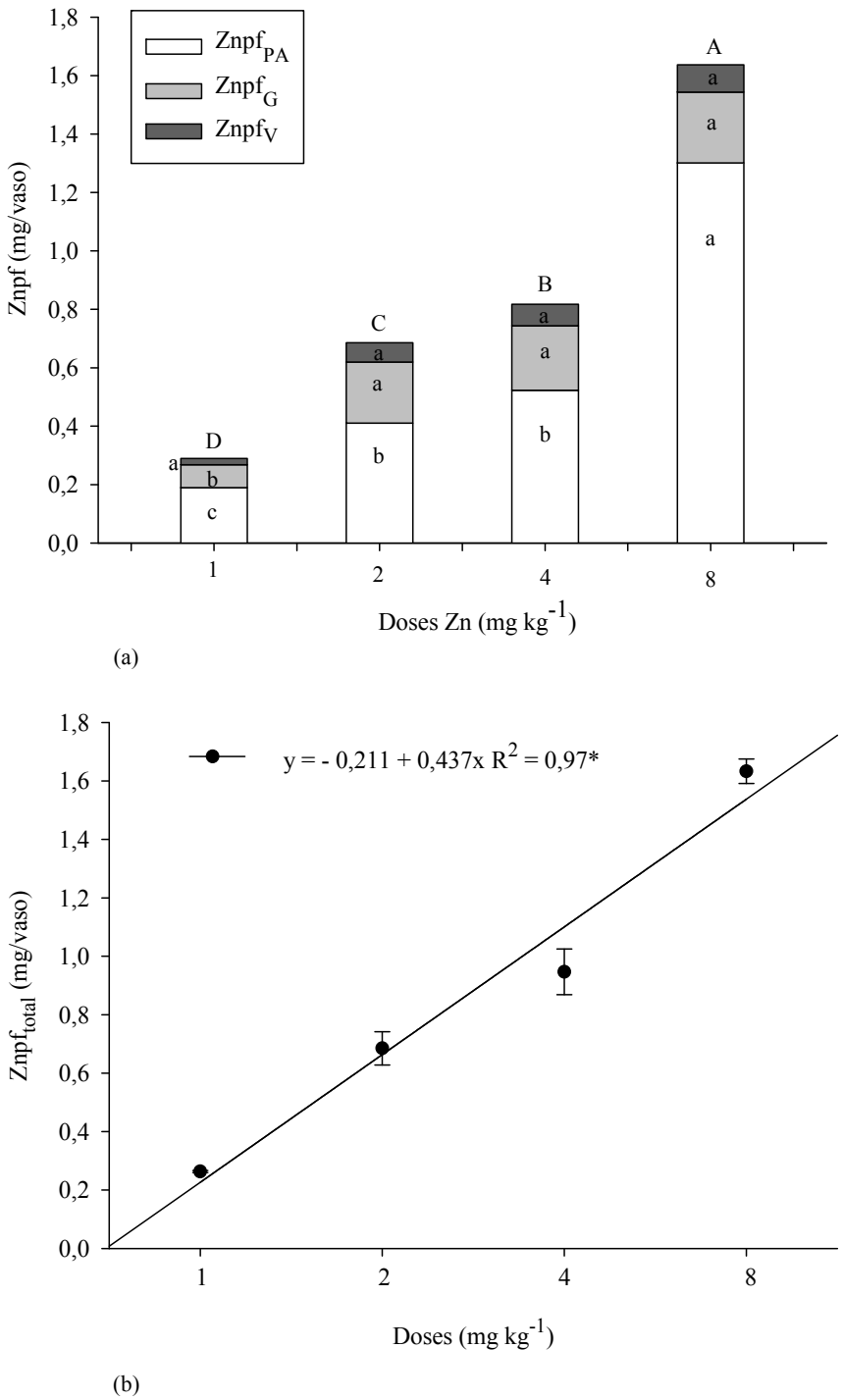


Gráfico 6 – (a) Zn absorvido proveniente da fonte na parte aérea ($Znpf_{PA}$), vagem ($Znpf_{V}$), grão ($Znpf_{G}$) e total ($Znpf_{total}$) das plantas de soja em função das doses aplicadas no solo e (b) Regressão linear ajustada para o Zn total absorvido pela planta proveniente da fonte ($Znpf_{total}$), em função das doses

(Nota: Letras minúsculas correspondem ao teste de Tukey ($p \leq 0,05$) para o Zn acumulado nas partes das plantas e letras maiúsculas, Zn acumulado total).

Em relação $Znpf_{total}$ observou-se que o aumento das doses ocasionou a maior quantidade de Zn absorvido proveniente da fonte, sendo verificado o comportamento linear (Gráficos 5b e 6b), com elevado valor para o coeficiente de determinação (R^2 0,98 e 0,97, para arroz e soja) em ambas as culturas avaliadas. Porém, cabe ressaltar a insuficiência em se analisar apenas o $Znpf_{total}$, visto que o Zn da fonte não alcançou os grãos da planta de forma significativa em relação às doses aplicadas.

Sendo assim, verificou-se que o $Znpf_{total}$, apesar de se distinguir dentre às doses, observados pelas regressões positivas (Gráficos 5b e 6b) com um valor alto de R^2 entre Dose x Zn acumulado pela planta, não foi observado resultados satisfatórios em relação às partes das plantas. Embora o aumento da dose, se relacione com o incremento de Zn absorvido pela planta, este não representa Zn proveniente da fonte aplicada. Ao se aumentar a concentração de Zn na solução do solo, via fonte solúvel (ZnCl), o equilíbrio químico da solução do solo se altera, possibilitando a disponibilização de Zn de outras frações do solo.

Apesar de, em geral, o $Znpf_{total}$ das duas culturas com o aumento da dose de Zn promover maiores valores de Zn proveniente da fonte, verifica-se que o aproveitamento total da fonte pelo arroz (Tabela 4) foi baixo, média de 12 % para o arroz, não diferindo entre as doses. Isso indica que, nas condições que o experimento foi desenvolvido, a adubação de Zn no solo possui baixa eficiência, sendo provavelmente a maior fração absorvido pela planta proveniente do Zn presente inicialmente no solo.

Verificou-se que o aproveitamento total da fonte pela soja foi inferior ao do arroz, de 7 a 11 %, demonstrando que as distintas condições iniciais do solo, assim como seus equilíbrios químicos correspondentes, devido ao pH adequado ao cultivo de cada cultura, interferiram na absorção deste micronutriente pelas plantas. Neste caso verificou-se que as doses 1 e 2 mg kg^{-1} foram as que apresentaram maior aproveitamento (9 e 11 %, respectivamente) em relação as demais.

O fato do aproveitamento manter-se a média de 12 % no arroz e ter uma pequena variação na soja de 7 a 11 %, mesmo com o aumento da dose, pode estar relacionado à complexação do Zn solúvel proveniente da fonte $ZnCl_2$ com outras moléculas presentes na solução do solo.

O Zn pode formar complexos com cloretos, fosfatos, nitratos e sulfatos, cuja estabilidade é dependente do pH do meio, sendo alguns complexos como ZnCl, $ZnCl_2$, $ZnCl^{3-}$, $ZnCl_4^{2-}$ não contribuindo significantemente com o Zn total da solução (LINDSAY, 1979). Além disso, solos de pH próximos a neutralidade ou calcários, a espécie $ZnHPO_4$ pode ser determinante, sendo função do pH e atividade do fosfato (LINDSAY, 1979).

Tabela 4 – Aproveitamento (Ap) do Zn proveniente das doses de $ZnCl_2$ aplicadas, valores médios, em %, seguidos do erro padrão da média para as culturas arroz e soja

Doses	**Ap_{arroz}**	**Ap_{soja}**
	%	
0	-	-
1	12 ± 0,9 A	9 ± 0,1 a
2	14 ± 1,6 A	11 ± 0,9 a
4	12 ± 1,0 A	8 ± 0,6 b
8	10 ± 0,9 A	7 ± 0,2 b

(Nota: Letras minúsculas correspondem ao teste de Tukey ($p \leq 0,05$) para o aproveitamento da soja e letras maiúsculas, para o arroz).

A indisponibilidade do Zn pode estar relacionada à variação de pH, sendo assim, na condição de pH mais elevado para a soja, o menor aproveitamento pela planta pode ser atribuído à formação de compostos de Zn insolúveis. Na presença de pH do meio elevado, o Zn forma compostos insolúveis, como $Zn(OH)_2$ e $ZnCO_3$ (LINDSAY, 1991).

McBeath e McLaughlin (2013) estudaram a absorção de Zn em plantas de trigo, assim como a concentração proveniente de diferentes tipos de fontes (fertilizantes e oxisulfato) e aproveitamento pela planta em relação à fonte aplicada. O Zn absorvido de sulfato de zinco foi 50 µg por vaso nos solos calcisol (classificação segundo a FAO) com Zn disponível (DTPA) 0,56 mg kg^{-1} e pH 8,6 e 100 µg por vaso, para o arenosol (classificação segundo a FAO) com Zn disponível (DTPA) 0,18 mg kg^{-1} e pH – 6,8**.** 65 % do Zn presente na planta foi atribuído à fonte para o primeiro solo e aproximadamente 95 % para o segundo e tendo o aproveitamento da planta sido em torno de 0,5 % e 1,6 %, respectivamente.

Uma das razões da baixa rentabilidade na produção de arroz e possivelmente de outras culturas está associada ao baixo aproveitamento do Zn, variando de 0,4 a 6 % em diversos estudos de campo (IMPA et al., 2012). Para produção de 6 t ha^{-1} de grãos de arroz a cultura absorveu 0,3 kg Zn ha^{-1}, incluindo grãos e palhas (DOBERMANN; FAIRHURST, 2000), ou seja, o aproveitamento do Zn não ultrapassa 6 % do aplicado (5 kg ha^{-1}) ou 3 %, com 10 kg ha^{-1}. Embora já tenha sido reportada recuperação de 11 % de Zn aplicado na forma de sulfato de Zn (SHIVAY et al., 2008).

5.3 O Zn nas frações do solo

O teor de Zn presente nas diferentes frações do solo, Zn trocável (Zn_{Troc}); Zn ligado a carbonatos (Zn_{Carb}); Zn ligado a MO (Zn_{MO}); Zn ligado a óxidos (Zn_{Oxi}) e Zn residual (Zn_{res}), foram determinados pela dissolução da fonte $ZnCl_2$, solução salina, na solução do solo e regidos pelos equilíbrios químicos que ocorrem na interface partícula e solução do solo. Os sítios de adsorção específica presentes nas partículas coloidais do solo previamente ocupado por outros íons ou livres nas frações coloidais presentes no solo, matéria orgânica do solo e minerais de argila, na presença dos íons dissociados Zn^{2+} e Cl^{-}, se redistribuem e então o Zn^{2+} pode ocupar parte deles, o que contribui para o incremento de Zn em determinadas frações do solo. Portanto, a adição desta fonte assim como o incremento das doses foram fatores importantes na dinâmica do elemento Zn nas frações do solo.

A análise do teor de Zn ligado a cada fração do solo, pela Extração Sequencial, demonstrou que o Zn encontra-se preferencialmente na fração residual (Zn_{res}) do solo e ligado aos óxidos (Zn_{Oxi}) (Gráficos 7 e 8). Estas frações representam em média 66 e 14 % do total de Zn, respectivamente para o arroz e 62 e 14 %, para soja.

O Zn_{res}, a fração do solo que não foi extraída nas frações anteriores, pode estar envolvido com ligações do elemento a formas estruturais, como a presença de íons em bordas quebradas de minerais de argila do tipo 1:1, predominante em solos intemperizados. Os resultados apresentados corroboram com de Garcia et al. (2008) e Shulin et al. (2010) em que afirmam que somente uma pequena porcentagem do Zn total do solo está disponível as plantas, sendo que boa parte esta presente na estrutura de minerais e adsorvidos à certos componentes do solo, que são praticamente indisponíveis.

O Zn_{Oxi}, é caracterizado por ligações de adsorção específica com óxidos de Fe e Al, principalmente. Esta fração é dificilmente disponibilizada à solução do solo, pela adsorção do Zn ser de grande energia (KALBASI et al., 1978; CAVALLARO; MCBRIDE, 1984). O Zn presente nesta fração é retirado via redução de outros metais a ele associado, como Fe (Fe II para Fe III) presentes nas estruturas cristalinas das argilas. Leleyter et al. (2012) também observaram em amostras de solo que a concentração de Zn mais expressiva estava relacionada à fração redutível dentre as avaliadas. Em um estudo de extração sequencial em solos agrícolas e não agrícolas com alto valor de pH, Yang et al. (2013) observaram que o Zn presente na fração residual do solo – que contempla a fração que contem a maioria dos minerais secundários – representam mais de 50 % do Zn total, esses minerais podem prender os metais em sua estrutura cristalinas, sendo chamada de fração estável (FUENTES et al., 2008). Diante dos resultados obtidos, os pesquisadores atribuíram maior estabilidade aos solos não agricultáveis (maior fração residual) em relação aos agricultáveis.

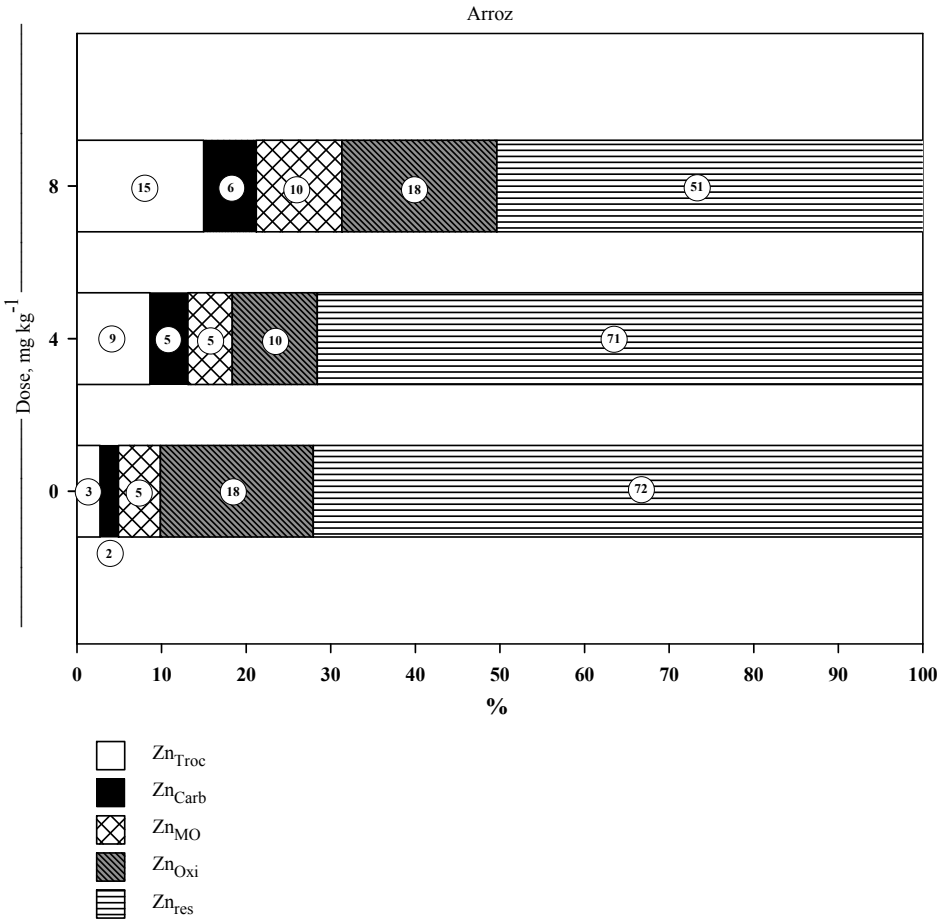


Gráfico 7 – Zinco extraído do solo, cultivado com plantas de arroz, nas frações: trocável (Zn_{Troc}); ligado a carbonatos (Zn_{Carb}); ligado a matéria orgânica (Zn_{MO}); ligado a óxidos e fração residual (Zn_{res}), em %, sendo o total representado por Zn_{SOMA}, em função das doses de Zn aplicadas ao solo 0; 4 e 9 mg kg $^{-1}$

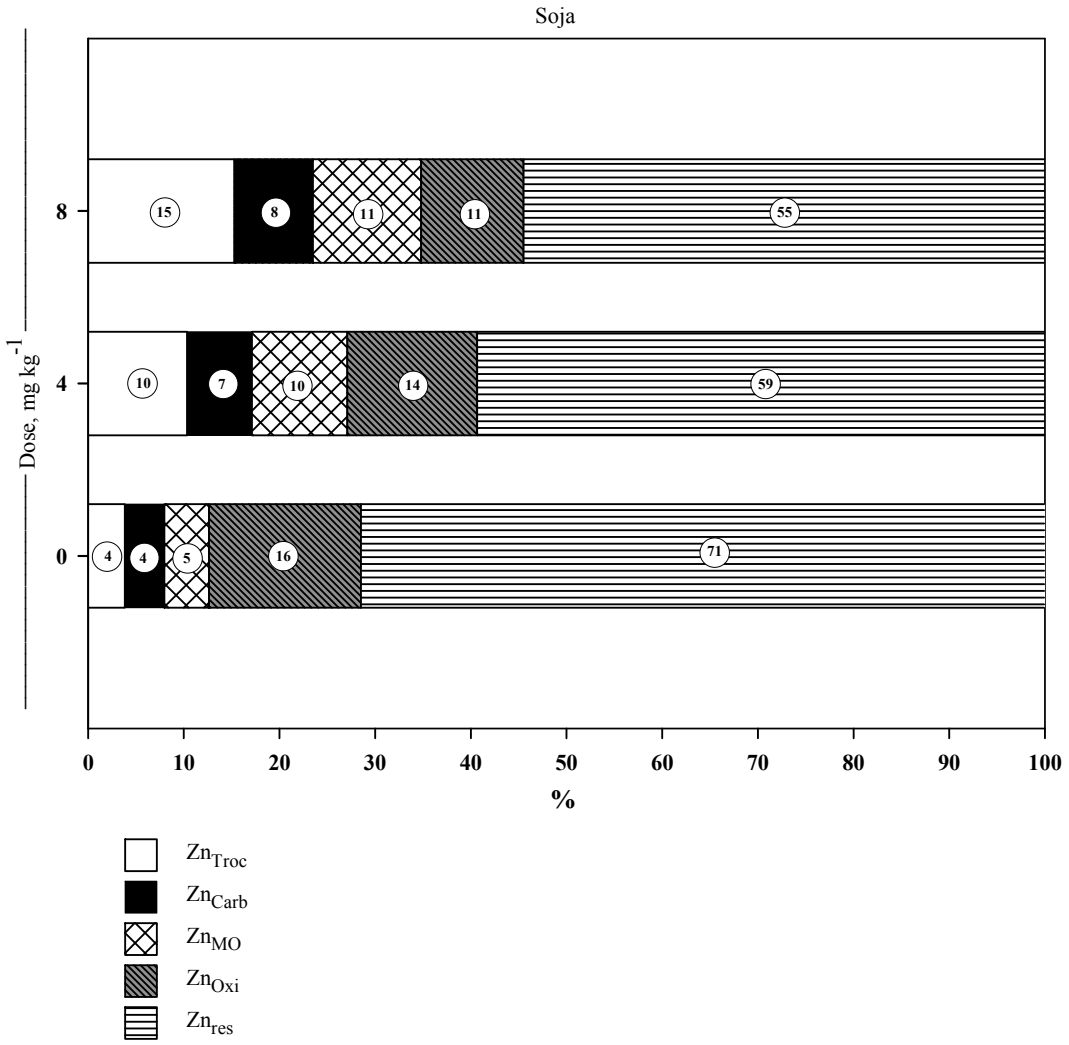


Gráfico 8 – Zinco extraído do solo, cultivado com plantas de soja, nas frações: trocável (Zn_{Troc}); ligado a carbonatos (Zn_{Carb}); ligado a matéria orgânica (Zn_{MO}); ligado a óxidos e fração residual (Zn_{res}), em %, sendo o total representado por Zn_{SOMA}, em função das doses de Zn aplicadas ao solo 0; 4 e 9 mg kg $^{-1}$ em mg kg $^{-1}$

Observou-se que o comportamento das frações Zn_{res} e Zn_{Oxi} em relação as doses de Zn aplicadas ao solo, não diferem entre si (Gráficos 9 e 10) nas duas culturas, visto que o Zn adicionado, muito solúvel na solução do solo, provavelmente entrou em equilíbrio somente com as frações trocável (Zn_{Troc}); ligada à carbonatos (Zn_{Carb}) e à matéria orgânica (Zn_{MO}), sendo as demais, as frações de Zn recalcitrantes no solo, dificilmente participantes deste equilíbrio químico na interface partículas-solução do solo.

A soma do Zn presente nas demais frações (Zn_{Troc} + Zn_{Carb} + Zn_{MO}) varia de 10 a 31 % para o arroz (Gráfico 7) e de 13 a 35 % para a soja (Gráfico 8), com a participação dessas frações seguindo a ordem crescente: Zn_{Troc} > Zn_{MO} > Zn_{Carb}, para todas as doses (0, 4 e 8 mg kg^{-1}), sendo estas três frações, passíveis de solubilização e/ou disponibilização e assim maior mobilização do elemento da solução do solo para as plantas.

O Zn_{Troc} caracteriza-se por ser fracamente ligado ao solo, tornando-se facilmente disponível em sua solução pela troca de ligantes entre o extrator utilizado ($CaCl_2$ 0,1 M) e o Zn ligado de forma não-específica à fração coloidal do solo. O extrator utilizado corresponde a uma solução que se assemelha a solução do solo, sendo assim, conclui-se que o Zn absorvido pelo arroz proveniente do solo, relaciona-se possivelmente a esta fração do solo.

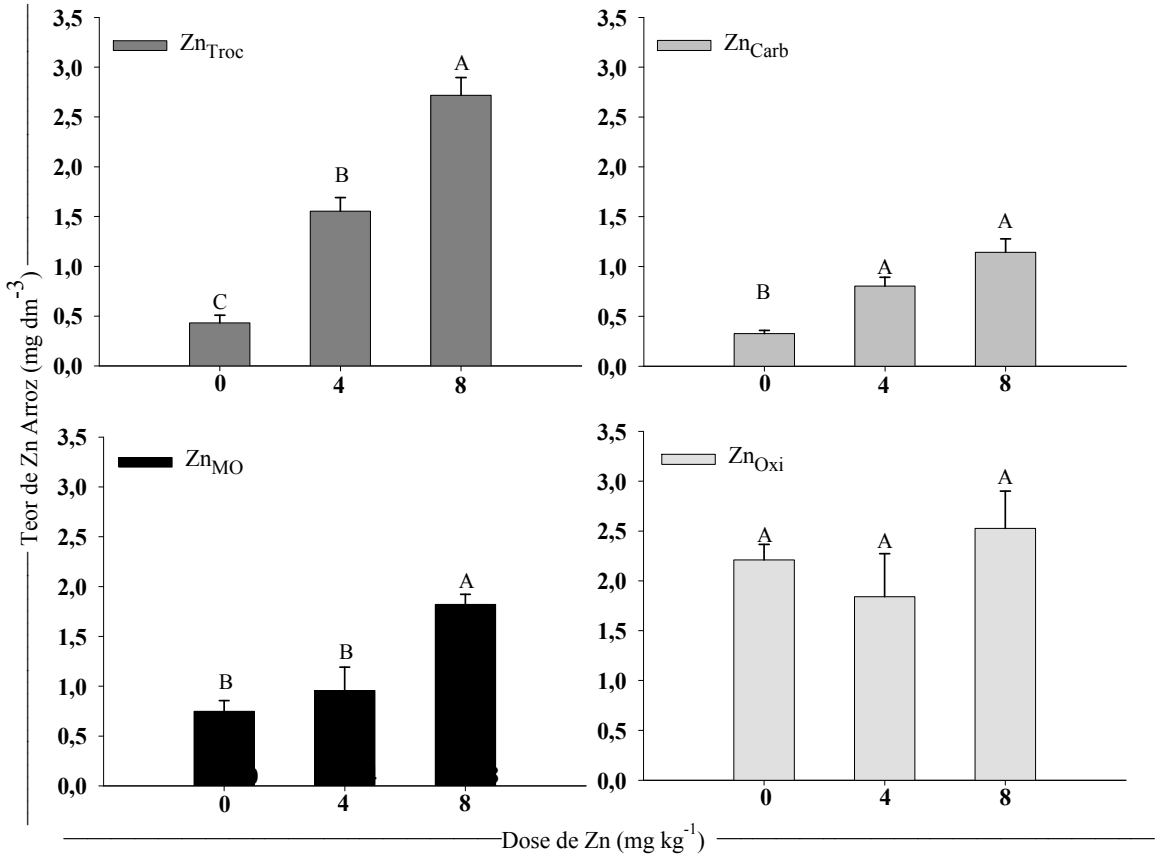
Verificou-se que em termos de teor de Zn_{Troc} extraído (Gráfico 9), apresentou teores que variaram de 0,4 (dose 0 mg kg^{-1}) a 2,71 mg kg^{-1} (dose 8 mg kg^{-1}) em solos de cultivo de arroz, sendo crescente entre as doses. Nos solos de cultivo de soja, foram observados teores de 0,72 (dose 0 mg kg^{-1}) a 3,42 mg kg^{-1} (dose 8 mg kg^{-1}) (Gráfico 10). Sendo assim, foi observado efeito das doses neste parâmetro, nas duas culturas, exceto a dose 4 mg kg^{-1} para a soja que se apresentou de forma semelhante à dose mais alta.

Provavelmente o manejo do solo, neste caso fertilização e correção do pH, contribuíram satisfatoriamente à biodisponibilidade do Zn relacionada ao Zn da fração trocável, entretanto, esta fração é pouco representativa em relação ao total (Zn_{SOMA}).

Yang et al. (2013) encontraram para fração equivalente a Zn_{Troc}, neste trabalho, cerca de 5 % na fração "weak acid soluble fraction", sendo esta a fração mais biodisponível e de alta mobilidade. Além disso, sabe-se que frações solúveis também apresentam baixos teores de Zn em solos alcalinos (Wu, 2011), pois nestes solos com pH básico os metais encontram-se principalmente associados a argilas minerais, óxidos, assim como frações residuais (Dai, 2006).

O Zn_{Carb}, comumente encontrado em baixa concentração em solos mais ácidos, apresentou-se entre 2 e 6 % do Zn_{SOMA} no solo cultivado com arroz (Gráfico 7), porém apresentou variação em relação as doses de Zn aplicadas (Gráfico 9), sendo a maior dose relacionada ao maior teor de Zn_{Carb} (1,14 mg kg^{-1}) e a mais baixa, ao controle (0,33 mg kg^{-1}). A dose intermediária, apresentou comportamento semelhante à mais alta. Já no solo onde se cultivou a soja, os teores variaram de 0,66 a 1,60 mg kg^{-1}, no controle e na dose mais alta,

respectivamente (Gráfico 10). Todas as doses apresentaram diferença entre si, o que demonstra que a dose para esta cultura foi um fator importante na presença deste elemento na fração ligada a carbonatos. Provavelmente, isto esta associado ao pH mais elevado do solo cultivado com soja (pH 6,18 após a calagem).



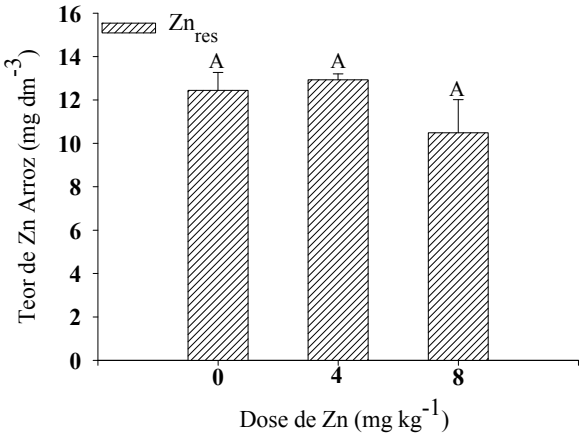


Gráfico 9 – Teor de zinco extraído do solo, cultivado com plantas de arroz, nas frações: trocável (Zn_{Troc}); ligado a carbonatos (Zn_{Carb}); ligado a matéria orgânica (Zn_{MO}); ligado a óxidos (Zn_{Oxi}) e fração residual (Zn_{res}), em mg dm^{-3}, em função das doses de Zn aplicadas ao solo 0, 4 e 8 mg kg $^{-1}$.

(Nota: Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$)).

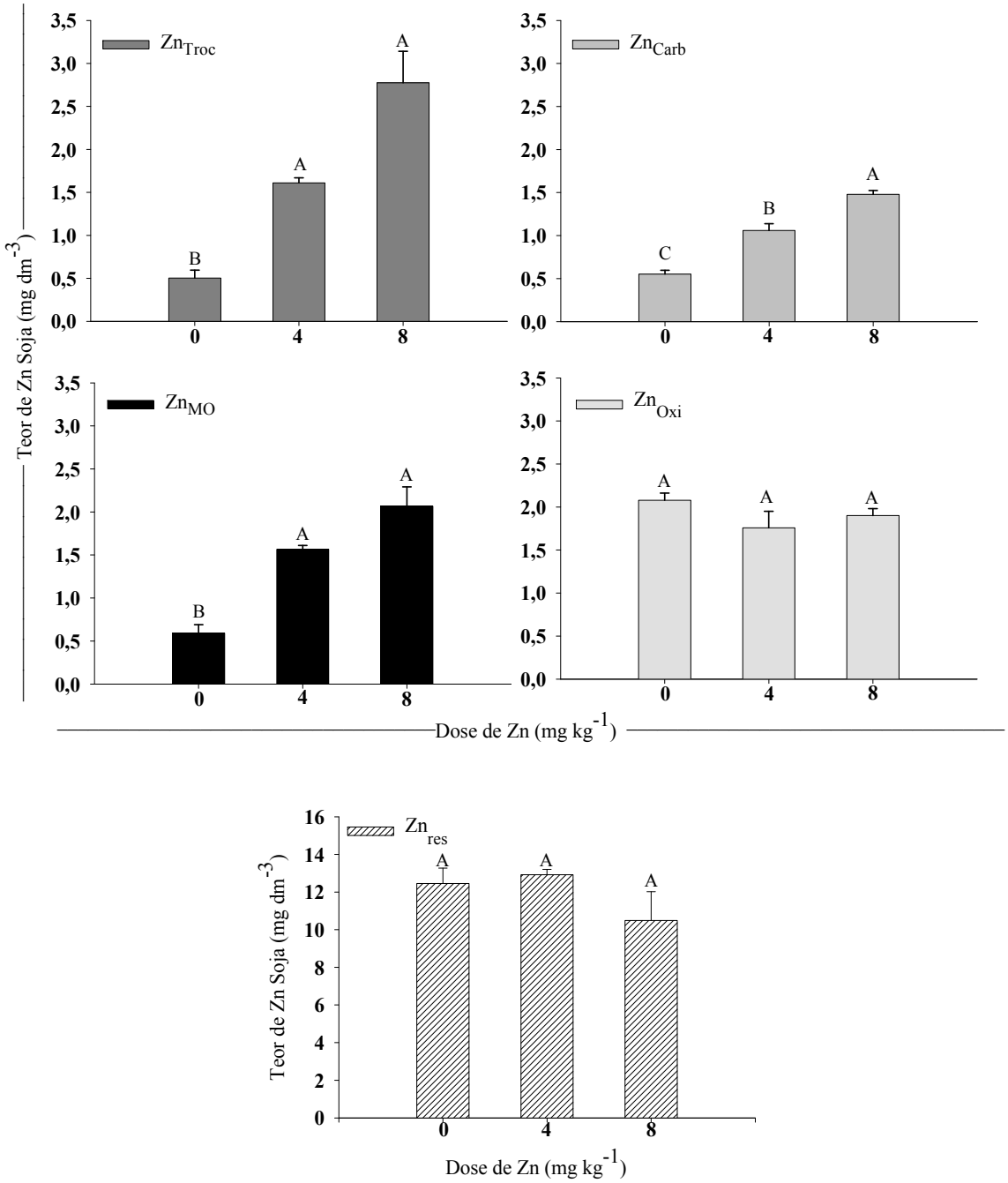


Gráfico 10 – Teor de zinco extraído do solo, cultivado com plantas de soja nas frações: trocável (Zn_{Troc}); ligado a carbonatos (Zn_{Carb}); ligado a matéria orgânica (Zn_{MO}); ligado a óxidos (Zn_{Oxi}) e fração residual (Zn_{res}), em mg dm^{-3}, em função das doses de Zn aplicadas ao solo 0; 4 e 8 mg kg^{-1}.

(Nota: Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$)).

A fração Zn_{Carb} relaciona-se às ligações de metais com grupamentos ácidos. Ao reagir no solo, o extrator acetato de cálcio promove a solubilização dos grupos funcionais de colóides, ocasionando a liberação do Zn à solução do solo. A baixa proporção observada pode ser explicada pela forma abundante do equilíbrio do carbonato nas condições de pH do solo, ácido carbônico não dissociado ($H_2CO_3^o$) (LINDSAY, 1979).

Em condições de pH mais elevados observa-se maior presença de bicarbonatos (HCO_3^-), sendo possível a formação de precipitados como o $Zn(HCO_3)_2$ acarretando em uma maior contribuição da fração Zn_{Carb}. Outra forma de ocorrência de Zn_{Carb} é na presença de minerais de carbonatos (ex: calcita) quando ocorre substituição isomórfica entre Ca^{2+} e outros metais divalentes, como o Zn^{2+} (AUERNHEIMER; CHINCHON, 1997).

Comparando-se o pH do solo das diferentes culturas das plantas avaliadas, destaca-se que para soja (pH mais alto, 6,12 – Tabela 2) originalmente caracteriza-se por mais íons HCO_3^- em atividade na solução do solo, do que o arroz (pH 5,9 – Tabela 2), de acordo com o equilíbrio químico do carbonato em função do pH (Imagem 2, Anexo A - LINDSAY, 1979), o que possibilita maior chance de formação das ligações $Zn(HCO_3)_2$. Quando este sistema é acidificado a pH 5, para determinação desta fração no solo, o equilíbrio do carbonato é alterado, deslocando o Zn anteriormente ligado, em maior proporção para cultura de soja, a fim de se formar H_2CO_3 na solução do solo sendo assim, o Zn fica disponível na solução, que é então extraído e determinado.

A fração Zn_{MO} foi de 5 a 10 % para o solo cultivado com arroz e 5 a 11 % para o solo cultivado com soja (Gráficos 7 e 8). Tendo em vista o teor de MO no solo (Tabela 1) – classificado como nível médio – esta fração também foi pouco representativa, mas observa-se que na presença de agentes oxidantes, o Zn complexado à MO é liberado, tornando-o disponível às plantas.

Para as duas culturas, observou-se que nas doses aplicadas, o Zn_{MO} apresentou variação (Gráficos 9 e 10). No solo cultivado com soja observou-se que a dose 4 mg kg^{-1} apresentou o mesmo comportamento que a dose mais elevada, 8 mg kg^{-1}, ao contrário do arroz que demonstrou que a dose intermediária, 4 mg kg^{-1}, foi semelhante ao controle, distinguindo-se da maior dose.

As características distintas presentes na rizosfera das culturas estudadas, na presença da fonte de Zn aplicado, podem promover alterações químicas na sua disponibilidade (aumentando ou diminuindo a porção lábil do Zn) nas frações do solo e assim na absorção. Hodgson et al. (1966) apontaram a contribuição do Zn orgânico presente na solução do solo, em adição às formas inorgânicas.

A absorção de Zn pelo sistema radicular do arroz está associado ao Zn^{2+} (aq) livre e Zn complexado com compostos orgânicos (SUZUKI et al., 2008), além disso deve-se considerar a biodisponibilidade do Zn associado à compostos inorgânicos solúveis e Zn adsorvido fracamente à partículas orgânicas e inorgânicas do solo (sitos de trocas de cátions) (IMPA et al., 2012) . Por outro lado, não se tornam disponíveis ao arroz: Zn ligado fortemente às frações da MO do solo insolúveis, Zn precipitado como na forma de carbonatos ou sulfatos ou Zn que migram para a minerais estruturais (IMPA et al., 2012).

Alguns pesquisadores atribuem os baixos níveis de Zn associados a MO à subestimação pelo extrator utilizado na extração sequencial (hipoclorito de sódio em condições alcalinas) pela possibilidade de ocorrência de precipitação e redistribuição de metais nas frações do solo (MILLER et al., 1986; TU et al., 1994).

Em trabalho realizado de fracionamento do solo, Oliveira et al. (1999) observaram que a maior presença de Zn para a dose 0 era associado à oxido de ferro amorfos e cristalinos, para solos de textura argilosa e que estava relacionado ao maior teor de goethita, sendo este o principal óxido de ferro responsável na retenção do Zn. Já com a aplicação de 20 mg kg^{-1} de Zn no solo, observaram que a maior quantidade deste elemento passou a ser o Zn trocável e que começou a haver maior homogeneidade da distribuição de Zn entre as demais frações, principalmente Zn ligado à óxidos de manganês e óxidos de ferro amorfo e cristalino.

Os teores de Zn pseudo-total pelo método USEPA 3051A (Zn_{PST}), o somatório do Zn extraído das frações (Zn_{SOMA}) e a recuperação total da análise de extração sequencial (Rec) foram apresentados na Tabela 5. Considerando-se que o Zn_{SOMA} contem em seu cálculo o Zn_{res}, constituído pela maior proporção de Zn, e que este é determinado utilizando a mesma metodologia para o Zn_{PST}, pode-se atribuir os valores de Rec acima de 100 % à extração mais eficiente do Znres, após uma parte do Zn do solo já ter sido extraído, ao passo que, o Zn_{PST} ainda precisa ser totalmente extraído. Sendo assim, devido a sequencia de analises e pelo Zn ser um elemento traço, é tolerada uma estreita faixa acima ou abaixo de 100 %, como apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Zinco total extraído do solo, cultivado com plantas de arroz e soja, pelo método USEPA 3051A (Zn_{PST}), em mg kg^{-1}, soma do Zn extraído pelas frações da Extração Sequencial (Zn_{SOMA}), em mg kg^{-1}, valores médios seguidos do erro padrão da média e Recuperação total do Zn (Rec), em %, em função da dose de zinco adicionada ao solo

	Arroz			**Soja**		
Dose	**Zn_{PST}**	**Zn_{SOMA}**	**Rec**	**Zn_{PST}**	**Zn_{SOMA}**	**Rec**
	mg kg^{-1}		%	mg kg^{-1}		%
0	13,2 ± 0,7	16,2 ± 0,6	124	9,5 ± 0,7	14,6 ± 0,7	154
4	13,4 ± 1,0	18,1 ± 0,5	137	12,4 ± 1,2	15,8 ± 0,9	132
8	12,1 ± 0,9	19,3 ± 2,2	143	12,4 ± 0,8	17,0 ± 0,9	127

5.4 Interação do Zn no sistema solo-planta

O Zn absorvido pelas plantas é função das doses aplicadas de Zn lábil no solo e do seu equilíbrio entre a solução e os compartimentos do solo. A absorção e translocação ou a remobilização do Zn pela planta são afetados pelas condições físico-químicas, em que o Zn esta submetido, existentes no solo.

O Zn extraído por DTPA e M1 nos solos cultivados com as plantas de arroz e soja, na dose 0, apresentaram valores inferiores a análise de solo realizada antes do início do experimento (0,68 mg kg^{-1} – DTPA, Tabela 1). Foi observado que o Zn extraído por $DTPA_{t1}$ - 0,44 mg kg^{-1} e Zn extraído por $M1_{t1}$ - 0,22 mg kg^{-1} para o arroz e para a soja: 0,39 mg kg^{-1} e 0,17 mg kg^{-1}, respectivamente. Isso provavelmente ocorreu como consequência da correção do pH e adubação fosfatada, que ocasionam a redução da disponibilidade do micronutriente (MALAVOLTA; GOROSTIAGA, 1974).

Os teores observados para o controle foram, portanto inferiores ao nível crítico de Zn no solo pelo extrator DTPA (0,8 mg kg^{-1}) de acordo com Dobermann e Fairhurst (2000). Provavelmente os teores inferiores observados para a soja na primeira subamostragem, relacionam-se com o pH do meio mais elevado, tornando assim, o Zn menos disponível.

O Zn acumulado total (Zna_{total} = Zna_{PA} + Zna_{P}) nas plantas de arroz e de soja (Zna_{total} = Zna_{PA} + Zna_{V} + Zna_{G}) apresentaram correlações crescentes para os dois extratores avaliados (Gráficos 11 e 12) em função das doses avaliadas. Vale e Alcarde (2002) obtiveram coeficiente de correlação linear 0,73 significativo a 1 % de probabilidade.

Os elevados valores dos coeficientes de Pearson (r) demonstra alta correlação entre os extratores e o Zna_{total}, nas duas subamostragens dos solos cultivados com arroz e soja. Para o arroz obteve-se r = 0,93 e 0,90 para DTPA e r = 0,94 e 0,91 para o M1 (Tabela 6, Apêndice C) e para a soja: r = 0, 78 e 0,76 para o DTPA, em t_1 e t_2, respectivamente e 0,74 para o M1 (ambas as subamostragens) (Tabela 7, Apêndice D). Os parâmetros Zna_{PA}, Zna_{P} e Zna_{G} também apresentaram correlação coerente com a planta em sua totalidade, no uso dos extratores avaliados e também foram representadas por alto r.

Correlações positivas significativas e com altos valores de coeficientes de correlação também foram observadas para os teores de Zn nas folhas e colmo das cultivares de arroz IAC 165 e 202 tratadas com oxissulfato granulado e em pó com extratores M1 e DTPA, assim como apresentaram correlação significativa com as doses de Zn aplicadas (OLIVEIRA et al., 2003).

A ação do extrator DTPA no solo é quelatante. Os quelatos, grandes moléculas orgânicas, quando reagem na solução do solo, são responsáveis por compartilhar elétrons com íons metálicos, sendo o DTPA como extrator para solos, capaz de prever em grande parte o desenvolvimento de relações corretas (LINDSAY, 1969; 1972).

As reações de agentes quelatantes no solo causam dissolução das fases sólidas e consequentemente, a dissociação dos sitos de íons trocáveis para repor os íons quelatados (LINDSAY, 1979). Neste caso, estabelece-se uma reação de equilíbrio químico entre o Zn-solo $\leftrightarrow$ Zn^{2+} $\leftrightarrow$ Zn_{DTPA}. O extrator DTPA se correlacionou satisfatoriamente com o Zn acumulado nas duas culturas. A utilização deste extrator é favorecido na presença de pH mais alto, adequados para o cultivo de arroz e soja, nas condições de solo após o manejo para a condução deste experimento.

O agente quelatante DTPA no solo pode ser potencialmente saturado por qualquer cátion em equilíbrio com a fase sólida do solo e em função do pH e até aproximadamente 90 % deste quelato pode-se saturar com o Zn^{2+} quando em situação de equilíbrio com o Zn-solo, em pH do solo próximos a 7,0, ocorrendo a quelatação mais favorável ao Zn (LINDSAY, 1979).

Foi observado que o efeito de doses de Zn na disponibilização do Zn se relaciona à resposta da variação das doses nas frações: trocável, ligado a carbonatos e a matéria orgânica. Ou seja, o Zn disponível, obtido pelos extratores DTPA e Mehlich-1, relacionam-se principalmente às frações mais lábeis, sendo que as englobam nesta extração. Isso pode ser verificado pela alta correlação com estas frações mais disponíveis do solo para ambas as culturas, representadas pelos coeficientes de correlação de Pearson (r) (Apêndices C e D).

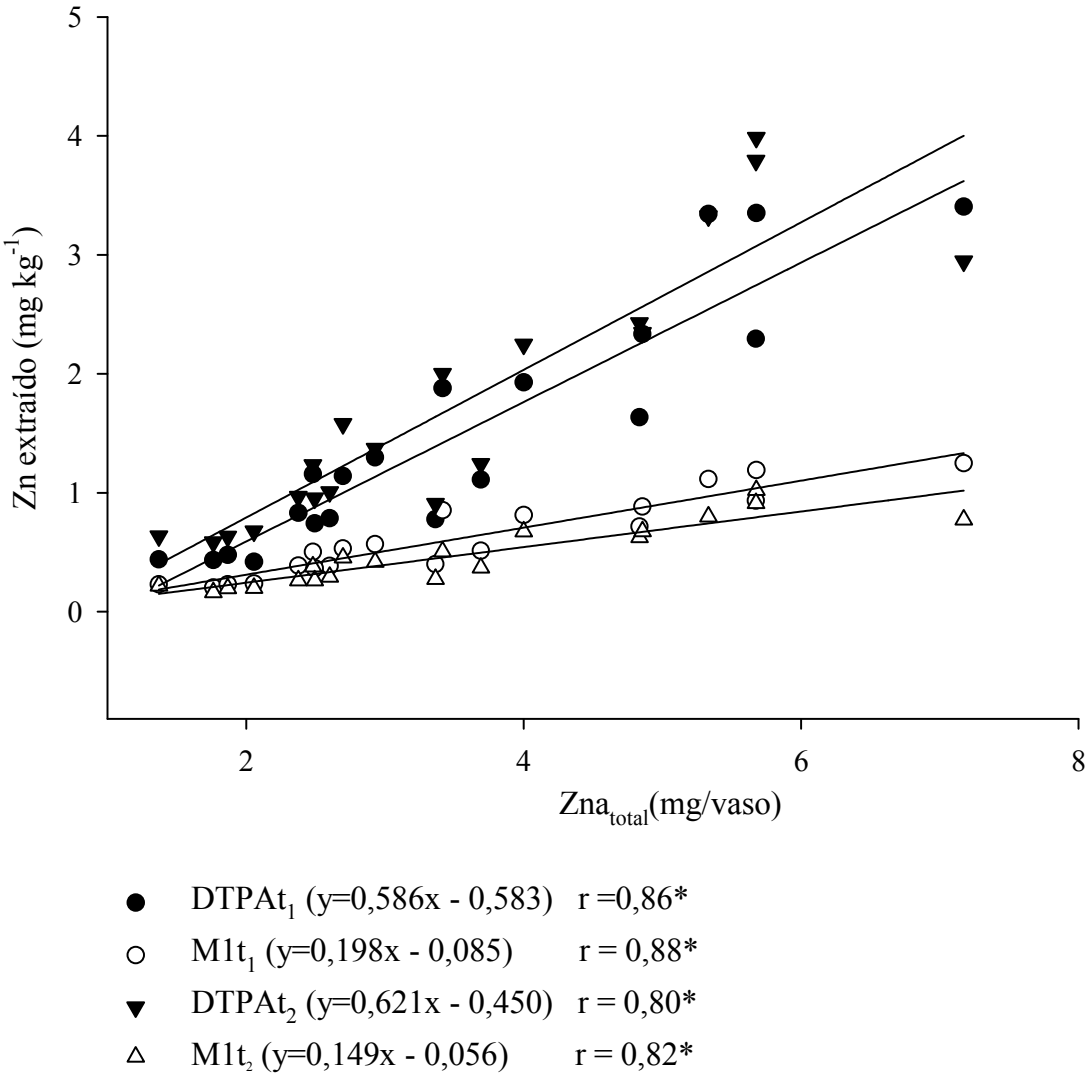


Gráfico 11 – Correlação entre Zn extraído do solo, cultivado com arroz, pelos extratores DTPA e M1, em duas subamostragens (t_1 e t_2) e o Zn total acumulado (Zna_{total}) em função das doses (0; 1; 2; 4 e 8 mg kg^{-1})

(Nota: r refere-se ao coeficiente de correlação linear e, quando seguido por *, significativo ($p \leq 0,05$)).

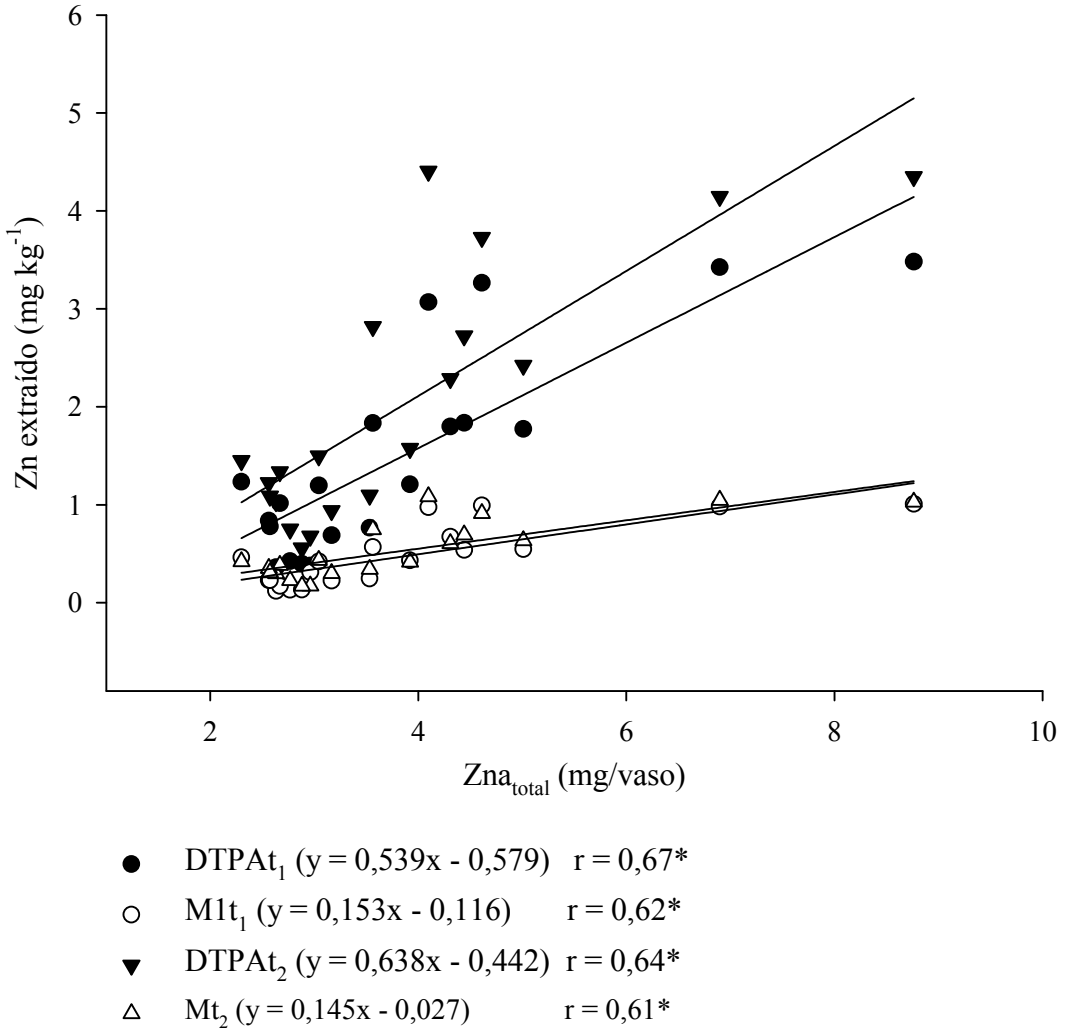


Gráfico 12 – Correlação entre Zn extraído do solo cultivado com soja pelos extratores DTPA e M1, em duas subamostragens (t_1 e t_2) e o Zn total acumulado (Zna_{total}), em função das doses (0; 1; 2; 4 e 8 mg kg^{-1})

(Nota r refere-se ao coeficiente de correlação linear e, quando seguido por *, significativo ($p \leq 0,05$)).

O Zn disponível as plantas de arroz determinado pelo extrator DTPA apresentou correlação positiva nas duas subamostragens com as frações Zn_{Troc} (r = 0,91 e 0,99) , Zn_{Carb} (r = 0,81 e 0,94) e Zn_{MO} (r = 0,55 e 0,59) e para a soja Zn_{Troc} (r = 0,93 e 0,96), Zn_{Carb} (r = 0,83 e 0,82) e Zn_{MO} (r = 0,76 para ambos), altamente significativas. As correlações entre Zn_{DTPAt1} e $_{t2}$ com o Zn_{Oxi}, Zn_{res} nas duas culturas e ambos os tempos de amostragem, não apresentaram-se de forma significativa. Já para Znt_{PST}, a cultura de arroz não demonstrou correlação significativa, ao contrário da soja, que apesar de baixo r (0,49 no t_2) apresentou-se satisfatoriamente.

Isso sugere que, muito embora estas três frações sejam responsáveis pelos maiores teores de Zn extraído, eles não demonstram o comportamento do Zn absorvido pela planta, visto que possuem baixa labilidade. O Zn presente nessas frações dificilmente será biodisponível, mesmo que se considerem as diversas variações das condições ambientais.

Em relação ao segundo extrator avaliado, M1, foram observados correlações semelhantes, o que demonstra a qualidade destes dois extratores na determinação do Zn disponível às plantas. Sendo assim, para o arroz, correlações significativas foram observadas para as frações Zn_{Troc} (0,91 e 0,96), Zn_{Carb} (0,82 e 0,92) e Zn_{MO} (0,52 e 0,57) e para a soja, Zn_{Troc} (0,90 e 0,95), Zn_{Carb} (0,79 e 0,83) e Zn_{MO} (0,73 e 0,77), para t_1 e t_2, respectivamente. O Zn presente nos óxidos e o residual não explicam a disponibilização do Zn, como observado para o extrator DTPA. E o Zn_{PST} x Zn_{M1} também foi significativo apenas para a soja (0,47 e 0,48).

Dentre as diferenças observadas entre as duas culturas em relação às variáveis resposta em função dos dois extratores avaliados, destacam-se o Zn_{MO} e $Zn_{PST.}$ Observou-se desta forma, que as plantas da soja, em geral, tiveram acesso a Zn disponível correlacionado à sua presença na matéria orgânica.

Associado a isso e comparando-se teores, verifica-se que a soja apresentou maiores teores de Zn_{MO} (0,59, 1,36 e 2,07 mg kg^{-1}) em relação ao arroz (0,74, 0,96 e 1,82 mg kg^{-1}) nas doses 0, 4 e 8 mg kg^{-1}. O maior teor de Zn presente na fração ligada a MO está relacionado aos equilíbrios químicos de protonação e desprotonação nos grupamentos funcionais da MO, favorecendo ou não a ligação com o Zn^{2+} presente inicialmente na solução do solo. Visto que o manejo do pH do solo foi necessariamente distinto para o semeio das duas culturas, atribui-se também a isto a diferente dentre esta fração no solo.

Os resultados positivos entre o Zn presente nas frações trocável, ligada a carbonatos e a matéria orgânica com os extratores avaliados, DTPA e M1, corroboram com as correlações também positivas e significativas entre estas mesmas frações e o Zn acumulado total e na panícula do arroz e total e grãos da soja.

Os pesquisadores Oliveira et al. (1999) apresentaram correlação múltipla entre as frações do solo e os extratores avaliados, e constaram que para solos tratados com 20 mg kg $^{-1}$ de Zn, os parâmetros significativos a 1 % de probabilidade foram: Zn trocável, Zn ligado a MO e Zn ligado a óxidos de Mn correlacionados ao DTPA e os mesmos, adicionado Zn ligado a óxidos de Fe cristalino, correlacionados ao M1.

Alguns autores expõem a dificuldade em se atribuir a absorção do Zn aos complexos de Zn formados com a MO, em que podem ser disponíveis ou não (CHENG et al., 2005; CHRISTENSEN; CHRISTENSEN, 2000; SHI et al., 2008). Sendo assim, destaca-se que o Zn_{MO} correlacionou-se positivamente e com alta significância ao Zn disponível, porém com r em torno de 0,50.

Associado às correlações já apresentadas, verificou-se que o Zn_{PA} e o Zn_{P} também apresentou altas correlações com as frações trocável (0,87 e 0,60), ligada a carbonatos (0,79 e 0,54) e a matéria orgânica (0,51 e 0,46), no arroz e Zn_{PA} e Zn_{G} com as frações trocável (0,75 e 0,47), ligada a carbonatos (0,58 e 0,53) e a matéria orgânica (0,41 e 0,59). Isso traduz a disponibilidade destas frações mais lábeis, em função das doses de $ZnCl_2$ adicionadas ao solo. Comportamentos distintos entre culturas foram observados, traduzindo as diferenças fisiológicas, diferentes mecanismos de absorção ou translocação de nutrientes e a influência do manejo do solo, neste caso pH do meio, no equílibrio químico do Zn nas frações da solo.

Já em relação à absorção do Zn proveniente da fonte, a variação das doses se correlacionou positivamente com o Zn disponível extraído do solo por DTPA e M1, sendo verificado que o Zn disponível do solo crescente com o aumento das doses, pode resultar em absorção também crescente pelas plantas de arroz e soja, considerando-se a soma das partes analisadas, em termos de Zn proveniente da fonte $ZnCl_2$.

Apesar de altas correlações (0,87 e 0,92) nas duas subamostragens na extração por DTPA e por M1 (0,89 em ambas) em relação a Zna_{total} na cultura de arroz; DTPA (0,90 em ambas) e M1 (0,56 e 0,59) e o Zna_{total} na soja; verificou-se que a planta não absorveu grande parte deste Zn lábil, tendo em vista a adição de doses crescentes de $ZnCl_2$ no solo. Isso pode ser verificado com as respectivas correlações não significativas entre do parâmetro Ap. E somado a isto, as demais partes das plantas, $Znpf_{P}$ do arroz e $Znpf_{G}$ da soja, apresentaram-se r inferiores, porém significativos em relação aos extratores.

Adicionado a isto, os parâmetros $Znpf_{total}$, $Znpf_{P}$ e $Znpf_{G}$ também apresentaram de forma satisfatória, positivamente e significativos, quando correlacionados com as frações trocável, ligada a carbonatos e a matéria orgânica para ambas as culturas, indicando que, provavelmente, com a adição da fonte salina, $ZnCl_2$, a presença do Zn na solução do solo entrou em equilíbrio químico com as frações mais lábeis, sendo assim, o Zn presente no solo ficou ligado às frações: total, carbonatos e MO. Quando houve necessidade, este Zn foi liberado a solução, podendo ser absorvido pelas culturas. Já as frações recalcitrantes, Zn_{Oxi} e Zn_{res}, observa-se que o $Znpf_{total}$ não se atribuem a elas, visto que o Zn presente nestas frações, fortemente ligado, não se disponibiliza às plantas.

6. CONCLUSÕES

O Zn acumulado na parte aérea nas plantas de arroz e soja, respondeu à adição de doses crescentes de Zn aplicadas ao solo, sendo representado por comportamento linear. Entretanto, o Zn acumulado nas partes das plantas (panícula, vagem e grãos) não variou com as doses de Zn aplicada ao solo.

O Zn total acumulado pelas plantas, proveniente da fonte, apresentou incremento com a adição das doses crescentes de Zn ao solo. Entretanto, seu aproveitamento foi baixo, 12 e 8,75 % para arroz e soja, respectivamente.

A adição de $ZnCl_2$ ao solo, cultivado com arroz ou soja, aumentou a concentração de Zn presente nas frações mais lábeis, na ordem decrescente, $Zn_{Troc} > Zn_{MO} > Zn_{Carb}$ para as doses 4 e 8 mg kg^{-1} .

O Zn total acumulado nas plantas de arroz e soja apresentam correlações crescentes para os extratores, DTPA e M1, nas duas subamostragens (t_1 e t_2), em função das doses avaliadas.

O Zn extraído pelo DTPA ou M1, apresentaram correlação significativa com o Zn extraído nas frações, na ordem decrescente, $Zn_{Troc} > Zn_{Carb} > Zn_{MO}$.

REFERÊNCIAS

ABREU, C. A.; LOPES, A. S.; SANTOS, G. C. G. Micronutrientes. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V, V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. **Fertilidade do solo.** Viçosa: SBCS, 2007. p. 645-736.

AHMAD, A. R.; NYE, P. H. Coupled diffusion and oxidation of ferrous iron in soils. I Kinetics of oxygenation of ferrous iron in soil suspension. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 41, p. 395–409, 1990.

AHNSTROM, Z. S.; PARKER, D. R. Development and assessment of a sequential extraction procedure for the fractionation of soil cadmium. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 63, p. 1650–1658, 1999.

ALLEONI, L. R. F.; MELO, V. F. (Ed.). **Química e mineralogia de solos.** Volume 2 - parte II - aplicações. Viçosa: SBCS, 2009. 685 p.

ALLOWAY, B. J. **Soil factors associated with zinc deficiency in crops and humans.** Environmental Geochemistry and Health, v. 31, p. 537–548. 2009.

ALLOWAY, B. J. **Zinc in soils and crop nutrition.** Brussels: International Zinc Association; International Fertilizer Industry Association, 2008. 139 p.

ALVAREZ, F. C. V.; BOARETTO, A. E.; FIRME, L. P.; MURAOKA, T.; FILHO, V. F. N.; ABREU JUNIOR, C. H. Mudanças químicas e fitodisponibilidade de zinco estimada por método isotópico, em solo tratado com lodo de esgoto. **Química Nova**, v. 35, p. 1348-1354, 2012.

ALVAREZ V., V. H.; NOVAES, R. F.; BARROS, N. F.; CANTARUTTI, R. B.; LOPES, A. S. Interpretação dos resultados das análises de solos. In: RIBEIRO, A.C.; GUIMARAES, P. T. G.; ALVAREZ V., V. H. (Ed.). **Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais**: 5º Aproximação. Viçosa: SBCS, 1999.

AMER, F.; REZK, A. I.; KHALID, H. M. Fertilizer zinc efficiency in flooded calcareous soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 44, p. 1025–1030, 1980.

ANTUNES, P. M. C.; BERKELAAR, E.; BOYLE, D.; HALE, B. A.; HENDERSHOT, W.; VOIGHT, A. The biotic ligand model for plants and metals: technical challenges for field application. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v. 25, p. 875–882, 2006.

AUERNHEIMER, C.; CHINCHON, S. Calcareous skeletons of sea urchins as indicators of heavy metals pollution. Portman Bay, Spain. **Environmental Geology**, Heidelberg, v. 29, p. 78-83, 1997.

BAIZE, D. Total concentrations of trace metals in soils (France). References and interpretation strategies. **Le Courrier de l'Environnement de l'INRA**, Paris, v. 39, p. 39-54, 1997.

BASTA, N.T.; TABATABAI, M.A. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils. II. Effect of pH. **Soil Science**, New Brunswick, v. 153, p. 195-204, 1992.

BEGG, C. B. M.; KIRK, G. J. D.; MACKENZIE, A. F.; NEUE, H. U. Rootinduced iron oxidation and pH changes in the lowland rice rhizosphere. **New Phytologist**, London, v. 128, p. 469–477, 1994.

BHATNAGAR, S.; NATCHU, U. C. Zinc in child health and disease. **Indian Journal of Pediatrics**, New Delhi, v. 71, p. 91-95, 2004.

BLANC, D.; COMMANAY, L.; TEYSSIER, J. L. La détection des particules par scintillation. **Onde Électrique**, Paris, v. 508/509, p. 1-8, 1969.

BLACK, R. E.; LINDSAY, H. A.; BHUTTA, Z. A.; CAULFIELD, L. E.; DE ONNIS, M.; EZZATI, M.; MATHER, C.; RIVERA, J. Maternal and child undernutrition: global and regional exposures and health consequences. **Lancet**, London, v. 371, p. 243–260, 2008.

BOARETTO, A. E.; TRIVELIN, P. C. O. Uso de isótopos como traçadores em fertilidade do solo e nutrição de plantas. In: FERTBIO 2004, Lages. Lages: SBCS, 2004. Compact disc.

BORTOLON, L.; GIANELLO, C. Disponibilidade de cobre e zinco em solos do sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, p. 647-658, 2009.

BORKERT, C. M.; YORINORI, J. T.; CORRÊA-FERREIRA, B. S.; ALMEIDA, A. M. R.; FERREIRA, L. P.; SFREDO, G. J. Seja o doutor da sua soja. **Informações Agronômicas**, Piracicaba, n. 66, p. 1-17, 1994. (Arquivo Agronômico, 5).

BRENNAN, E. W.; LINDSAY, W. L. The role of pyrite in controlling metal ion activities in highly reduced soils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, New York, v. 60, p. 3609–3618, 1996.

BRINCH-PEDERSEN, H.; BORG, S.; TAURIS, B.; HOLM, P. B. Molecular genetic approaches to increasing mineral availability and vitamin content of cereals. **Journal of Cereal Science**, London, v. 46, p. 308–326, 2007.

CAKMAK, I.; KALAYCI, M.; KAYA, Y.; TORUM, A. A.; AYDIN, N.; WANG, Y.; ARISOV, Z.; ERDEM, H.; GOKMEN, O.; OZTURK, L.; HORST, W. J. Biofortification and localization of zinc in wheat grain. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 58, p. 9092–9102, 2010.

CAKMAK, I. Enrichment of cereal grains with zinc: Agronomic or genetic biofortification? **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 302, p. 1-17, 2008.

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas.** Campinas: Instituto Agronômico de Campinas, 1986.

CANDELARIA, L. M.; CHANG, A. C. Cadmium activities, solution speciation, and solid phase distribution of Cd in cadmium nitrate and sewage sludge-treated soil systems. **Soil Science**, New Brunswick, v. 162, p. 722-732, 1997.

CANTARELLA, H.; FURLANI, P. R. **Arroz de sequeiro.** In: RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2. ed. rev. atual. Campinas: Instituto Agronômico, 1997. p. 48-49. (Boletim Técnico, 100).

CASTILLO-DURAN, C.; HERESI, G.; FISBERG, M.; UAUY, R. Controlled trial of zinc supplementation during recovery from malnutrition: effects on growth and immune function. **American Journal of Clinical Nutrition**, Bethesda, v. 45, n. 3, p. 602–608, 1987.

CASTRO, R. U. **Zinc deficiency in rice**: A review of research at the International Rice Research Institute. Manila, Philippines: International Rice Research Institute, 1977. (IRRI Research Paper Series, 9).

CAVALLARO, N.; McBRIDE, M. B. Zinc and copper sorption and fixation by an acid soil clay: effect of selective dissolutions. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 48, p. 1050-1055, 1984.

CHENGM, T.; de SCHAMPHELAERE, K.; LOFTS, S.; JANSSEN, C.; ALLEN, H. E. Measurement and computation of zinc binding to natural dissolved organic matter in european surface waters. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 542, p. 230–239, 2005.

CHRISTENSEN, J. B.; CHRISTENSEN, T. H. The effect of pH on the complexation of Cd, Ni and Zn by dissolved organic carbon from leachate-polluted groundwater. **Water Research**, New York, v. 34, p. 3743–3754, 2000.

CROUTHAMEL, C. E. (Ed.). **Applied gamma-ray spectrometry.** London: Pergamon Press, 1960. 443 p.

CUNHA, R. C. A.; CAMARGO, O. A.; KINJO, T. Retenção de zinco em solos paulistas. **Bragantia**, Campinas, v. 53, p. 291-301, 1994.

DAI, S. G. **Environmental chemistry**. 2. ed. Beijing: Higher Education Press, 2006. p. 279-284.

DECHEN, A. R.; NACHTIGALL, G. R. **Micronutrientes.** In: FERNANDES, M. S. (Ed.). **Nutrição mineral de plantas**. Viçosa: SBCS, 2006. p. 327-354.

DEGRYSE, F.; BUEKERS, J.; SMOLDERS, E. Radio-labile cadmium and zinc in soils as affected by pH and source of contamination. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 55, p. 113-121, 2004.

DOBERMANN, A.; FAIRHURST, T. H. **Nutrient disorders and nutrient management.** Singapore: Potash and Phosphate Institute; Potash and Phosphate Institute of Canada; International Rice Research Institute, 2000.

DOBERMANN, A.; FAIRHURST, T. **Rice**: Nutrient Disorders and Management. International Rice Research Institute. Manila, Philippines: IRRI, 2001. 192 p.

ELGABALY, M. M. Mechanism of zinc fixation by colloidal and related minerals. **Soil Science**, New Brunswick, v. 69, p. 167-174, 1950.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solos.** Rio de Janeiro, 1997. 212 p.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos.** 2. ed. Rio de Janeiro, 2006. 306 p.

FAO. **World reference base for soil resources.** A framework for international classification, correlation and communication. Rome, Italy: FAO; IUSS; ISRIC, 2006.

FAGERIA, N. K.; SOUZA, N. P. Resposta das culturas de arroz e feijão em sucessão a adubação em solo de cerrado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 30, p. 359-368, 1995.

FONTES, M. P. F.; ALLEONI, L. R. F. Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropical soils. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 63, p. 589-608, 2006.

FUENTES, A.; LIORÉNS, M.; SÁEZ, J.; ISABEL AGUILAR, M. A.; ORTUÑO, J. F.; MESEGUER, V. F. Comparative study of six different sludges by sequential speciation of heavy metals. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 99, p. 517-525, 2008.

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

GALRÃO, E. Z. Métodos de correção da deficiência de zinco para o cultivo do milho num Latossolo Vermelho Escuro argiloso sob cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 18, p. 229-233, 1994.

GARRITANO, C. R. Avaliação do uso de extrato de timo (timulina) em pacientes com neoplasia maligna submetidos ao tratamento cirúrgico. **Revista do Colégio Brasileiro de Cirurgiões**, Rio de Janeiro, v. 34, p. 225-231, 2007.

GAO, X.; ZOU, C.; ZHANG, F.; van der ZEE, S. A. T. M.; HOFFLAND, E. Tolerance to zinc deficiency in rice correlates with zinc uptake and translocation. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 278, p. 253–261, 2005.

GARCIA, G.; PENAS, J. M.; MANTECA, J. I. Zn mobility and geochemistry in surface sulfide mining soils from SE Spain. **Environmental Research**, New York, v. 106, p. 333–339, 2008.

GEBHARDM, R. L.; KAROUANI, R.; PRIGGE, W. F.; MACCLAIN, C. The effect of severe zinc deficiency on activity of intestinal disaccharidases and 3-hydroxy-3-methylglutaryl coenzyme A reductase in the rat. **Journal of Nutrition**, Bethesda, v. 113, n. 4, p. 855–859, 1983.

GISMERA, M. J.; LACAL, J.; SILVA, P.; GARCIA, R.; SEVILLA, M. T.; PROCÓPIO, J. R. Study of metal fractionation in river sediments. A comparison between kinetic and sequential extraction procedures. **Environmental Pollution**, London, v. 127, p. 175-182, 2004.

GUERINOT, M. L. The ZIP family of metal transporters. **Biochimica et Biophysica Acta**, Amsterdam, v. 1465, p. 190–198, 2000.

HAMON, R. E.; PARKER, D. R.; LOMBI, E. Advances in isotopic dilution techniques in trace element research: a review of methodologies, benefits, and limitations. **Advances in Agronomy**, New York, v. 99, p. 289-343, 2008.

HETTIARACHCHI, G. M.; LOMBI, E.; MCLAUGHLIN, M. J.; CHITTLEBOROUGH, D. J.; JOHNSTON, C. Chemical behavior of fluid and granular Mn and Zn fertilizers in alkaline soils. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 48, p. 238–247, 2010.

HODGSON, T. F.; LINDSAY, W. L.; TRIERWEILER, J. F. Micronutrient cation complexing in soil solution II. Complexing of zinc and cooper in displayed solution from calcareous soils. **Proceedings Soil Science Society of American**, Madison, v. 30, p. 723-726, 1966.

HOTZ, C.; BROWN, K. H. (Ed.). Assessment of the risk of zinc deficiency in populations and options for its control. International Zinc Nutrition Consultative Group (IZiNCG). Technical document #1. **Food Nutrition Bulletin**, Tokyo, v. 25, p. S91–S203, 2004. Supplement 2.

IMPA, S. M.; SARAH. E.; JOHNSON, B. Mitigating zinx deficiency and achieving high grain Zn in rice through integration of soil chemistry and plant physiology research. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 361, p. 3-41, 2012.

ISEN, H.; ALTUNDAG, H.; KESKIN, C. S. Determination of heavy metal contamination in roadside surface soil by sequential extraction. **Polish Journal of Environmental Studies**, Olsztyn, Poland, v. 22, p. 1381-1385, 2013.

JIANG, W.; STRUIK, P. C.; LINGNA, J.; van KEULEN, H.; MING, Z.; STOMPH, T. J. Uptake and distribution of root-applied or foliarapplied 65-Zn after flowering in aerobic rice. **Annals of Applied Biology**, New York, v. 150, p. 383–391, 2007.

KALBASI, M. G.; RACZ, J.; LOEWEN-RUDGERS, L. A. Mechanism of Zn adsortion by iron and aluminum oxides. **Soil Science**, New Brunswick, v. 125, p. 146-150, 1978.

KIRK, G. J. D.; BAJITA, J. B. Root-induced iron oxidation, pH changes and zinc solubilization in the rhizosphere of lowland rice. **New Phytologist**, London, v. 131, p. 129–137, 1995.

KOIKE, S.; INOUE, H.; MIZUNO, D.; TAKASHI, M.; NAKANISHI, H.; MORI, S.; NISHIZAWA, N. K. *Os*YSL2 is a rice metal-nicotianamine transporter that is regulated by iron and expressed in the phloem. **Plant Journal**, Oxford, v. 39, p. 415–424, 2004.

KRAUSKOPF, K. B. **Introdução à geoquímica.** São Paulo: EDUSP, Polígono, 1972.

KRUGER, C.; BERKOWITZ, O.; STEPHAN, U. W.; HELL, R. A metal-binding member of the late embryogenesis abundant protein family transports iron in the phloem of Ricinus communis. L. **Journal of Biological Chemistry**, Baltimore, v. 277, p. 25062–25069, 2002.

KRUGLOV, S. V.; LAVRENT'EVA, G. V.; PIVOVAROVA, Y. U. A.; ANISIMOV, V. S. Uptake of radioactive and stable Co and Zn isotopes by barley plants under mixed radioactive and chemical contamination of soils. **Eurasian Soil Science**, New York, v. 43, n. 3, p. 341–347, 2010.

LEBOURG, A.; STERCKEMAN, T.; CIESELSKI, H.; PROIX, N. Interet de differents eactifs chimique pour l evaluation de la biodisponsibilite de meteaux en trace du sol. **Agronomie**, Paris, v. 16, p. 201-215, 1996.

LELEYTER, L.; ROUSSEAU, C.; BIREE, A. L.; BARAUD, F. Comparison of EDTA, HCl ans sequential extraction procedures, for selected metals (Cu, Mn, Pb, Zn), in soils, riverine and marine sediments. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 116-117, p. 51-59, 2012.

LELEYTER, L.; BARAUD, F. Selectivity and efficiency of the acido-soluble extraction in sequential extraction procedure. **International Journal of Soil Science**, New York, v. 1, p. 168-170, 2006.

LEWIS, S. E.; RULE, J. H. Effects of organic matter and iron oxides on mobility of trace metals from flue dust contaminated soil. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE BIOGEOCHEMISTRY OF TRACE ELEMENTS, 6., 2001, Guelph. **Proceedings…** Guelph: University of Guelph, 2001. 1 CD-Rom.

LINDSAY, W. L. Zinc in soils and plant nutrition. **Advances in Agronomy**, New York, v. 24, p. 147-186, 1972.

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. New York: John Wiley, 1979. 449 p.

LINDSAY, W. L.; NORVELL, W. A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and cooper. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 42, p. 421-428, 1978.

LUKACIK, M.; THOMAS, R. L.; ARANDA, J. V. A meta-analysis of the effects of oral zinc in the treatment of acute and persistent diarrhea. **Pediatrics**, Elk Grove Village, v. 121, n. 2, p. 326–336, 2008.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição de plantas.** São Paulo: Agronômica Ceres, 1980. 251 p.

MALAVOLTA, E. **ABC da adubação.** 5. ed. São Paulo: Editora Agronômica Ceres, 1989. 292 p.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição de plantas.** São Paulo: Ceres, 2006. 683 p.

MALAVOLTA, E.; LOPES GOROSTIAGA, O. Studies on the zinc phosphate relationships in plants. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON PLANT ANALYSIS AND FERTILIZER PROBLEMS, 7., 1974, Hanover. **Proceedings…** Hanover: German Society of plant Nutrition, 1974. p. 261-272.

MCBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils.** Oxford: Oxford University Press, 1994.

MCDONALD, G. K.; GENC, Y.; GRAHAM, R. D. A simple method to evaluate genetic variation in grain zinc concentration by correcting for differences in grain yield. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 306, p. 49-55, 2008.

MILLER, W. P.; MARTENS, D. C.; ZELAZNY, L. W. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 50, p. 598–601, 1986.

MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; MURAOKA, T.; CARMO, C. A. F. S.; MELO, W. J. Análise química de tecido vegetal. In: SILVA, F. C. (Ed.). **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes.** Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2009. cap. 2, p. 191-233.

MONTANHEIRO, M. N. S.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; PINTO, F. A. **Introdução à espectrometria gama**. Piracicaba: CENA, 1977. 37 p. (Boletim Didático, 21).

MURAOKA, T. **Solubilidade do zinco e do manganês em diversos extratores e disponibilidade desses dois micronutrientes para o feijoeiro (*Phaseolus vulgariz*, L.) cv. Carioca**. 1981. 141 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agronomia Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1981.

MURAOKA, T. Efeito de fontes de nitrogênio na absorção de fósforo pelo trigo. **Energia Nuclear e Agricultura**, Piracicaba, v. 5, n. 1, p. 31-40, 1983.

MURAOKA, T. Uso de técnicas isotópicas nos estudos da fertilidade do solo. In: OLIVEIRA, A. J.; GARRIDO, W. E.; ARAÚJO, J. D.; LOURENÇO, S. (Coord.). **Métodos de pesquisa em fertilidade do solo**. Brasília, DF: EMBRAPA, SEA, 1991. p. 255-273.

MURAOKA, T.; NEPTUNE, A. M. L.; NASCMENTO FILHO, V. F. Avaliação da disponibilidade de zinco e manganês do solo para o feijoeiro. I. Zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 7, p. 167-175, 1983a.

MURAOKA, T.; NEPTUNE, A. M. L.; NASCMENTO FILHO, V. F. Avaliação da disponibilidade de zinco e manganês do solo para o feijoeiro. II. Manganês. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 7, p. 177-182, 1983b.

NASCIMENTO FILHO, V. F.; LOBÃO, A. E. **Detecção de ^{32}P em amostras de origem animal e vegetal por efeito Cerenkov, cintilação líquida e detector GM.** Piracicaba: CENA/USP, 1977. (Boletim Científico, 48).

NOLAN, A. L.; ZHANG, H.; MCLAUGHLIN, M. J. Prediction of Zinc, Cadmium, Lead, and Copper availability to wheat in contaminated soils using chemical speciation, diffusive gradients in thin films, extraction, and isotopic dilution techniques. **Journal of Environment Quality**, Madison, v. 34, p. 496–507, 2005.

NOVAIS, R. F.; NEVES, J. C. L.; BARROS, N. F. Ensaio em ambiente controlado. In: PAIS, I.; JONES JUNIOR, J. B. **The handbook of trace elements.** Boca Raton: St. Lucie Press, 1997. 223 p.

OLIVEIRA, S. C.; MIRIAN, C. G. C.; CHAGAS, R. C. S.; FENILI, T. A. B.; HEINRICHS, R.; CABRAL, C. P.; MALAVOLTA, E. Resposta de duas cultivares de arroz e doses de zinco aplicado como oxissulfato. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 38, p. 387-396, 2003.

OLIVEIRA, M. F. G.; NOVAIS, R. F.; NEVES, J. C. L.; VASCONCELOS, C. A.; ALVES, J. C. L. Relação entre o zinco "disponível", por diferentes extratores, e as frações de zinco em amostras de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, p. 827-836, 1999.

PALMGREN, M. G.; CLEMENS, S.; WILLIAMS, L. E.; KRAMER, U.; BORG, S.; SCHJORRING, J. K.; SANDERS, D. Zinc biofortification of cereals: problems and solutions. **Trends in Plant Science**, Kidlington, v. 13, p. 464-473, 2008.

PALMGREN, M.G. Plant plasma membrane H+-ATPases: powerhouses for nutrient uptake. **Annual Review in Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, Palo Alto, v. 52, p. 817–845, 2001.

PATEL, A. B.; DHANDE, L. A.; RAWAT, M. S. Therapeutic evaluation of zinc and copper supplementation in acute diarrhea in children: double blind randomized trial. **Indian Pediatrics**, New Delhi, v. 42, n. 5, p. 433–442, 2005.

PATRICK, J. W.; OFFLER, C. E. Compartmentation of transport and transfer events in developing seeds. **Journal of Experimental Botany**, Oxford, v. 52, p. 551–564, 2001.

PONNAMPERUMA, F. N. **Behavior of minor elements in paddy soils.** Manila, Philippines: International Rice Research Institute, 1977. (IRRI Research Paper Series, 8).

RAIJ, B. V.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais.** Campinas: Instituto Agronômico, 2001.

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: Instituto Agronômico, 1997. 285 p. (Boletim Técnico, 100).

RAIJ, B. van. **Fertilidade do solo e adubação.** São Paulo: Ceres, 1991. 343p.

RASHID, A.; KAUSAR, M. A.; HUSSAIN, F.; TAHIR, M. Managing zinc deficiency in transplanted flooded rice by nursery enrichment. **Tropical Agriculture**, London, v. 77, p. 156–162, 2000.

ROSADO, J. Zinc and copper: proposed fortification levels and recommended zinc compounds. **Journal of Nutrition**, Bethesda, v. 133, p. 2585S-2989S, 2003.

SCHWERTMANN, U. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. **Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde,** Berlin, v. 105, p. 194-202, 1964.

SHANKAR, A. H.; PRASAD, A. S. Zinc and immune function: the biological basis of altered resistance to infection. **American Journal of Clinical Nutrition**, Bethesda, v. 68, p. 447-463, 1998.

SHAPIRO, S. S.; WILK, M. B. An analysis of variance test for normality (complete samples). **Biometrika**, Cambridge, v. 52, p. 591-611, 1961.

SHI, Z. Q.; di TORO, D. M.; ALLEN, H. E.; SPARKS, D. L. A WHAM based kinetics model for Zn adsorption and desorption to soils. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 42, p. 5630–5636, 2008.

SHIVAY, Y. S.; KUMAR, D.; PRASAD, R.; AHLAWAT, I. P. S. Relative yield and zinc uptake by rice from zinc sulphate and zinc oxide coatings onto urea. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, The Hague, v. 80, p. 181–188, 2008.

SHUMAN, L. M. Chemical forms of micronutrients in soils. In: MORTVEDT, J. J. (Ed.). **Micronutrients in agriculture**. Madison, WI: SSSA,1991.

SHUMAN, L. M. Fractionation method for soil microelements. **Soil Science**, New Brunswick, v. 140, p. 10-12, 1985.

SILVEIRA, M. L.; ALLEONI, L. R. F.; O'CONNOR, G. A.; CHANG, A. C. Heavy metal sequential extraction methods - a modification for tropical soils. **Chemosphere**, Oxford, v. 64, p. 1929-1938, 2006.

SINAJ, S.; DUBOIS, A.; FROSSARD, E. Soil isotopically exchangeable zinc: A comparison betwen *E* and *L* values. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 261, p. 17-28, 2004.

SOUZA, E. C. A.; FERREIRA, M. E. Zinco no solo. In: SIMPÓSIO SOBRE MICRONUTRIENTES NA AGRICULTURA, 1998, Jaboticabal. **Anais...** Jaboticabal: UNESP, 1988. p. 279-319.

SPEROTTO, R. A.; RICACHENEVSKY, F. K.; DUARTE, G. L.; BOFF, T.; LOPES, K. L.; SPERB, E. R.; GRUSAK, M. A.; FETT, J. P. Identification of upregulated genes in flag leaves during rice grain filling and characterization of OsNAC5, a new ABA-dependent transcriptionfactor. **Planta**, Berlin, v. 230, p. 985–1002, 2009.

SRIVASTAVA, S.; DUBEY, R. S. Manganese-excess induces oxidative stress, lowers the pool of antioxidants and elevates activities of key antioxidative enzymes in rice seedlings. **Plant Growth Regulation**, Dordrecht, v. 64, p. 1–16, 2011.

STOMPH, T. J.; JIANG, W.; STRUIK, P. C. Zinc biofortification of cereals: rice differs from wheat and barley. **Trends in Plant Science**, Kidlington, v. 14, p. 123–124, 2009.

SUTHERLAND, R. A. Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn released by a three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloric acid leach for soil and road deposited sediment. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 17, p. 353-365, 2002.

SUZUKI, M.; TSUKAMOTO, T.; INOUE, H.; WATANABE, S.; MATSUSHASHI, S.; TAKAHASHI, M.; NAKANISHI, H.; MORI, S.; NISHIZAWA, N. K. Deoxymugineic acid increases Zn translocation in Zn deficient rice plants. **Plant Molecular Biology**, The Hague, v. 66, p. 609–617, 2008.

SZOLNOKI, Zs.; FARSANG, A.; PRUSKAS, I. Cumulative impacts of human activities on urban gardens soils: origin and accumulation of metals. **Environmental Pollution**, London, v. 177, p. 106-115, 2013.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 51, p. 844-851, 1979.

TRANI, P. E.; PASSOS, F. A.; AZEVEDO FILHO, J. A. Alface, almeirão, chicória, escarola, rúcula e agrião d'água. In: RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M.C.; TU, Q.; SHAN, X. Q.; QIAN, J.; NI, Z. M. Trace metal redistribution during extraction of model soils by acetic acid/sodium acetate. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 66, p. 3562-3598, 1994.

URE, A. M. Single extraction schemes for soil analysis and related applications. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 178, p. 3–10, 1996.

USEPA. **Method 3051A**: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oil. Washington. 2007.

VALE, F.; ALCARDE, J. C. Extratores para avaliar a disponibilidade do zinco em fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, p. 655-662, 2002.

VILLANUEVA, F. C. A.; BOPARETTO, A. E.; FIRME, L. P.; MURAOKA, T.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; ABREU JUNIOR, C. H. Mudanças químicas e fitodisponibilidade de zinco estimada por método isotópico, em solo tratado com lodo de esgoto. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1348-1354, 2012.

VITART, V.; BAXTER, I.; DOERNER, P.; HARPER, J. F. Evidence for a role in growth and salt resistance of a plasma membrane H+-ATPase in the root epidermis. **Plant Journal**, Oxford, v. 27, p. 191–201, 2001.

VOSE, P. B. **Introduction to nuclear techniques in agronomy and plant biology.** New York: Pergamon Press, 1980. 391 p.

WANG, C. H.; WILLIS, D. L.; LOVELAND, W. D. Gamma ray spectrometry using scintillation detectors. In: WANG, C. H.; WILLIS, D. L.; LOVELAND, W. D. (Ed.). **Radiotracer methodology in the biological, environmental and physical sciences.** Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, 1975. p. 142-162.

WEI, Y.; SHOHAG, M. J. I.; YANG, X. Biofortification and bioavailability of rice grain zinc as affected by different forms of foliar zinc fertilization. **Plos One**, San Francisco, v. 7, n. 9, e 45428, 2012. DOI: 10.1371/journal.pone.0045428.

WHITE, P. J.; BROADLEY, M. R. Physiological limits to zinc biofortification of edible crops. **Frontiers in Plant Science**, Lausanne, v. 2, p. 1-11, 2011.

WHITE, P. J.; BROADLEY, M. R. Biofortification of crops with seven mineral elements often lacking in human diets - iron, zinc, copper, calcium, magnesium, selenium and iodine. **New Phytologist**, London, v. 182, p. 49–84, 2009.

WHO. The World Health Report 2002 - Reducing Risks, Promoting Healthy Life. Disponível em: http://www.who.int/whr/2002/. Acesso em: 06 dez. 2014.

WISSUMA, M.; ISMAIL, A. M.; GRAHAM, R. D. Rice grain zinc concentrations as affected by genotype, native soil-zinc availability, and zinc fertilization. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 306, p. 37-48, 2008.

WOOD, R. J. Assessment of marginal zinc status in humans. **Journal of Nutrition**, Bethesda, v. 130, p. S1350–1354, 2000.

WU, Q. T. **Environmental soil science.** Beijing: China Agricultural University Press, 2011. p. 197-211.

WU, W. H.; XIE, Z. M.; XU, J. M.; WANG, F.; SHI, J. C.; ZHOU, R. B.; JIN, Z. F. Immobilization of trace metals by phosphates in contaminated soil near lead/zinc mine tailings evaluated by sequential extraction and TCLP. **Journal of Soils and Sediments**, Landsberg, v. 13, p. 1386-1395, 2013.

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 of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 58, p. 6767–6773. 2010.

YANG, S.; ZHOU, D.; YU, H.; WEI, R.; PAN, B. Distribution and speciation of metals (Cu, Zn, Cd, and Pb) in agricultural and non-agricultural soils near a stream upriver from the Pearl River, China. **Environmental Pollution**, London, v. 177, p. 64-70, 2013.

ZAR, J. H. **Biostatistical analisys.** Englewood Cliffs, Prentice-Hall, 1984. 718 p.

ZEE, S. Y. Vascular tissue and transfer cell distribution in the rice spikelet. **Australian Journal of Biological Sciences**, Melbourne, v. 25, p. 411–414, 1972.

ZHU, J.; RASCHLE, K.; KOHLER, B. An electrogenic pump in the xylem parenchyma of barley roots. **Physiologia Plantarum**, Copenhagen, v. 129, p. 397–406, 2007.

ZIPER, C.; KOMARNENI, S.; BAKER, D. E. Specific cadmium sorption in relation to the crystal chemistry of clay minerals. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 52, p. 49-53, 1988.

APÊNDICES

Apêndice A

Imagem 1 – Parte do experimento em casa de vegetação com arroz e soja

Apêndice B

Imagem 1 – Deficiência Zn em amostra controle de arroz

Imagens 2 e 3 – Deficiência de Zn em amostras controle de soja em dois estádios

Apêndice C - Tabela 6 - Coeficientes de Correlação de Person (r) para as variáveis resposta da cultura de arroz

	tZn_{PA}	tZn_{P}	Zna_{PA}	Zna_{P}	Zna_{T}	Zn_{DTPAt1}	Zn_{Mt1}	Zn_{DTPAt2}	Zn_{Mt2}	Zn_{Troc}	Zn_{Carb}	Zn_{MO}	Zn_{Oxi}	Zn_{res}	Zn_{PST}	Zn_{SOMA}	$Znpf_{PA}$	$Znpf_{P}$	$Znpf_{total}$	Ap
tZn_{PA}	-	0,92	0,9	0,76	0,96	0,89	0,9	0,92	0,92	0,91	0,83	0,68	0,22 ns	-0,15 ns	0,02 ns	0,40 ns	0,89	0,89	0,92	0,48*
tZn_{P}		-	0,8	0,92	0,9	0,77	0,79	0,79	0,79	0,78	0,68	0,6	0,21 ns	-0,10 ns	0,19 ns	0,36 ns	0,73	0,86	0,79	0,45*
Zna_{PA}			-	0,66	0,97	0,95	0,96	0,89	0,9	0,87	0,79	0,51*	0,13 ns	0,01 ns	-0,09 ns	0,46 ns	0,9	0,76	0,89	0,43*
Zna_{P}				-	0,8	0,62	0,63	0,61	0,61	0,6	0,54	0,46*	0,19 ns	0,03 ns	0,22 ns	0,35 ns	0,58	0,8	0,66	0,30 ns
Zna_{T}					-	0,93	0,94	0,9	0,91	0,89	0,82	0,56	0,19 ns	-0,05 ns	-0,03 ns	0,45 ns	0,91	0,87	0,93	0,43 ns
Zn_{DTPAt1}						-	0,99	0,94	0,94	0,91	0,81	0,55*	0,20 ns	0,13 ns	0,05 ns	0,63 ns	0,88	0,74	0,87	0,30 ns
Zn_{Mt1}							-	0,94	0,95	0,91	0,82	0,52*	0,19 ns	0,12 ns	0,05 ns	0,58	0,9	0,78	0,89	0,38 ns
Zn_{DTPAt2}								-	0,99	0,99	0,94	0,59	0,12 ns	0,03 ns	0,13 ns	0,57	0,92	0,81	0,92	0,31 ns
Zn_{Mt2}									-	0,96	0,92	0,57	0,06 ns	0,08 ns	0,18 ns	0,57	0,9	0,8	0,89	0,34 ns
Zn_{Troc}										-	0,93	0,6	0,15 ns	-0,02 ns	0,09 ns	0,54	0,92	0,79	0,91	0,29 ns
Zn_{Carb}											-	0,53*	-0,08 ns	-0,07 ns	0,08 ns	0,44	0,87	0,8	0,87	0,33 ns
Zn_{MO}												-	0,29 ns	0,07 ns	0,20 ns	0,55	0,52*	0,57	0,55*	0,26 ns
Zn_{Oxi}													-	-0,08 ns	-0,25 ns	0,15	0,27	0,27	0,28	-0,18 ns
Zn_{res}														-	0,55 ns	0,81	-0,14	-0,2	-0,16	-0,38 ns
Zn_{PST}															-	0,57	-0,17	-0,07	-0,15	-0,24 ns
Zn_{SOMA}																-	0,40 ns	0,32 ns	0,38 ns	-0,17
$Znpf_{PA}$																	-	0,86	0,99	0,42
$Znpf_{P}$																		-	0,92	0,51*
$Znpf_{total}$																			-	0,46*
Ap																				-

Nota: r – correlações significativas a 99 % de probabilidade; valor seguido de "*" – 95 % de probabilidade e valores seguidos por "ns" – não significativos.

Apêndice D - Tabela 7 - Coeficientes de Correlação de Person (r) para as variáveis resposta da cultura de soja

	tZn_{PA}	tZn_{V}	tZn_{G}	Zna_{PA}	Zna_{V}	Zna_{G}	Zna_{total}	$ZnDTPA_{t1}$	$ZnM1_{t1}$	$ZnDTPA_{t2}$	$ZnM1_{t2}$	Zn_{Troc}	Zn_{Carb}	Zn_{MO}	Zn_{Oxi}	Zn_{res}	Zn_{PST}	Zn_{SOMA}	$Znpf_{PA}$	$Znpf_{V}$	$Znpf_{G}$	$Znpf_{total}$	Ap
tZn_{PA}	-	0,39 ns	0,63	0,95	-0,10 ns	0,41 ns	0,97	0,86	0,83	0,85	0,84	0,81	0,65	0,55*	-0,10 ns	-0,30 ns	0,54*	0,34 ns	0,8	0,63	0,45*	0,76	0,15 ns
tZn_{V}		-	-0,01 ns	0,30 ns	0,50*	0,29 ns	0,35 ns	0,38 ns	0,41 ns	0,38 ns	0,38 ns	0,28 ns	0,28 ns	0,26 ns	0,03 ns	-0,17 ns	0,26 ns	0,16 ns	0,33 ns	0,36 ns	0,48	0,38 ns	0,18 ns
tZn_{G}			-	0,66	-0,37 ns	0,45*	0,66	0,62	0,67	0,58	0,57	0,52*	0,55*	0,45	-0,05 ns	0,01 ns	0,40 ns	0,42 ns	0,67	0,56	0,34 ns	0,63	0,22 ns
Zna_{PA}				-	-0,29 ns	0,22 ns	0,99	0,78	0,74	0,76	0,74	0,75	0,58	0,41 ns	-0,07 ns	-0,21 ns	0,57	0,34 ns	0,76	0,56	0,30 ns	0,7	0,09 ns
Zna_{V}					-	0,53	-0,18 ns	0,01 ns	0,07 ns	0,07 ns	0,09 ns	0,00 ns	0,06 ns	0,11 ns	0,08 ns	0,18 ns	-0,23 ns	0,20 ns	-0,04 ns	0,20 ns	0,30 ns	0,04 ns	-0,04 ns
Zna_{G}						-	0,31 ns	0,57	0,64	0,57	0,59	0,47*	0,53*	0,59	0,09 ns	0,05 ns	-0,07 ns	0,56*	0,53*	0,61	0,65	0,59	0,19 ns
Zna_{total}							-	0,82	0,79	0,8	0,78	0,78	0,62	0,45*	-0,06 ns	-0,20 ns	0,55*	0,38 ns	0,79	0,61	0,36 ns	0,73	0,10 ns
$ZnDTPA_{t1}$								-	0,98	0,98	0,98	0,93	0,83	0,76	-0,11 ns	-0,19 ns	0,45 ns	0,62	0,93	0,74	0,56	0,9	0,20 ns
$ZnM1_{t1}$									-	0,96	0,95	0,9	0,79	0,73	-0,12 ns	-0,09 ns	0,47*	0,66	0,89	0,72	0,54*	0,86	0,15 ns
$ZnDTPA_{t2}$										-	1	0,96	0,82	0,76	-0,13 ns	-0,20 ns	0,49*	0,63	0,93	0,74	0,59	0,9	0,17 ns
$ZnM1_{t2}$											-	0,95	0,83	0,77	-0,14 ns	-0,23 ns	0,48*	0,62	0,92	0,76	0,62	0,9	0,21 ns
Zn_{Troc}												-	0,8	0,66	-0,09 ns	-0,30 ns	0,46*	0,55*	0,87	0,7	0,52*	0,84	0,17 ns
Zn_{Carb}													-	0,62	0,26 ns	-0,43 ns	0,23 ns	0,47*	0,86	0,82	0,59	0,85	0,42 ns
Zn_{MO}														-	-0,35 ns	-0,04 ns	0,20 ns	0,59*	0,78	0,76	0,75	0,82	0,38 ns
Zn_{Oxi}															-	-0,48 ns	-0,5	-0,23 ns	-0,09 ns	0,03 ns	0,01 ns	-0,07 ns	-0,05 ns
Zn_{res}																-	0,06 ns	0,62	-0,16	-0,22	-0,31 ns	-0,21 ns	-0,46 ns
Zn_{PST}																	-	0,21 ns	0,43 ns	0,23 ns	0,10 ns	0,38 ns	0,18 ns
Zn_{SOMA}																		-	0,61	0,53*	0,27 ns	0,58*	-0,20 ns
$Znpf_{PA}$																			-	0,85	0,69	0,99	0,34 ns
$Znpf_{V}$																				-	0,81	0,9	0,56
$Znpf_{G}$																					-	0,8	0,61
$Znpf_{total}$																						-	0,43
Ap																							-

Nota: r – correlações significativas a 99 % de probabilidade; valor seguido de "*" – 95 % de probabilidade e valores seguidos por "ns" – não significativos.

ANEXO

Anexo A

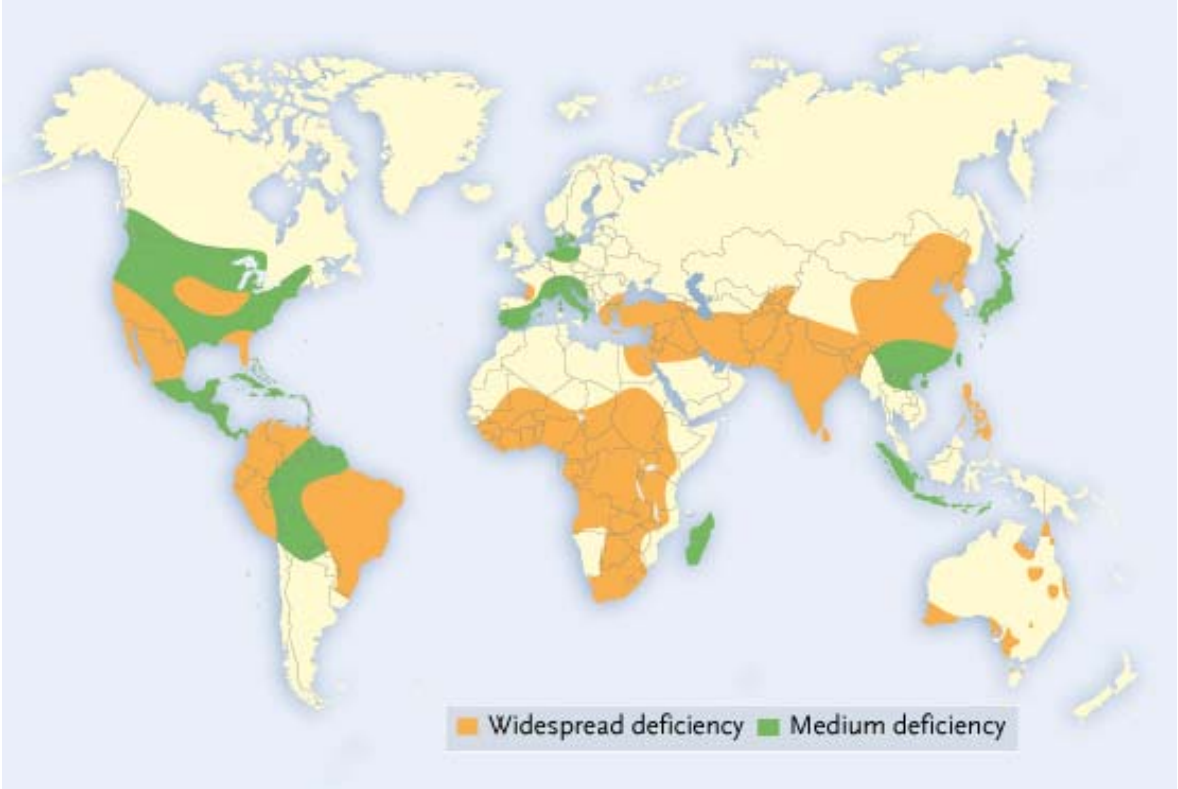


Imagem 1 – Deficiência de Zn a nível mundial

Fonte: Deficiência de zinco nas culturas no mundo: maiores áreas dos problemas reportados – Alloway (2008)

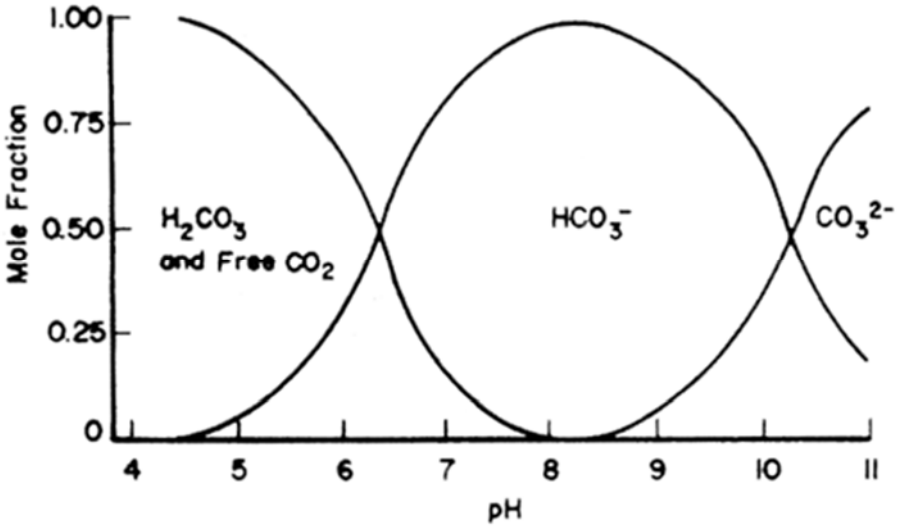


Imagem 2 – Equilíbrio químico do carbonato em função do pH do meio

Fonte: Lindsay (1979)