

# ZINCO EM SOLOS DO MUNICÍPIO DE PIRACICABA

VALTER DE ALENCAR BENEVIDES FILHO

Engenheiro-Agrônomo

ORIENTADOR: Prof. Dr. Moacyr O. C. Brasil Sobrinho

*Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Agronomia. Área de Concentração: Solos e Nutrição de Plantas.*

PIRACICABA

Estado de São Paulo - Brasil

Novembro, 1982

*In memoriam*

Professores: RENATO DE ALMEIDA BRAGA  
GILBERTO DINIZ DE OLIVEIRA

*A meus pais e irmãos,*

OFEREÇO.

*À Julia, com amor,*

DEDICO.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Moacyr de Oliveira Camponez do Brasil Sobrinho, pela sua orientação segura, apoio constante e dedicação.

À Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" por ter tornado possível a realização deste trabalho.

À Dr.<sup>a</sup> Nelly Rahme Neder pela colaboração prestada na execução das análises pelo método microbiológico.

Aos Professores Doutores Ronaldo Ivan Silveira e Toshiaki Kinjo, pelas facilidades oferecidas ao uso de laboratórios.

Ao Prof. Dr. Octavio Freire pela versão do sumário em inglês.

Ao Prof. Dr. Humberto de Campos pela execução das análises estatísticas.

À Laboratorista Cleusa Cabral, do CENA, pela ajuda na preparação das amostras.

À Bibliotecária Cloris Alessi e Sr. Luiz Carlos Veríssimo, pela ajuda prestada na organização da literatura citada.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelos recursos concedidos.

Aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

## ÍNDICE

	Página
RESUMO	
SUMMARY	
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA .....	4
2.1. O zinco nos solos .....	4
2.1.1. Formas e ocorrências .....	4
2.1.2. Distribuição do zinco no perfil do solo	7
2.2. Teores de zinco nos solos .....	10
2.2.1. Zinco total .....	10
2.2.2. Zinco solúvel em HCl 0,1 N.....	13
2.2.3. Zinco solúvel em EDTA - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .....	17
2.2.4. Zinco solúvel em ditizona a 1%.....	18
2.2.5. Testes microbiológicos.....	21
3. MATERIAL E MÉTODOS .....	26
3.1. Solos .....	26
3.2. Preparo das amostras de solo .....	27
3.3. Determinação química do zinco .....	28
3.3.1. Zinco total .....	28
3.3.1.1. Extração .....	28
3.3.1.2. Determinação .....	28

3.3.2. Zinco solúvel no HCl 0,1 N.....	29
3.3.2.1. Extração .....	29
3.3.2.2. Determinação .....	29
3.3.3. Zinco solúvel na solução de EDTA- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	29
3.3.3.1. Extração .....	29
3.3.3.2. Determinação .....	30
3.3.4. Zinco solúvel na solução de ditizona-ace	
tato de amônio .....	30
3.3.4.1. Extração .....	30
3.3.4.2. Determinação .....	30
3.4. Avaliação do zinco disponível do solo pelo m $\text{e}$ t $\text{o}$	
do microbiológico .....	31
3.4.1. Preparo do material .....	31
3.4.2. Microrganismos .....	31
3.4.3. Meio de cultura .....	31
3.4.4. Inoculação do meio de cultura .....	33
3.4.5. Coleta e peso do micélio .....	33
3.4.6. Coleção de padrões .....	33
3.4.7. Adição do solo ao meio de cultura .....	34
3.4.8. Aplicação de doses crescentes de zinco	
em amostras colhidas nos horizontes su-	
perficiais .....	34
3.5. Análise estatística .....	35

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	37
4.1. Distribuição do zinco no solo.....	37
4.1.1. Zinco total .....	37
4.1.2. Zinco solúvel em HCl 0,1 N.....	43
4.1.3. Zinco solúvel em EDTA-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	46
4.1.4. Zinco solúvel em ditizona .....	49
4.1.5. Zinco extraído pelo método microbiológico do <i>Aspergillus niger</i> .....	52
4.2. Confronto entre os extratores químicos.....	58
4.3. Correlação entre o zinco extraído pelos extra- tores químicos e o zinco total.....	62
4.4. Resposta dos solos à adição de zinco pelo tes- te microbiológico .....	64
4.4.1. Avaliação do efeito da adição de zinco pelo peso dos micélios.....	64
4.4.2. Aplicação do efeito das doses aplicadas de zinco pela produção relativa dos mi- célios .....	78
5. CONCLUSÕES .....	82
6. LITERATURA CITADA .....	85

## ZINCO EM SOLOS DO MUNICÍPIO DE PIRACICABA

Candidato: VALTER DE ALENCAR BENEVIDES FILHO

Orientador: Prof. Dr. MOACYR DE OLIVEIRA CAM-  
PONEZ DO BRASIL SOBRINHO

## RESUMO

Foram executados determinações de zinco total, solúvel em HCl 0,1 N, solúvel em EDTA-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e solúvel em ditizona, além do teste microbiológico do *Aspergillus niger*, em 8 perfis de solos de 8 séries de solos do Município de Piracicaba, Estado de São Paulo, a saber:

Para determinação do zinco total, solúvel em HCl 0,1 N, solúvel em EDTA-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e solúvel em ditizona, usou-se o método de TRIERWEILER e LINDSAY (1968) e para a ditizona o método de SHAW e DEAN (1952).

No ensaio microbiológico, usou-se doses crescentes de zinco (0,0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 8,0; e 16,0 microgramas de zinco) para horizontes superficiais. Foi feito teste para todos os horizontes dos 8 perfis de solos pelo *Aspergillus niger*, usando-se 0,25 g de solo por 50 ml das

solução nutritiva. A incubação do ensaio foi em estufa à temperatura de 28°C por um período de 7 dias.

Foram estudadas as correlações entre as soluções extratoras de zinco e o zinco total, entre as três soluções e o teste microbiológico do *Aspergillus niger* e o confronto entre os métodos químicos.

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

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

Por outro lado, as correlações mostraram que apenas a ditizona apresentou relação com o teste microbiológico do *Aspergillus niger*.

Os testes com *Aspergillus niger* revelaram-se eficientes no estudo do zinco do solo, mostrando-se capazes de separar diferenças entre horizontes do perfil, como, no final, permitir o estabelecimento de classes de zinco no solo, empregando-se a produção relativa de micélios.



Os solos foram classificados segundo o seu comportamento em relação ao teste microbiológico em:

Bem supridas de Zn - Série Luiz de Queiroz

Medianamento supridas de Zn:

Série Quebra-Dente

Série Bairrinho

Série Lageadinho

Mal supridas de Zinco:

Série Iracema

Série Monte Olimpo

Série Guanium

Série Paredão Vermelho.

## ZINC IN SOME SOILS OF PIRACICABA MUNICIPALITY

Candidate: VALTER DE ALENCAR BENEVIDES FILHO

Orientador: Prof. Dr. MOACYR DE OLIVEIRA CAM-  
PONEZ DO BRASIL SOBRINHO

## SUMMARY

This paper relates results obtained in the determination of total and soluble Zinc. The HCl, EDTA, Ditizon and *Aspergillus niger* methods were applied to soil samples from profiles representing 8 soil series of Piracicaba Municipality, State of São Paulo - Brazil.

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

The microbiological method was applied only to the samples from the upper horizons of the soil profiles.

The statistical analysis of the data showed a significant correlation between HCl soluble Zinc and total Zinc content, but only the ditizon method showed correspondence

with the microbiological method with *Aspergillus niger*.

The results obtained by the *Aspergillus niger* method permitted to classify the studied soils according the available Zinc content, as follow low: moderately and well supplied.

## 1. INTRODUÇÃO

O zinco é um micronutriente essencial à vida das plantas, cujas deficiências têm sido constatadas com frequência em várias culturas e em muitos países. No Brasil, a ocorrência de deficiências de zinco tem sido observada em diversos Estados e, particularmente, no Estado de São Paulo, em culturas de grande importância econômica, tais como, a do café, a de citros, a de arroz, a de milho e a de hortaliças.

Apesar do enorme destaque atribuído ao zinco como nutriente no nosso país, são relativamente poucos os trabalhos desenvolvidos em relação à sua presença ou ao seu comportamento em nossos solos.

BRASIL SOBRINHO (1966), JACINTHO *et alii* (1971) e VALADARES (1972), trabalhando em solos do Estado de São Pau

lo, realizaram os primeiros trabalhos a respeito da sua presença e de seu posicionamento em relação aos perfis desses solos, procurando extrair o micronutriente por diversos extratores químicos, sendo que o primeiro dos autores citados, procurou, também, comparar esses resultados com métodos biológicos e microbiológicos, visando obter parâmetros capazes de melhor explicar o comportamento do referido elemento no solo.

O fato se mostra de grande importância quando se sabe que inúmeras são as soluções extratoras propostas para a extração do zinco indicado como capaz de ser absorvido pelas plantas, necessitando o incentivo de pesquisas em torno desse assunto para que se tenha uma melhor seleção dessas soluções em relação aos solos brasileiros.

No presente trabalho, pretendeu-se dar continuidade aos estudos iniciados por aqueles autores, procurando se concentrar as pesquisas nas Séries de solos da região de Piracicaba, tendo por objetivos principais:

- 1 - Conhecer a ocorrência e distribuição do zinco nos perfis de diversas Séries de solos da região de Piracicaba, procurando-se determinar os teores de zinco total e do zinco solúvel em três soluções extratoras comumente usadas na extração do zinco do solo.

2 - Extração do zinco por processo microbiológico, cultivando-se o *Aspergillus niger* num meio de cultura sem zinco, fornecendo-se o elemento ao mesmo através do próprio solo.

3 - Estudos de correlações entre os processos químicos de extração do zinco e o zinco total do solo.

4 - Estudos de correlações entre os processos químicos de extração do zinco e a produção de micélio do *A. niger*.

5 - Reação dos solos estudados à adição de zinco em relação ao desenvolvimento do micélio do *A. niger*.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. O zinco nos solos

#### 2.1.1. Formas e ocorrências

Na literatura sobre o zinco encontra-se uma grande disparidade margeada por uma série de controvérsia quanto ao mecanismo que controla sua forma e ocorrência nos solos.

ELGABALY (1950), LEEPER (1952), STANTON e BURGER (1967), FRIED e BROESHART (1967) e TILLER (1967), concluíram que o zinco é liberado por processos de intemperismo biopedogênico e pela decomposição dos resíduos vegetais se torna associado à argila não carbonatada nos horizontes superficiais do solo. O zinco desta forma livre pode se tornar fortemente adsorvido na superfície das argilas ou nas camadas de óxido de ferro cobrindo as mesmas, ou ainda por se incorporar

em resistentes complexos organo-argila ou nas posições das estruturas octaédricas das argilas.

Segundo LINDSAY e NORVELL (1969), NORVELL e LINDSAY (1969), expressões quantitativas para descrever a solubilidade das formas nativas de ferro, manganês, cobre e zinco em solos têm sido admitidas como derivadas do equilíbrio de quelatos metálicos na solução do solo. Entretanto, nenhum mecanismo de reação governando a solubilidade deles, em solos tem sido sugerido.

Na publicação da "NATIONAL FERTILIZER SOLUTIONS ASSOCIATION (1971), observa-se que o zinco, como o manganês, é mais disponível até ao redor de pH 5,0. Na faixa extremamente ácida, o zinco é adsorvido pelos óxidos e silicatos de ferro e alumínio. Na faixa alcalina, o zinco é adsorvido no complexo de argila e também pode reagir para formar carbonatos insolúveis e complexos de hidróxidos ligeiramente solúveis. A disponibilidade do zinco não é diretamente dependente do pH como é a do manganês devido seu estado de oxidação não mudar na faixa de pH superior àquela em que as plantas normalmente crescem.

KRAUSKOPF (1972), estudando a química do zinco concluiu ser o mesmo mais simples que os outros metais de maior peso molecular, em virtude do mesmo aparecer em todos os compostos conhecidos com o número de oxidação +2 ( $Zn^{2+}$ ). O  $Zn^{+2}$



mostra número de coordenação quatro nos compostos minerais; no entanto, em alguns minerais, o número de coordenação seis ocorre com o oxigênio. Do exposto, o autor acima citado concluiu que a esfalerita (ZnS) é o mineral predominante na litosfera.

STEVENSON e ARDAKANI (1972), pesquisando reações de micronutrientes com a matéria orgânica do solo concluíram que o zinco em complexos orgânicos solúveis estava associado principalmente com aminoácidos, ácidos fúlvicos e orgânicos enquanto que nos complexos orgânicos insolúveis era derivado de ácidos húmicos.

LINDSAY (1972), afirma que a espécie de zinco predominante no solo abaixo de pH 7,7 é o  $Zn^{2+}$  e acima deste pH a espécie neutra  $Zn(OH)_2$  também predomina no solo. O íon de zinco  $Zn(OH)_4^{-2}$  é sempre menos abundante. Dessas afinidades conclui-se que é difícil de se afirmar de que forma o íon de zinco contribui para a solubilidade do zinco nos solos.

Por outro lado, LINDSAY (1973), mostrou que as espécies de zinco predominantes em solos de pH abaixo de 7,7 é o  $Zn^{2+}$  e para valores de pH altos, o hidróxido de zinco neutro,  $Zn(OH)_2$ . A grande influência do pH na solubilidade do zinco é indicada pelo fato de que a atividade do zinco nas soluções em condições de equilíbrio diminui cem vezes para cada unidade de pH aumentada.

BOLT e BRUGGENWERT (1978) afirmam que o zinco ocorre no solo como um cátion divalente e, como tal, pode ser adsorvido em complexas adsorções na argila e na matéria orgânica. A competição na adsorção provocada por outros cátions como o cálcio e o magnésio, os quais estão presentes em abundância relativa, impede a adsorção substancial do zinco de uma maneira comparável a dos outros metais pesados. Como parece ser inteiramente similar para todos os metais pesados, também o zinco pode de preferência ser adsorvido ao nível de concentração baixa.

Segundo SINHA *et alii* (1978) a solubilidade das formas nativas de cátions micronutrientes em solos é determinada pelo equilíbrio simultâneo das diversas reações competitivas, tais como suas ligações químicas de superfície aglutinantes, precipitações de suas fases sólidas e formações de quelatos na fase-solução dos cátions metálicos.

### 2.1.2. Distribuição do zinco no perfil do solo

Em podzóis e solos podzólicos do Leste do Canadá e Estados Unidos, WRIGHT *et alii* (1955) e CONNOR *et alii* (1957) encontraram maiores quantidades de zinco total em horizontes iluviais do que em horizontes eluviais. Além disso, a argila de horizontes iluviais dos podzóis continha mais zinco do que a dos horizontes eluviais; contudo o inverso foi verifi

cado em perfis de podzólico bruno acinzentado.

TILLER (1963), em Krasnozems, solos podzólicos, terras roxas e pretas da Tasmânia, encontrou alguma evidência da transferência descendente do zinco, embora o teor de zinco total não tenha se alterado com a profundidade na maioria dos perfis estudados.

ALSTON e McCONAGHY (1965), em solos da Irlanda do Norte, verificaram que o teor de zinco decrescia com a profundidade do perfil. Por outro lado, BRASIL SOBRINHO (1966), em solos do Município de Piracicaba, não encontrou correlações entre o teor de zinco disponível e distribuição ao longo do perfil.

BRADFORD (1967), afirma que a maior reserva de micronutrientes se encontra em solos pouco meteorizados. Este fato pode ser explicado levando-se em consideração o elevado conteúdo de silte e argila, além da presença de minerais primários, tais como plagioclásios, anfibólios, olivinas e micas pouco intemperizados nos horizontes não superficiais ou mais profundas.

Delecour (1968), citado por VALADARES (1972), determinou acúmulo de zinco em horizontes superficiais de solos florestais da Bélgica com acentuada influência do substrato.

to geológico no conteúdo de zinco total.

APOSTOLAKIS e DOUKA (1970), em solos da Grécia, afirmaram que a distribuição do zinco nos perfis não segue um modelo definido, havendo, portanto, uma tendência para o zinco acumular-se nos 20 cm superiores, tendo como resultante o enriquecimento biológico acompanhado da acumulação de matéria orgânica nos solos através dos anos. Entretanto, isto não é nem constante nem conclusivo já que geralmente altas quantidades de zinco tem sido extraídas de camadas mais profundas nos perfis examinados.

DANKERT e DREW (1970), sugeriram que as argilas não carbonatadas dos horizontes de superfície tornam-se mobilizadas e algumas partículas de argila enriquecidas com zinco se movem imediatamente para horizontes B. Este estágio de desenvolvimento do solo é representado pela distribuição do zinco com a profundidade do perfil em solos de textura fina.

Na região cacauzeira do Estado da Bahia, SANTANA (1971), encontrou teores de zinco compreendidos entre 14 e 83 ppm e o teor médio de 36 ppm em oito perfis. Os teores médios de zinco encontrados nos horizontes A, B e C foram, respectivamente, 40, 30 e 34 ppm.

VALADARES (1972), em solos do Estado de São Paulo, encontrou um decréscimo do teor de zinco solúvel tanto

em HCl 0,1 N como em Na<sub>2</sub>-EDTA a 1% com a profundidade do perfil, atribuindo este fato ao decréscimo do teor de matéria orgânica.

SANTANA e IGUE (1972), em solos da região cacaueira da Bahia observaram que a maior concentração de zinco disponível ocorria nos horizontes superiores, diminuindo com a profundidade do perfil, tendo como consequência uma associação com a matéria orgânica, cujo conteúdo também diminuía com a profundidade.

## 2.2. Teores de zinco nos solos

### 2.2.1. Zinco total

VINOGRADOV (1959), estudando solos da União Soviética concluiu que o conteúdo de zinco total dos solos estava primordialmente ligado ao material de origem, teor de matéria orgânica, textura e pH. Verificou também que os teores de zinco dos horizontes ricos em matéria orgânica eram mais altos que os demais, existindo porém, um decréscimo do teor de zinco total com a profundidade.

Na Austrália, OERTEL (1961), em solos derivados de basalto determinou teores de zinco total compreendidos entre 22 e 115 ppm, concluindo que o zinco contido em solos derivados do basalto era superior ao do material de origem.

STANCHEV *et alii* (1961), em solos da Bulgária, mostraram teores de zinco total na faixa de 32 a 106 ppm, sendo que os horizontes superficiais apresentavam maior acúmulo de que os inferiores.

Na Tchecoslováquia, BENES (1963), encontrou boa correlação entre os teores de zinco dos solos e os das rochas que lhes deram origem, concluindo que esses solos apresentavam teores inferiores ao do material de origem.

VIETS e BOAWN (1965), afirmaram que o teor de zinco total é de suma importância para indicar reservas de zinco nos solos e possíveis áreas de deficiência ou toxidez. Em solos normais, o teor de zinco total oscila entre 10 e 300 ppm. Geralmente, dados relativos ao teor de zinco total em solos são relativamente baixos, indicando claramente a ocorrência de deficiências e mesmo a necessidade de suprimento do elemento.

HERVIEU e NALOVIC (1965), em solos derivados de rochas básicas de Madagascar, encontraram teores de zinco total na faixa de 20 a 358 ppm, não encontrando correlação significativa entre os teores de zinco e de matéria orgânica.

BRASIL SOBRINHO (1966), pesquisando diversas séries de solos do Município de Piracicaba, encontrou variações

acentuadas nos teores totais de zinco, variando de 10 a 300 ppm de zinco.

KANEHIRO e SHERMAN (1967), pesquisando 97 amostras de 19 perfis de séries de solos do Hawaii encontraram teores de zinco total da ordem de 51 a 288 ppm com uma média de 131 ppm. Como a média do teor de zinco total para todos os horizontes foi de 131 ppm e para o horizonte superficial dos 19 solos a média foi de 141 ppm. Esta pequena diferença faz acreditar que o zinco total não é acumulado na superfície dos horizontes dos perfis.

SIX (1970), em horizontes superficiais de solos da Hungria, encontrou teores de zinco total compreendido entre 54 e 130 ppm, encontrando também boa correlação com o conteúdo de matéria orgânica.

Estudos realizados por VALADARES (1972), em solos do Estado de São Paulo, indicam que os teores de zinco total dos solos estão associados aos teores do material de origem, mostrando que os solos derivados de rochas básicas apresentam o teor médio de 186 ppm, os mais ricos em zinco e os provenientes de sedimentos arenosos com o teor médio de 9 ppm, os mais pobres.

HATIM e SEDBERRY Jr. (1976), em solos do Esta-

do de Louisiana, Estados Unidos, concluíram que a concentração de zinco total parece variar mais com os constituintes de argila dos solos e a soma dos elementos no material de origem do que com solo profundo. A maioria dos solos tinha os maiores teores de zinco total nos horizontes de superfície. O limite em zinco total para todos os solos e horizontes foi de 7 para 150 ppm.

Segundo AUBERT e PINTA (1977), a concentração de zinco total dos solos varia amplamente de limites baixos a mais altos, e de traços para 900 ppm. Sendo a concentração média de 50 a 100 ppm, as variações são devidas principalmente às concentrações nas rochas das quais os solos foram derivados. A influência dessas rochas é maior quando comparada com os processos pedogenéticos.

#### 2.2.2. Zinco solúvel em HCl 0,1 N

WEAR e SOMMER (1947), em solos do Estado do Aláabama, nos Estados Unidos, extraíram o zinco disponível dos solos por meio do HCl 0,1 N, encontrando boa correlação entre o zinco extraído desta forma e as deficiências de zinco de certo número de solos.

TUCKER e KURTZ (1955), NELSON e MELSTED (1955) e BOAWN *et alii* (1957), indicaram que o HCl 0,1 N é o extrator mais adequado para a determinação do zinco disponível.



NAIR e MEHTA (1959), em solos de Gujarat e Saurashtra, no Oeste da Índia, afirmaram que o teor de zinco solúvel em HCl 0,1 N variou de 0,50 a 6,05 ppm com uma média de 3,06 ppm. Encontraram uma correlação positiva significativa entre os teores de matéria orgânica e zinco solúvel em ácido e uma correlação negativa significativa entre pH e zinco solúvel em ácido. Correlação não significativa foi encontrada entre zinco solúvel em ácido e  $\text{CaCO}_3$  nas frações mais finas dos solos.

ARZOLLA *et alii* (1962) em solos do Estado de São Paulo, determinaram teores de zinco solúvel em HCl 0,1 N compreendidos entre 2,3 e 3,4 ppm.

Jouis e Lecacheux (1964), citados por VALADARES (1972), em solos da região da Normandia, na França, determinaram teores de zinco solúvel em HCl 0,1 N na faixa de 1,9 e 10 ppm.

Martens e Chesters (1967), citados por JACINTHO *et alii* (1971), comparando testes para avaliar a disponibilidade do zinco em solos concluíram que a absorção do zinco pelas plantas poderia ser estabelecida de uma forma mais adequada através de uma equação de regressão múltipla na qual deveria aparecer uma série de variáveis independentes, além do teor de zinco extraído pelo HCl 0,1 N.

Estudos de BROWN *et alii* (1970) indicam que diversos métodos analíticos têm sido usados para diagnose de deficiência de zinco nos solos. Eles usaram o HCl 0,1 N e amônio acetato difeniltiocarbazona (Ditizona). Usaram também o Na<sub>2</sub>EDTA, mas dados menos correlativos foram avaliados por este do que pelos dois outros métodos.

JACINTHO *et alii* (1971), em solos do Município de Piracicaba, Estado de São Paulo, determinaram teores de zinco solúvel em HCl 0,1 N compreendidos entre 1,7 e 5,5 ppm.

Outros autores como SANTANA (1971), em solos da Bahia, determinou teores compreendidos entre traços e 44,8 ppm. VALADARES (1972), em solos do Estado de São Paulo, afirma que os teores são inferiores a 9,5 ppm, sendo que estes teores decresciam até o último subhorizonte, tendo como consequência um decréscimo parcial de matéria orgânica.

ALLEY *et alii* (1972), concluíram que o zinco extraído do solo por ácido, foi geralmente o menos indicado para medir a viabilidade em solos neutros e alcalinos.

COFFMAN e MILLER (1973) e EVANS *et alii* (1974), trabalhando com solos do Hawaii concluíram que a extração do zinco disponível pelo HCl 0,1 N era um método satisfatório para determinação do zinco em solos ácidos.

JUANG e KAO (1973), selecionaram nove extratores químicos para observar a condição do zinco em 16 solos de cana-de-açúcar representativos de Taiwan. O extrator HCl 0,1 N foi considerado o melhor para indicar o zinco do solo para o desenvolvimento de cana-de-açúcar com experimentos em vasos. Num dos solos com menos do que 5 ppm de zinco extraível a HCl houve aumento de 25% ou mais no peso da matéria seca produzida.

SAEED e FOX (1974), usaram duas soluções de HCl 0,1 N e DPTA 0,005 M para extrair o zinco nos solos do Hawaii, concluindo que o extrator DPTA extraía menor quantidade de zinco do que o HCl 0,1 N. Afirmaram que a extração repetida de zinco do solo com HCl 0,1 N significava um método seguro para avaliar o estado do zinco em solos ácidos e intemperizados.

De acordo com SEDBERRY Jr. *et alii* (1979), a quantidade de zinco extraída de 25 amostras de solo seco ao ar foi maior do que a extraída de solos úmidos por seis semanas. A ordem da quantidade de zinco extraída de amostras de solo seco ao ar foi: HCl 0,1 > EDTA + NH<sub>4</sub>OAc 1 N > EDTA-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> > NH<sub>4</sub>OAc 1 N, pH 4,8 > DPTA-TEA, pH 7,3. Enquanto que a ordem da quantidade de zinco extraída de solos úmidos com quatro soluções extratoras foi: HCl 0,1 N > NH<sub>4</sub>OAc 1 N, pH 4,8 > EDTA-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> > DPTA-TEA, pH 7,3. Do exposto, observa-se que o HCl 0,1 N sobrepujou todos os extratores testados. Os autores

acima citados, afirmaram que o umedecimento com água destilada resultou num aumento do pH de todas as amostras analisadas.

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

NAVROT e GALL (1971), estudaram a influência da disponibilidade do zinco em seis solos Rendzinas de Israel, concluindo que as quantidades de zinco extraídas pelo EDTA- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  foram maiores nos solos com um conteúdo menor de zinco total. Os valores de zinco extraível calculados na base de solos menos  $\text{CaCO}_3$  foram mais elevados em solos com atapulgita do que em solos com montmorilonita como mineral predominante. Do exposto, conclui-se que o zinco é mais fortemente ligado pela montmorilonita. Os autores acima citados confirmaram por experimento em casa de vegetação, na qual o zinco total adsorvido depois da fertilização com zinco foi maior nas Rendzinas montmoriloníticas.

KLEMM e BERGMANN (1971), na Alemanha encontraram valores de zinco extraído com EDTA- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  da ordem de 1,6 a 25,3 ppm, respectivamente, com uma média de 5,2 ppm.

COFFMAN e MILLER (1973), em diversos solos de Maryland, Estados Unidos, encontraram valores de zinco solúvel em EDTA- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  de 0,1 a 2,1 ppm, respectivamente, com uma média de 0,9 ppm para todos os solos.

De acordo com VIETS Jr. e LINDSAY (1973), o método EDTA-amônio carbonato para estimar o zinco do solo desenvolvido por TRIERWEILER e LINDSAY (1969) supera o processo de extração pelo HCl 0,1 N e é muito mais conveniente para se usar do que o processo de extração da Ditizona. O processo EDTA -  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  é particularmente aplicado para solos calcários e é designado para equilibrar com o  $\text{CaCO}_3$  e não se dissolve.

BEZDICEK *et alii* (1973), em solos de Minnesota, Estados Unidos, obtiveram um coeficiente de correlação significativo extraíndo o zinco com o EDTA- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Afirmaram que este extrator removia uma porção significativa do zinco do solo não removido por outros extratores.

EYSINGA *et alii* (1978), em 102 amostras coletadas de horizontes superficiais de solos da Holanda, encontraram, usando vários extratores, inclusive teores de zinco solúvel em EDTA- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  na faixa de 32 a 328 ppm com uma média de 94,7 ppm.

#### 2.2.4. Zinco solúvel em ditizona a 1%

SHAW e DEAN (1952), propuseram um processo de extração do zinco do solo pela ditizona o qual combina certas vantagens por ser o mais direto processo até agora. Um agente complexo, tal como a ditizona teria capacidade de remover

o zinco do solo, não decompondo de modo extensivo as partículas do solo conforme a força do extrator ácido. Entretanto, o uso da ditizona como um reagente analítico depende em sua habilidade para formar sais complexos. Estes sais, que são geralmente solúveis nos solventes orgânicos usados, dão lugar a soluções coloridas que são convenientes para avaliações colorimétricas.

O método de extração do zinco pela ditizona oferece relativa precisão e tem sido usado sucessivamente em numerosos laboratórios. Embora a maior objeção desse procedimento seja o tempo e cuidado necessitado para a separação das duas faces e subseqüentes determinações, sendo o método oficial da ASSOC. OFFIC. AGRIC. CHEMISTS, conforme HORWITZ (1960).

O método da ditizona proposto por SHAW e DEAN (1952) e usado por BROWN e KRANTZ (1961) mostrou um alto grau de correlação entre o zinco extraível e a absorção de zinco por plantas, usando uma grande variedades de solos, de diferentes regiões onde ocorre a deficiência de zinco.

BROWN e KRANTZ (1961), BROWN *et alii* (1962), utilizaram o método de extração do zinco dos solos pela ditizona e concluíram ser este método útil para diagnosticar deficiências de zinco nos solos, proporcionando uma excelente base para comparar outros métodos de análises.

MARTENS *et alii* (1964), em solos de Wisconsin, Estados Unidos, determinaram teores de zinco solúvel em ditizona compreendidos entre 0,7 e 10,7 ppm com uma média de 2,7 ppm obtendo boa correlação entre o zinco disponível pelas plantas e outras variáveis do solo.

TRIERWEILER e LINDSAY (1969), concluíram que um nível crítico de 0,95 ppm de zinco separou os solos deficientes dos não deficientes. Embora menos zinco foi extraído pela ditizona do que pelo EDTA, uma separação semelhante dos solos foi obtida pelos dois métodos.

APOSTOLAKIS e DOUKA (1970), em vários perfis de solos da Grécia, encontraram teores de zinco solúvel em ditizona da ordem de 0,23 e 3,25 ppm, respectivamente.

TIWARI e PATHAK (1976), em diversos solos de Uttar Pradesh, na Índia, encontraram valores de zinco solúvel em ditizona entre 0,25 e 1,00 ppm com uma média de 0,59 ppm para todos os solos durante o ano de 1971 a 1972. Posteriormente para os mesmos solos nos anos de 1972 a 1973 encontraram valores de 0,20 a 2,25 ppm, respectivamente, com uma média de 0,85 ppm.

BRASIL SOBRINHO *et alii* (1979), em várias séries de solos do Município de Piracicaba encontraram valores

de zinco solúvel em ditizona na faixa de 0,20 a 2,50 ppm de zinco. As séries estudadas e os valores encontrados foram os seguintes:

Ribeirão Claro	-	0,54 a 0,60 ppm
Tanquinho	-	0,52 a 1,52 ppm
Cruz Alta	-	0,32 a 0,80 ppm
Sertãozinho	-	0,20 a 0,80 ppm
Luiz de Queiroz	-	0,24 a 2,50 ppm
Serrote	-	0,20 a 1,36 ppm
Pau D'Alho	-	1,36 a 2,48 ppm
Ibitiruna	-	0,40 a 1,36 ppm
Godinhos	-	0,48 a 1,20 ppm
Ártemis	-	0,72 a 1,36 ppm
Bairrinho	-	0,24 a 0,36 ppm
Monte Olimpo	-	0,48 a 0,60 ppm
Paredão Vermelho	-	0,24 a 0,60 ppm
Anhumas	-	0,32 a 1,20 ppm
Iracema	-	0,48 a 0,80 ppm
Guamium	-	0,24 a 1,08 ppm

#### 2.2.5. Testes microbiológicos

Durante várias décadas tem-se feito consideráveis pesquisas com o objetivo de se estabelecer um processo capaz de detectar deficiências de zinco em solos por métodos



microbiológicos. STEINBERG (1935), mostrou que o *Aspergillus niger* é sensível à deficiência de certos elementos traços.

STEINBERG (1935) e VANDECAVEËE (1948) revisaram a função do processo do *Aspergillus niger*, concluíram que o mesmo é sensível à deficiência de certos elementos. Afirmaram que o método tem tido interesse especial, sendo os resultados obtidos relacionados com respostas a culturas e comparados com os métodos químicos.

NICHOLAS (1950), na Inglaterra, afirmou que o método de determinação do zinco e outros elementos como o cobre e o magnésio disponíveis pelo *Aspergillus niger* era um indicador muito sensível para pequenas quantidades de zinco em solos ingleses. Em outras palavras, a quantidade de magnésio e cobre dos solos extraídos pelo método do *Aspergillus niger* eram maiores do que as obtidas por métodos químicos.

TUCKER *et alii* (1953), em vários tipos de solos de Illinois, Estados Unidos, determinaram teores de zinco pelo *Aspergillus niger* na faixa de 0,60 a 2,15 ppm com uma média de 6,72 ppm para todos os solos. Afirmaram que os testes mostraram uma afinidade positiva entre o bio-ensaio de zinco no solo e resposta à planta

Swaby e Passey (1953), citados por BRASIL SO-

BRINHO (1966) usaram o *Aspergillus niger* como organismo de teste para avaliar a disponibilidade do zinco e outros elementos menores em minerais e rochas, o zinco se apresentou como o de menor teor. Do exposto, concebe-se que os solos pouco respondem ao crescimento do fungo ou pelo menos aproxima-se a um nível crítico.

TUCKER e KURTZ (1955), em vários solos de Illinois, Estados Unidos, determinaram teores de zinco disponível pelo *Aspergillus niger* entre 5,2 e 21,7 ppm com uma média de 21,0 ppm, encontrando correlação significativa entre os teores de zinco total e zinco disponível pelo *Aspergillus niger*.

No Estado de Wisconsin, Estados Unidos, MARTENS *et alii* (1966), encontraram teores de zinco disponível pelo *Aspergillus niger* na faixa de 3,0 a 43,2 ppm com uma média de 20,2 ppm, obtendo boa correlação entre a absorção de zinco por plantas de milho e o micélio do *Aspergillus niger*. Os dados de correlação simples, parcial e múltipla indicaram que o fungo extraía uma porção fixa do zinco total do solo, consequentemente, a extração do zinco pelo *Aspergillus niger* foi aproximadamente igual na absorção de zinco pelas plantas.

No Brasil, BRASIL SOBRINHO (1966), foi o primeiro a pesquisar deficiências de zinco pelo método proposto por WALLACE (1961) usando o *Aspergillus niger* como indicador.

Os dados obtidos mostraram uma resposta de cada uma das séries representadas pelo horizonte Ap à aplicação de doses diferentes de zinco que foram de zero até 16 µg de zinco por 0,25 g de solo. A dose zero representou a contribuição do zinco existente no próprio solo. Encontrou diferenças mínimas significativas aos níveis de 1 a 5% pelo teste de Tukey, para cada uma das séries e diferenças de comportamento entre as mesmas.

BRASIL SOBRINHO *et alii* (1980), pesquisando o zinco pelo método do *Aspergillus niger* em várias séries de solos do Município de Piracicaba, SP., concluíram que:

a - Todos os horizontes dos perfís das séries Luiz de Queiroz e Pau D'Alho apresentaram teores elevados de zinco disponível.

b - As séries Cruz Alta, Ribeirão Claro, Iracema, Paredão Vermelho e Guamium apresentaram valores muito baixos, menos de 5 microgramas por grama de solo.

c - As demais séries apresentam valores intermediários de 5 a 10 microgramas por grama de solo.

d - Em todos os perfís, exceto nas séries Luiz de Queiroz e Pau D'Alho, há uma tendência de apresentarem maiores quantidades de zinco disponível nos horizontes superficiais.

e - Exceto os solos da série Luiz de Queiroz e

Pau D'Alho, todos os demais apresentaram resposta positiva aplicação de zinco.

f - Correlações entre zinco disponível e micélio produzido conforme a equação:  $Y = 36,33X + 181,88$ , sendo Y o zinco disponível em microgramas e X o peso do micélio seco em miligramas.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. Solos

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

A maioria das séries foi estudada para zinco (BRASIL SOBRINHO, 1966) usando como solução extratora o soluto ditizona-acetato de amônio. As mesmas séries utilizadas pelo autor, acrescidas de três outras do trabalho de RANZANI *et alii* (1966) constituem o material usado no presente trabalho. As propriedades físicas e químicas dos solos, bem como as características morfológicas dos perfis das séries foram descritas por RANZANI

*et alii* (1965).

As características químicas e físicas das amostras estudadas se encontram nas Tabelas 1 e 2. Para a execução das análises químicas empregou-se os métodos descritos por VETTORI (1969) e por MELLO *et alii* (1965). As análises granulométricas foram feitas segundo KEMPER *et alii* (1965). O fósforo foi determinado no extrato de  $H_2SO_4$  0,05 N.

As séries estudadas neste trabalho são em número de ordem as seguintes:

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

### 3.2. Preparo das amostras de solo

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

Amostra	nº	Série de Solo	Horizonte (CM)	pH	Carbônio		Matéria Orgânica % em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05N	K <sup>+</sup> trocaível	Ca <sup>++</sup> trocaível	Mg trocaível	Al <sup>3+</sup> trocaível	H <sup>+</sup> trocaível
					Orgânico %	Orgânica %						
1	1	Iracema	Ap (0-20)	5,3	2,16	3,72	0,03	0,12	4,40	1,20	0,24	7,68
2	2	Iracema	B21 (20-50)	5,5	1,02	1,76	0,02	0,02	3,20	0,80	0,16	5,20
3	3	Iracema	B22 (50-70)	5,6	1,08	1,86	0,02	0,01	2,64	0,56	0,24	5,92
4	4	Iracema	B23 (70-90)	5,2	0,93	1,60	0,01	0,01	1,36	0,32	0,56	6,64
5	5	Bairrinho	Ap (0-25)	5,6	0,96	1,65	0,03	0,15	7,20	1,44	0,12	3,68
6	6	Bairrinho	A3 (25-55)	6,1	0,90	1,55	0,01	0,11	8,00	1,68	0,16	2,96
7	7	Bairrinho	B21t (55,85)	6,2	0,66	1,14	0,03	0,10	12,00	2,88	0,12	3,36
8	8	Bairrinho	B22t (85-110)	6,2	0,45	0,78	0,03	0,11	11,40	2,96	0,08	3,28
9	9	Bairrinho	B3 (110-140)	6,3	0,30	0,52	0,03	0,10	9,76	2,80	0,12	2,72
10	10	Paredão Vermelho	A11 (0-20)	6,1	0,21	0,36	0,02	0,02	0,13	0,05	0,32	2,00
11	11	Paredão Vermelho	A12 (20-50)	5,9	0,24	0,41	0,02	0,01	0,32	0,08	0,24	2,00
12	12	Paredão Vermelho	C1 (50-100)	5,9	0,18	0,31	0,03	0,01	0,16	0,16	0,24	2,00
13	13	Paredão Vermelho	C2 (100-150)	5,8	0,06	0,10	0,03	0,01	0,16	0,08	0,20	1,68
14	14	Quebra-Dente	Ap (0-20)	5,5	0,18	0,26	0,04	0,04	0,31	0,20	0,24	2,08
15	15	Quebra-Dente	A2 (20-65)	5,5	0,5	0,26	0,01	0,02	0,16	0,08	0,16	1,28
16	16	Quebra-Dente	B1 (65-85)	4,9	0,03	0,05	0,01	0,03	1,12	0,32	1,68	3,76
17	17	Quebra-Dente	B21t (85-105)	4,9	0,15	0,26	0,01	0,03	0,64	0,16	2,00	4,00
18	18	Quebra-Dente	B22t (105-125)	4,7	0,06	0,10	0,01	0,03	0,32	0,24	2,24	3,92
19	19	Quebra-Dente	B3 (125-165)	4,7	0,06	0,10	0,01	0,04	0,24	0,16	2,32	3,92
20	20	Luiz de Queiroz	A2 (0-20)	5,4	1,44	2,48	0,04	0,15	4,48	1,44	0,12	3,92
21	21	Luiz de Queiroz	B1 (20-40)	5,6	0,99	1,71	0,02	0,07	4,08	1,44	0,08	3,44
22	22	Luiz de Queiroz	B22t (40-60)	5,7	0,84	1,45	0,02	0,04	3,12	1,12	0,08	3,28
23	23	Luiz de Queiroz	B23t (60-120)	5,8	0,45	0,77	0,03	0,04	2,96	0,88	0,08	2,80
24	24	Monte Olimpo	Ap (0-25)	5,7	0,87	1,50	0,05	0,11	2,72	0,96	0,16	3,76
25	25	Monte Olimpo	A3/B1 (25-45)	5,1	0,33	0,57	0,02	0,04	1,44	0,64	0,72	3,76
26	26	Monte Olimpo	B21g (45-65)	4,8	0,33	0,57	0,01	0,02	1,60	0,32	1,84	5,12
27	27	Monte Olimpo	B22g (65-105)	4,6	0,24	0,41	0,01	0,02	0,64	0,32	2,64	10,00
28	28	Guamium	Ap (0-20)	4,6	1,86	3,20	0,01	0,10	0,28	0,35	2,56	5,28
29	29	Guamium	B21 (20-40)	4,3	1,32	2,27	0,01	0,04	0,08	0,16	2,24	7,28
30	30	Guamium	B22 (40-60)	4,5	0,84	1,45	0,01	0,02	0,05	0,05	1,40	5,76
31	31	Guamium	B23 (60-80)	4,6	0,84	1,45	0,01	0,02	0,05	0,16	1,12	6,00
32	32	Lageadinho	A1 (0-25)	5,1	1,14	1,96	0,05	0,17	3,20	1,28	0,56	4,88

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

HORIZONTES		ANÁLISE MECÂNICA (mm) (%), PIPETA, CALÇON										
ESQUELETO (mm)		Areia grossa (1-0,5)		Areia média (0,5-0,25)		Areia fina (0,25-0,10)		Areia muito fina (0,10 - 0,05)		Limo (0,05-0,002)		Argila < 0,002
IDENTIFICAÇÃO	ESPESSURA (cm)	2-20	Areia muito grossa (2-1)	Areia grossa (1-0,5)	Areia média (0,5-0,25)	Areia fina (0,25-0,10)	Areia muito fina (0,10 - 0,05)	Limo (0,05-0,002)	Argila < 0,002			
<b>BATIRINHO</b>												
1	0-25	27,6	0,4	1,3	5,0	13,9	7,0	43,8	28,6			
2	25-55	25,6	0,6	1,2	4,4	12,5	6,9	41,3	33,1			
3	55-85	16,2	0,3	0,5	2,7	8,3	4,4	22,0	61,8			
4	85-110	15,6	0,3	0,6	2,7	7,7	4,3	23,6	60,8			
5	110-140	14,1	0,3	0,6	2,4	6,8	4,0	27,5	58,4			
<b>IRACEMA</b>												
6	0-20	21,3	0,2	1,2	3,9	9,9	6,1	34,9	43,8			
7	20-50	16,9	-	0,6	2,8	8,1	5,3	25,5	57,6			
8	50-70	19,7	0,1	0,5	2,9	10,1	6,2	20,1	60,2			
9	70-90	21,6	0,1	0,7	3,5	11,0	6,3	24,3	54,1			
<b>MONTE OLIMPO</b>												
10	0-25	42,2	0,5	2,0	9,2	20,7	9,8	29,6	28,2			
11	25-45	36,9	0,2	1,3	7,5	18,9	9,0	23,7	39,4			
12	45-65	24,5	0,1	0,9	4,4	12,3	6,8	17,4	58,1			
13	65-105	32,0	0,2	1,2	6,2	16,3	8,1	17,2	50,8			
<b>LUIZ DE QUEIROZ</b>												
14	0-20	36,6	0,1	1,1	6,6	21,0	7,8	27,1	36,3			
15	20-40	32,7	0,2	0,9	6,2	17,7	7,7	24,1	43,2			
16	40-60	25,9	0,1	0,9	4,6	13,8	6,5	20,2	53,9			
17	60-120	25,8	0,2	0,9	4,4	13,0	6,5	17,0	57,2			
<b>GUANIUM</b>												
18	0-20	16,9	0,1	0,6	4,3	7,9	4,0	18,3	64,8			
19	20-40	14,7	0,1	0,5	2,9	6,9	4,3	13,9	71,4			
20	40-60	13,9	0,1	0,6	2,7	6,3	4,2	14,7	71,4			
21	60-80	13,9	0,1	0,5	2,6	6,7	4,0	14,8	71,3			
<b>PAREDAO VERMELHO</b>												
22	0-20	94,8	0,2	2,3	58,0	29,4	4,9	3,4	1,8			
23	20-50	93,7	0,2	2,8	71,9	16,5	2,3	4,5	1,8			
24	50-100	13,8	0,1	0,4	2,4	6,2	4,7	17,9	18,3			
25	100-150	70,4	-	0,5	15,5	45,1	9,3	12,9	16,7			
<b>QUEBRA-DENTE</b>												
26	0-20	83,2	-	0,5	14,8	55,1	12,8	16,2	0,6			
27	20-65	83,5	0,1	0,8	16,6	54,5	11,5	14,9	1,6			
28	65-85	92,0	0,3	2,5	33,9	47,8	7,5	3,2	4,8			
29	85-105	33,3	0,9	3,6	7,0	16,0	5,8	45,9	20,8			
30	105-125	69,2	0,1	0,5	14,0	45,9	8,7	14,3	16,5			
31	125-165	67,4	0,1	0,5	11,0	45,3	10,5	14,3	18,3			
<b>LAGEADINHO</b>												
32	0-25	67,7	0,1	0,5	12,5	44,7	9,9	14,6	17,7			

Tabela 2 - Análises granulométricas das Séries de Solos



### 3.3. Determinação química do zinco

#### 3.3.1. Zinco total

##### 3.3.1.1. Extração

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

No processo, 2 gramas de terra foram atacadas por uma mistura de 10 ml de  $\text{HNO}_3$ , 5 ml de  $\text{HClO}_4$ , 3 gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 10 ml de HF num beaker de Teflon. A digestão da mistura foi feita até o resíduo se tornar amarelo claro. Após resfriamento da amostra mineralizada, 10 ml de HCl 1:1 foram usados para lavar o beaker e dissolver os sais. Depois de uma hora de repouso, a amostra digerida foi passada para um frasco volumétrico de 100 ml, onde se juntou água desionizada até completar o volume.

##### 3.3.1.2. Determinação

O zinco foi determinado pelo método baseado na espectrofotometria de absorção atômica, através do espectrofotômetro de absorção atômica PERKIN ELMER, modelo 303, no comprimento de onda (mm) 213.9.

### 3.3.2. Zinco solúvel no HCl 0,1 N

#### 3.3.2.1. Extração

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

#### 3.3.2.2. Determinação

Usou-se o mesmo processo descrito no item 3.3.1.2.

### 3.3.3. Zinco solúvel na solução de EDTA-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

#### 3.3.3.1. Extração

O zinco solúvel em EDTA-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1 M foi determinado pelo processo de TRIERWEILER e LINDSAY (1969). O método consiste no ataque de 10 gramas de terra por uma solução extratora preparada de EDTA 0,01 M (ácido etileno diamino tetracético - (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1 M a pH 8,6). No processo, usou-se 10 gramas de uma mistura de 20 ml dessa solução. Os padrões de zinco continham as mesmas concentrações de EDTA-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como solução extratora. O EDTA-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> é um sal volátil

à exposição prolongada tanto do sal como da solução no meio ambiente.

#### 3.3.3.2. Determinação

O mesmo processo descrito no item 3.3.1.2.

#### 3.3.4. Zinco solúvel na solução de ditizona-acetato de amônio

##### 3.3.4.1. Extração

O zinco solúvel na solução de ditizona-acetato de amônio foi determinado pelo processo semelhante ao usado por SHAW e DEAN (1952) com um período de agitação de duas horas, como o usado por BROWN e KRANTZ (1961). Neste processo usou-se duas gramas e meia de terra, que foram agitadas por duas horas, com uma mistura de 25 ml de tetracloreto de carbono contendo 0,01% de ditizona e 25 ml de acetato de amônio 1 M a pH 7,0. A fase aquosa foi, em seguida, retirada por sucção e descartada. Uma alíquota de 25 ml da fase orgânica, contendo zinco, foi agitada com 5 ml de HCl 0,1 N a fim de transferir o zinco para a fase aquosa. Os padrões foram preparados e extraídos da mesma maneira.

##### 3.3.4.2. Determinação

O mesmo processo descrito no item 3.3.1.2.

### 3.4. Avaliação do zinco disponível do solo pelo método microbiológico

O zinco disponível do solo foi avaliado pelo método microbiológico do *Aspergillus niger*, proposto por WALLACE (1961) e usado por BRASIL SOBRINHO (1966) com ligeiras modificações, face às condições de trabalho.

#### 3.4.1. Preparo do material

As amostras foram secas em estufa a 110°C, pesadas e postas em Erlenmeyer de 250 ml. Todo o material usado foi lavado segundo o método desenvolvido por SARRUGE (1975), isto é, em sequência, com detergente, com água desmineralizada, com HCl 1:4, com água desmineralizada, com EDTA a 10% e pH ajusta a 7,0 com NaOH 1M, com água desmineralizada e, finalmente, deixados para secar.

#### 3.4.2. Microorganismos

Foi escolhida a linhagem nº 9 do fungo *Aspergillus niger* L., pertence à micoteca do Instituto Zimotécnico, da E.S.A. "Luiz de Queiroz" - USP, Piracicaba, SP.

#### 3.4.3. Meio de cultura

O meio de cultura foi o mesmo empregado por WALLACE (1961) e modificado por BRASIL SOBRINHO (1966), apre-

sentando a seguinte composição:

<u>Componentes</u>	<u>ml/litro de solução</u>
$\text{KNO}_3$ 1 M	69,0
$\text{KH}_2\text{PO}_4$ 1M	11,0
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	2,8
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 1 M	3,5
Glucose	50,0 g
$\text{FeCl}_2$ 1 M	1,0
$\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 1M	1,0
$\text{CuSO}_4$ 1 M	1,0
$\text{MnSO}_4$ 1 M	1,0
$\text{H}_2\text{O}$ desionizada	1.000,0
pH	4,5 - 5,0

As soluções estoques dos sais usados na preparação do meio de cultura foram purificadas para zinco, através de uma solução de ditizona contendo tetracloreto de carbono a 0,05%, previamente purificada segundo o método de HEWITT (1952).

Do meio de cultura preparado usou-se 50 ml para cada frasco Erlenmeyer de 250 ml e correspondendo a 0,25 g de solo.

#### 3.4.4. Inoculação do meio de cultura

Procedeu-se à inoculação do meio com uma suspensão de cultura de *Aspergillus niger* dissolvido em tubos de ensaio. Foi adicionado 0,2 ml da suspensão para cada frasco Erlenmeyer de 250 ml. Foram feitas 3 repetições para todos os horizontes e subhorizontes dos perfis. A incubação se deu em estufa com temperatura regulada para 28°C. Em todos os ensaios, inclusive, o de aplicação de doses crescentes de zinco no solo, foi estabelecido o período de 7 dias como prazo para o desenvolvimento do micélio.

#### 3.4.5. Coleta e peso do micélio

Os micélios desenvolvidos foram cuidadosamente retirados dos frascos Erlenmeyer com o auxílio de uma alça de platina, lavados com água desionizada, postos em uma cápsula de alumínio previamente tarada, levados para a estufa para secagem a peso constante e depois pesados.

#### 3.4.6. Coleção de padrões

Foram preparadas coleções de padrões contendo doses crescentes de zinco no meio nutritivo com o fito de se permitir uma melhor calibração dos resultados colhidos. As soluções de zinco utilizadas foram preparadas a partir de outra de maior concentração. Utilizou-se três repetições para todos

os ensaios. As soluções de zinco foram preparadas a partir de sulfato de zinco e usadas nas seguintes proporções, em microgramas de zinco por frasco (microgramas de zinco por 0,25 g de terra): 0,0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 8,0; 16,0.

#### 3.4.7. Adição do solo ao meio de cultura

Em todas as amostras dos horizontes dos oito perfis foram aplicados testes microbiológicos. Usou-se 0,25 g de amostra de terra moída em almofariz de ágata, e colocada nos frascos com o meio nutritivo e autoclavadas durante 10 minutos com o objetivo de reduzir eventuais contaminações por microrganismos estranhos. Feita a inoculação, os frascos foram transportados para a estufa à temperatura controlada de 25°C, por um período de sete dias, necessário ao desenvolvimento do micélio. Findo esse período, os micélios foram fotografados, colhidos e levados à estufa, à temperatura de 70-80°C, até o peso permanecer constante. Para os padrões procedeu-se do mesmo modo descrito no item anterior.

#### 3.4.8. Aplicação de doses crescentes de zinco em amostras colhidas nos horizontes superficiais

Em amostras de todos os horizontes superficiais empregou-se as mesmas doses da coleção de padrões do meio nutritivo com o fito de se obter dados, para cada um dos solos correspondentes à aplicação de quantidades crescentes de zinco

medida pelo desenvolvimento do micélio do *A. niger*. Os períodos de incubação foram iguais para todos os testes, resultando na produção de um micélio abundante, de coloração peculiar ao fungo.

As doses zero da coleção de padrões representam a contribuição do zinco existente no solo.

### 3.5. Análise estatística

Foram feitas análises de variância, nos testes microbiológicos em doses crescentes de zinco, para cada série de solos e, em seguida, análises de regressão polinomiais através dos polinômios ortogonais, segundo NOGUEIRA (1980), até a quarta ordem. A partir das análises de regressões foram encontradas as equações para cada série de solo, segundo o modelo:

$$\hat{Y} = \hat{a} + \hat{b}x + \hat{c}x^2 + \hat{d}x^3 + \hat{e}x^4$$

Realizou-se estudos de correlação entre os teores de zinco solúvel nas soluções extratoras e os teores de zinco total e de produção de micélio no método microbiológico, segundo PIMENTEL GOMES (1973).

Os métodos de extração de zinco, em número de



três, foram testados entre si, usando-se os horizontes dos perfís como blocos. .

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Distribuição do zinco no solo

#### 4.1.1. Zinco total

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

Examinando os dados da Tabela 3, pode-se observar que não há grandes diferenças nos teores de zinco total dos subhorizontes dos perfis de solos estudados. Nota-se diferenças sensíveis entre as séries de solos mas não na distribuição do zinco nos seus horizontes e subhorizontes. Isto está de acordo com o observado por BRASIL SOBRINHO (1966) em relação às mesmas séries de solos do Município de Piracicaba. Salvo uma ou outra exceção, o teor de zinco total varia muito em

Tabela 3 - Médias de Zn total, Zn solúvel em HCl 0,1 N, Zn solúvel em EDTA-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e Zn solúvel em ditizona; as últimas 3 colunas representam as relações Zn solúvel/Zn total.

SOLOS	Zn total		Zn sol. HCl 0,1N		Zn sol. EDTA		Zn sol. ditizona		Relação Zn sol. HCl/ Zn total		Relação sol. EDTA sol. ditizona: Zn total	
	ppm Zn	Zn	ppm Zn	Zn	ppm Zn	Zn	ppm Zn	Zn	Zn sol. HCl/ Zn total	: Zn total	sol. EDTA	sol. ditizona: Zn total
<b>Série Iracema</b>												
1. 0- 20 - Ap	114	12,66	7,08	2,98	0,11	0,06	0,02					
2. 20- 50 - B21	116	16,08	4,35	4,06	0,13	0,03	0,03					
3. 50- 70 - B22	120	7,75	4,09	3,86	0,06	0,03	0,03					
4. 70- 90 - B23	128	9,25	3,56	3,67	0,07	0,02	0,02					
<b>Série Bairroinho</b>												
5. 0- 25 - Ap	34	10,66	6,42	3,06	0,12	0,18	0,09					
6. 25- 55 - A3	93	9,08	6,12	3,42	0,09	0,06	0,03					
7. 55- 85 - B21t	113	15,25	5,38	3,85	0,13	0,04	0,03					
8. 85-110 - B22t	91	11,25	8,87	3,39	0,12	0,09	0,03					
9. 110-140 - B3	80	16,50	5,10	3,60	0,20	0,06	0,04					
<b>Série Paredão Vermelho</b>												
10. 0- 20 - A11	41	10,66	2,68	2,67	0,25	0,06	0,06					
11. 20- 50 - A12	38	5,42	2,61	2,96	0,14	0,06	0,07					
12. 50-100 - C1	51	7,00	3,30	3,42	0,13	0,06	0,06					
13. 100-150 - C2	33	12,08	2,84	3,85	0,37	0,08	0,11					
<b>Série Quebra-Dente</b>												
14. 0- 20 - Ap	26	10,25	8,62	1,39	0,40	0,33	0,05					
15. 20- 65 - A2	23	4,75	3,34	3,66	0,20	0,14	0,15					
16. 65- 85 - B1	27	7,25	4,92	3,17	0,26	0,18	0,11					
17. 85-105 - B21t	55	5,75	4,95	5,42	0,10	0,09	0,09					
18. 115-125 - B22t	39	7,75	4,93	3,35	0,19	0,12	0,08					
19. 125-165 - B3	36	5,08	6,33	3,24	0,14	0,17	0,09					

/cont.

/cont.

SOLOS	Zn total		Zn sol. HCl 0,1N		Zn sol. EDTA		Zn sol. ditizona		Relação Zn sol. HCl/ Zn total		Relação sol. EDTA :Zn total		Relação sol. ditizona: Zn total	
	ppm Zn	ppm Zn	ppm Zn	ppm Zn	ppm Zn	ppm Zn	ppm Zn	ppm Zn						
<b>Série Luiz de Queiroz</b>														
20.	79	12,33	8,86	5,45	0,15	0,11	0,06							
21.	84	12,92	7,22	3,17	0,15	0,08	0,03							
22.	79	14,66	8,38	3,35	0,18	0,10	0,04							
23.	71	11,08	6,13	4,29	0,15	0,08	0,06							
<b>Série Monte Olimpo</b>														
24.	43	9,66	4,86	3,96	0,22	0,11	0,09							
25.	38	9,66	4,66	3,52	0,25	0,12	0,09							
26.	41	7,42	5,06	1,05	0,09	0,12	0,02							
27.	34	6,08	3,34	3,49	0,18	0,09	0,10							
<b>Série Guamium</b>														
28.	79	7,25	6,57	1,60	0,09	0,08	0,02							
29.	68	6,42	4,67	2,90	0,09	0,06	0,04							
30.	67	5,33	4,40	3,80	0,07	0,06	0,05							
31.	46	5,50	5,17	3,83	0,11	0,11	0,08							
<b>Série Lageadinho</b>														
32.	36	16,16	6,92	4,75	0,44	0,19	0,13							

relação aos horizontes do perfil. Na série Quebra-Dente, há maiores teores nos horizontes mais profundos. Entre os solos estudados, a série Tracema foi a que se mostrou mais elevada em zinco total (médias de 14 a 128 ppm de zinco). As mais baixas em zinco foram as séries Quebra-Dente (23 a 55 ppm de zinco), Monte Olimpo (34 a 43 ppm de zinco), a Lageadinho (36 ppm de zinco) e a Paredão Vermelho (33 a 51 ppm de zinco). A Bairrinho (34 a 113 ppm de zinco), a Luiz de Queiroz (71 a 84 ppm de zinco) e a Guamium (46 a 79 ppm de zinco) intermediárias (Figura 1).

Os valores encontrados por BRASIL SOBRINHO (1966) para o zinco total das séries Luiz de Queiroz, Guamium e Paredão Vermelho foram mais elevados. Entretanto, esse autor determinou o zinco total após fusão alcalina da amostra, o que pode ter contribuído para a obtenção de valores mais altos.

Realmente, os valores encontrados, estão de acordo com a literatura. SWAINE (1955), no seu trabalho bibliográfico, cita dados de dezenas até milhares de ppm de zinco total. Há casos de solos turfosos com 6.100 a 23.600 ppm de zinco total e solos calcários com 200 ppm. Mas, de um modo geral, como valores médios, de 10 a 300 ppm de zinco total.

No Brasil, VALADARES (1972), em solos do Estado de São Paulo, encontrou para amostras superficiais, valores que

oscilam entre traços e 315 ppm.

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

Segundo Vínogradov (1959), citado por VALADARES (1972), os solos de textura argilosa são mais ricos em zinco do que os de textura grosseira.

Os dados de zinco total, devido às formas com que normalmente o zinco ocorre no solo pode ser de importância para se avaliar o potencial do elemento no solo. Segundo BRASIL SOBRINHO *et alii* (1979), minerais, tais como, esfalerita (ZnS), Wurtzita (ZnS), Zincita (ZnO), Gahnita ( $ZnSi_2O_4$ ), Franklinita (Zn, Mn, Fe)  $(Fe, Mn) FeO_4$ , Smithsonita ( $ZnCO_3$ ), Willenita ( $Zn_2SO_4$ ), Hemimorfita ( $Zn_4(OH)_2 Si_2O_7 \cdot H_2O$ ), de natureza primária ou secundária, podem ocorrer como componentes de rochas, oferecendo maiores ou menores possibilidades de seu aproveitamento pelas plantas, conforme a natureza do mineral envolvido. O intemperismo destes minerais pode provocar a solubilização do zinco que, por outro lado, poderá se depositar em outros locais, pela formação de novos sais insolúveis na forma de carbonatos, sulfetos, óxidos, fosfatos ou silicatos, além de sua presença junto a sedimentos hidrolizados e sedimentos oxidados,

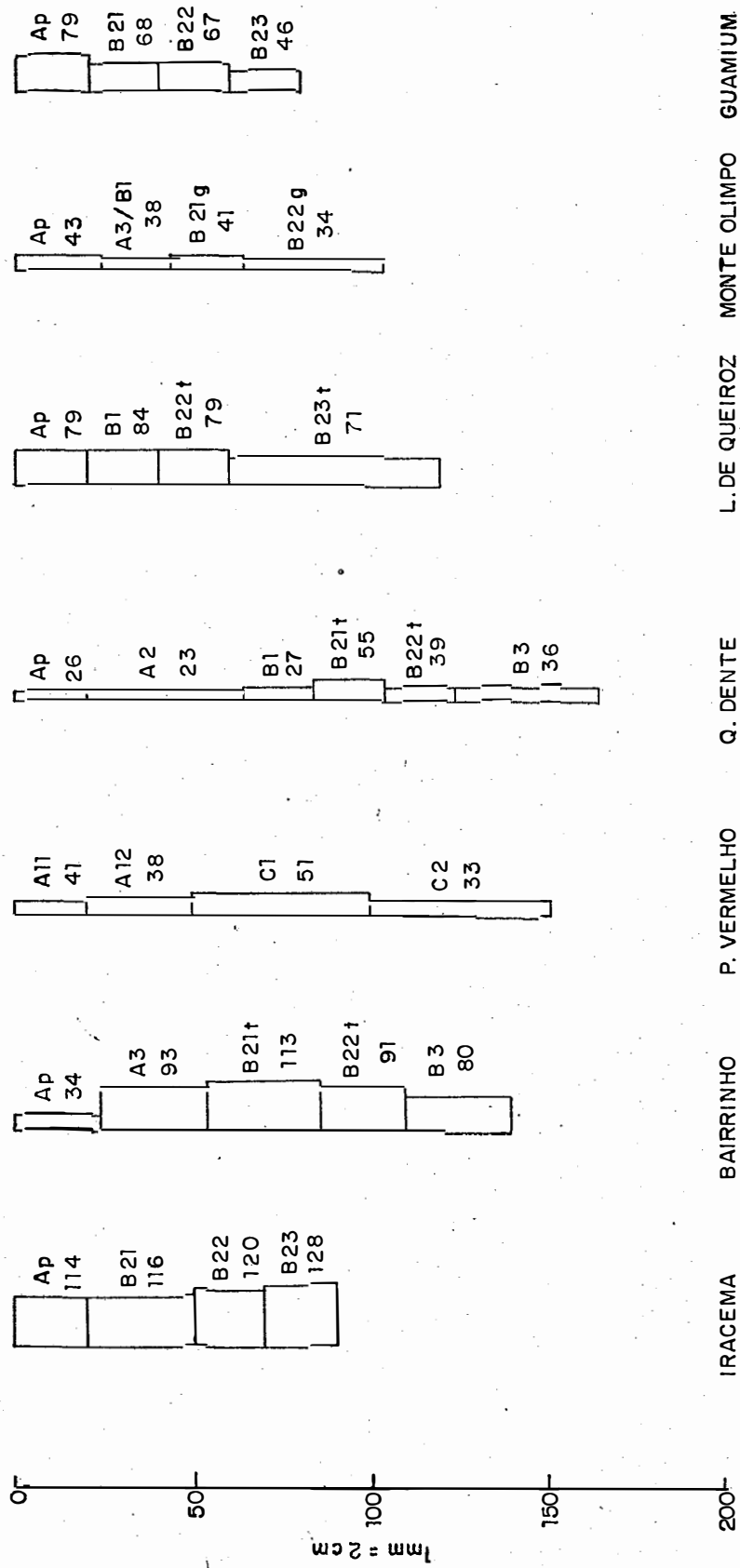


Figura 1 - Distribuição do zinco total nas séries de solos do Município de Piracicaba.

1 mm = 15 ppm de zinco.

entre os quais, argila, óxidos de ferro, sílica e bauxita. Por outro lado, esses materiais poderão, mediante determinadas condições, ser incorporados ao solo pela adsorção junto dos minerais de argila e humus, ora como "disponível", ora como "não disponível" às plantas (BAUGHMAN, 1956; HODGSON, 1963 e MITCHELL 1964).

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

#### 4.1.2. Zinco solúvel em HCl 0,1 N

O método usado pelo autor foi o mesmo proposto por TRIERWEILER e LINDSAY (1969) em solos do Estado de Colorado, Estados Unidos, embora os teores de zinco solúvel em HCl 0,1 N encontrados por este último tenham sido superiores, enquanto JACINTHO *et alii* (1971) e VALADARES (1972) usando o mesmo ácido encontraram em amostras superficiais de solos do Estado de São Paulo, valores mais baixos.

Partindo dos dados da Tabela 3, observa-se, em relação aos perfis, e aos valores de zinco solúvel em HCl 0,1 N um acúmulo maior do elemento nos horizontes da superfície,



principalmente no Ap ou A<sub>11</sub>, decrescendo no horizonte seguinte constituído pelo A<sub>12</sub> (Paredão Vermelho), pelo A<sub>2</sub> (Quebra -Dente), voltando a crescer nos seguintes (C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub> no Paredão Vermelho) e nos sub-horizontes B (exceção ao B<sub>21t</sub> do Quebra-Dente). Em alguns solos, o teor não decresce tal como ocorre nas séries Luiz de Queiroz, Monte Olimpo e Guanium. Na Série Bairrinho, há até maior concentração nos B<sub>21t</sub> e B<sub>3</sub>, mantendo-se o B<sub>2</sub> no mesmo nível do Ap e do A<sub>3</sub>. Na série Iracema há maior concentração de zinco nos Ap e B<sub>21</sub> e decréscimos nos B<sub>22</sub> e B<sub>23</sub> (Figura 2).

São numerosos os trabalhos encontrados na literatura mostrando a maior tendência de formas solúveis de zinco como é o caso do solúvel em HCl 0,1 N, se concentrarem mais na superfície do solo devido à presença de maior quantidade de matéria orgânica que facilita direta e indiretamente a solubilização do elemento. Há um grande número de trabalhos mostrando correlações existentes entre o zinco solúvel e alguns fatores como a matéria orgânica, pH e textura do solo. DANKERT e DREW (1970) admitem o acúmulo do zinco na camada superficial do solo através da presença dos resíduos vegetais e da retenção do zinco pela argila.

É interessante mencionar a relação entre o zinco solúvel e o zinco total. Essa relação expressa o potencial de liberação do zinco no solo. Realmente, o HCl 0,1 N se mos-

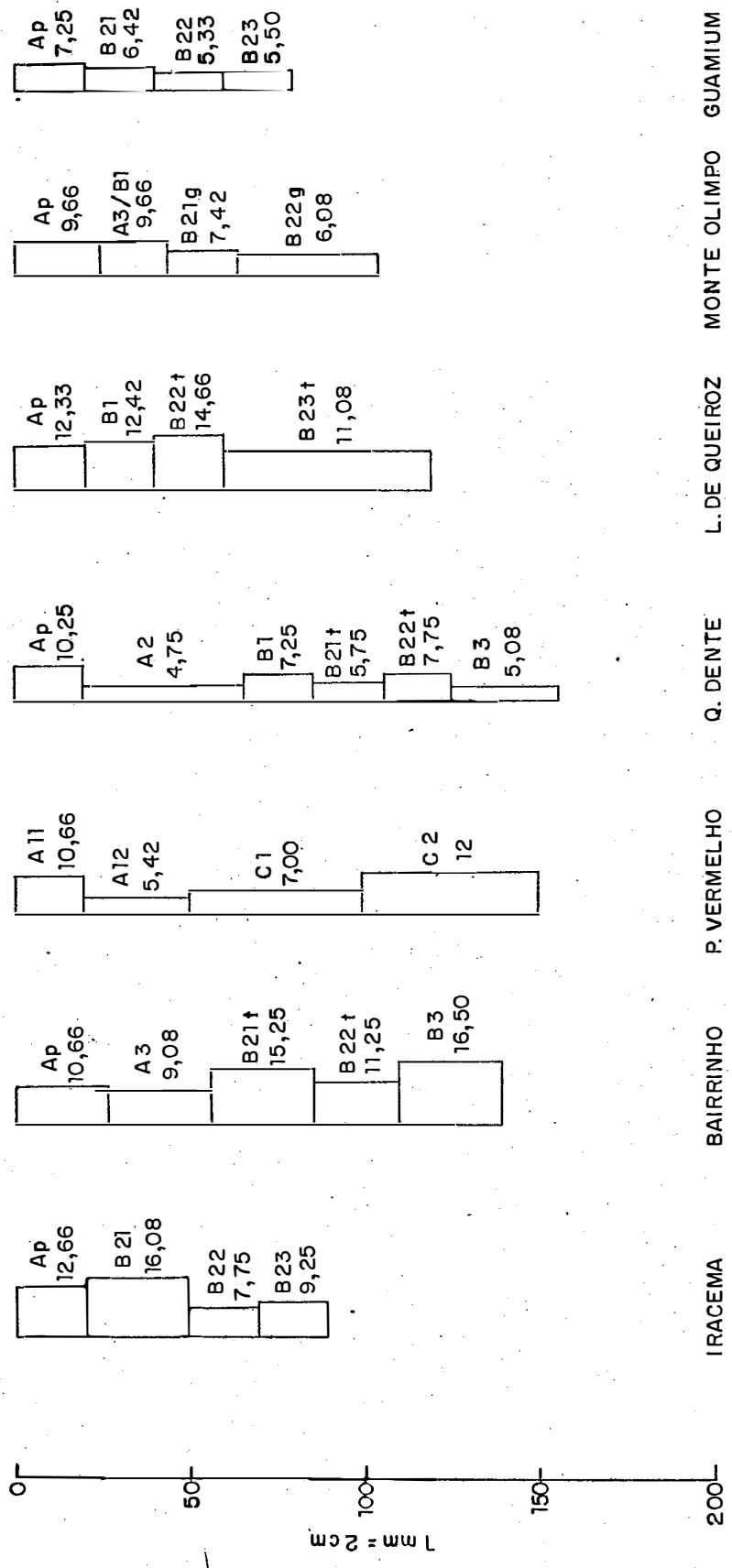


Figura 2 - Distribuição do zinco solúvel em HCl 0,1 N nas séries de solos do Município de Piracicaba.

1 mm = 2 ppm de zinco.

trou bastante eficiente nas extrações do zinco, mostrando valores altos em comparação com outros extratores. Aliás, os próprios teores extraídos pelo HCl 0,1 N também mostraram essa tendência. Esse extrator pode até superestimar o zinco extraído.

A relação zinco solúvel/zinco total foi muito maior no solo da série Quebra-Dente do que nos outros solos, apesar do zinco total se apresentar nos valores mais baixos dos solos estudados. Isso significa que se trata de solo que libera o zinco com mais facilidade do que os demais. O mais difícil seria a série Guamium (0,07 a 0,11 ppm de zinco).

Entre as séries de solos houve também diferenças nos teores de zinco sendo as séries Bairrinho (9,08 a 16,50 ppm de zinco) e a Luiz de Queiroz (11,08 a 14,66 ppm de zinco) as mais bem supridas de zinco. A série Iracema apresenta valores dos mais altos nos dois horizontes superficiais (12,66 e 14,08 ppm de zinco nos Ap e B<sub>21</sub>). Os solos que apresentaram os valores mais baixos são as séries Guamium e Quebra-Dente, embora esta última tenha mostrado no horizonte Ap um teor mais elevado (Figura 2).

#### 4.1.3. Zinco solúvel em EDTA-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Resultados analíticos de zinco solúvel em

EDTA-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> das séries de solos do Município de Piracicaba-se encontram na Tabela 3, expressos em ppm (partes por milhão) do elemento ou, então, em mg/kg de T.F.S.E.

Pode-se verificar através dos valores constantes na Tabela 3 que os teores de zinco solúvel em EDTA-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> não apresentaram diferenças sensíveis nos horizontes superiores das séries estudadas, exceção das séries Monte Olimpo e Paredão Vermelho, que apresentaram valores mais baixos que as demais séries. Entre os solos estudados, a série Bairrinho foi a mais elevada (médias de 5,10 a 8,87 ppm de zinco), Luiz de Queiroz (6,13 a 8,86 ppm de zinco), Quebra-Dente (3,34 a 8,62 ppm de zinco) a Iracema (3,56 a 7,08 ppm de zinco), Lageadinho (6,92 ppm de zinco), a Guamium (4,40 a 6,57 ppm de zinco), a Monte Olimpo (3,34 a 5,06 ppm de zinco) e a Paredão Vermelho (2,61 a 3,30 ppm de zinco) como intermediárias. Estes dados estão de acordo com os obtidos por TRIERWEILER e LINDSAY (1969) em solos de Colorado, Estados Unidos. Entretanto, valores aproximados aos acima citados foram obtidos por BEZDICEK *et alii* (1973) em solos de Minnesota, nos Estados Unidos. A série Quebra-Dente (3,34 a 8,68 ppm de zinco), a Iracema (3,56 a 7,08 ppm de zinco) e a Guamium (4,50 a 6,57 ppm de zinco), apresentaram no seu horizonte superficial um acúmulo maior de zinco solúvel em EDTA, decrescendo os valores a partir do segundo horizonte (B<sub>21</sub>, no Iracema, A<sub>2</sub> no Quebra-Dente e B<sub>21</sub> no Guamium) (Figura 3).

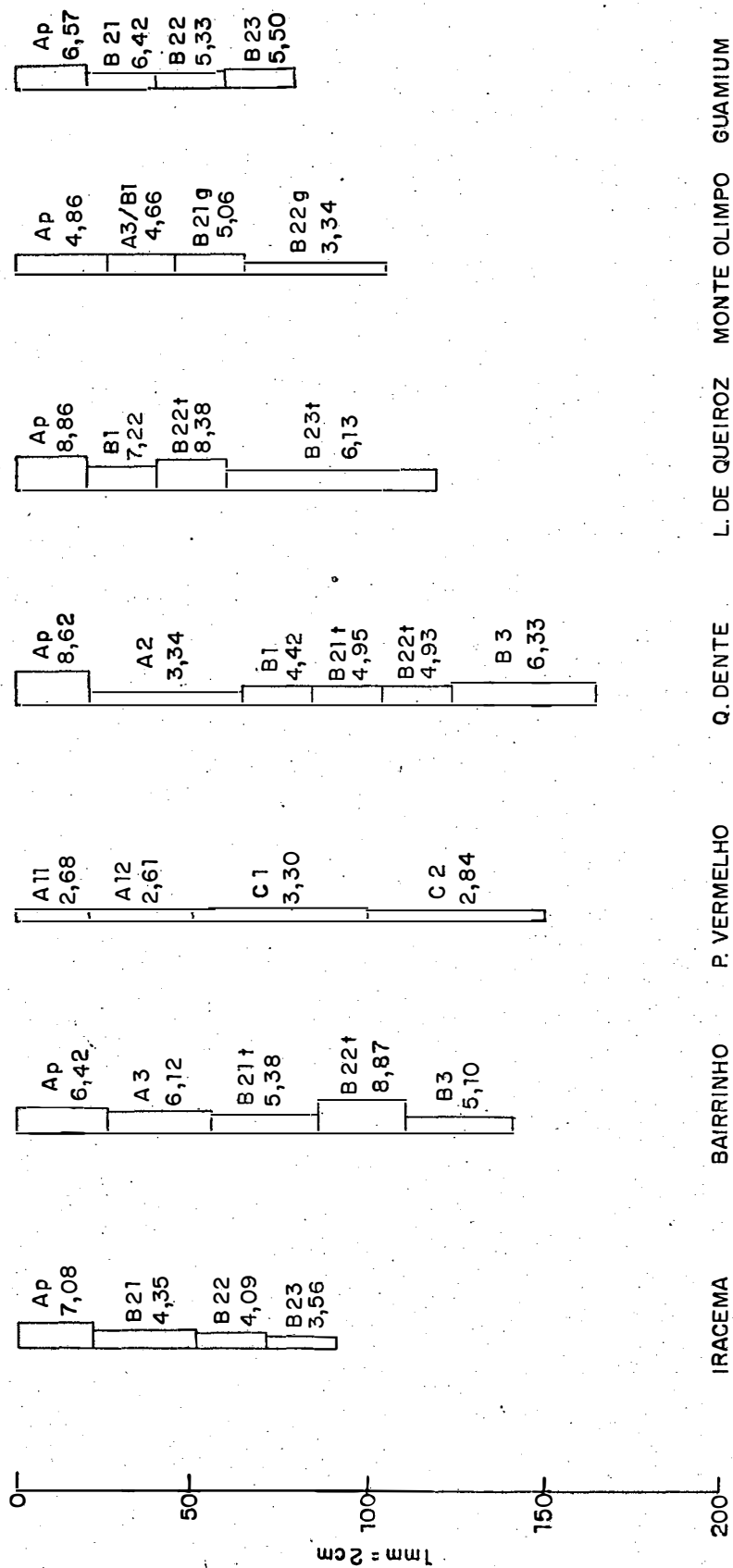


Figura 3 - Zinco solúvel em EDTA  $(NH_4)_2CO_3$  nas séries de solos do Município de Piracicaba.

1 mm = 2 ppm.

Os teores encontrados pelo EDTA se mostram bem mais baixos do que os do HCl 0,1 N e serão discutidos na parte referente à conclusão.

Os valores da relação zinco solúvel no EDTA e zinco total expostos na Tabela 3 mostram comportamento semelhante ao discutido na parte do extrator HCl 0,1 N. As relações maiores foram aquelas representadas pelos horizontes de superfície dos solos, sendo os maiores os do Quebra-Dente (0,09 a 0,33 ppm de zinco no Ap do solo) e na série Monte Olimpo (0,09 a 0,12 ppm de zinco). Pode-se dizer para o EDTA -  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  o mesmo que foi dito para o HCl 0,1 N. A relação também mostrou que o solo Quebra-Dente e o Monte Olimpo foram os que apresentaram mais facilidades para liberar o zinco.

Os teores de zinco encontrados pelo EDTA são bem mais baixos do que os do HCl 0,1 N, da mesma maneira que o da ditizona e serão motivo de uma discussão especial.

#### 4.1.4. Zinco solúvel em ditizona

Confrontando os dados constantes da Tabela 3, observa-se que os teores de zinco solúvel na solução de ditizona se apresentam uniformemente distribuídos nos horizontes das séries estudadas. Entretanto, houve casos onde o zinco mostrou acúmulo maior nos horizontes superficiais, principal-

mente, no Ap, decrescendo nos horizontes inferiores, constituídos pelos  $B_1$  e  $B_{22t}$  da série Luiz de Queiroz e pelo Ap da série Bairrinho, voltando a decrescer no  $B_{21g}$  da série Monte Olimpo. Em outros solos, o teor de zinco solúvel foi mais baixo nos horizontes Ap, do que nos demais como se deu nas séries Iracema, Paredão Vermelho, Quebra-Dente e Guamium, permanecendo os outros teores constante até os últimos horizontes, exceção do horizonte  $B_{21t}$  da série Quebra-Dente onde houve maior concentração (Figura 4).

Numerosas citações bibliográficas sobre o zinco extraído pela ditizona mostram ser um método mais seguro para diagnosticar deficiências de zinco nos solos e tem mostrado um alto grau de correlação entre o zinco extraído e a absorção do mesmo pelas plantas (BROWN e KRANTZ, 1961; BROWN *et alii*, 1962).

É de grande relevância a abordagem da relação entre o zinco solúvel em ditizona e o zinco total. Por outro lado, essa expressão revela o potencial de liberação do zinco no solo. Na realidade, o método foi bastante eficiente na extração do zinco, embora, os teores em comparação com os outros extratores tenham sido menores.

A série Iracema mostrou relação zinco solúvel em ditizona/zinco total muito maior (0,02 a 0,03)

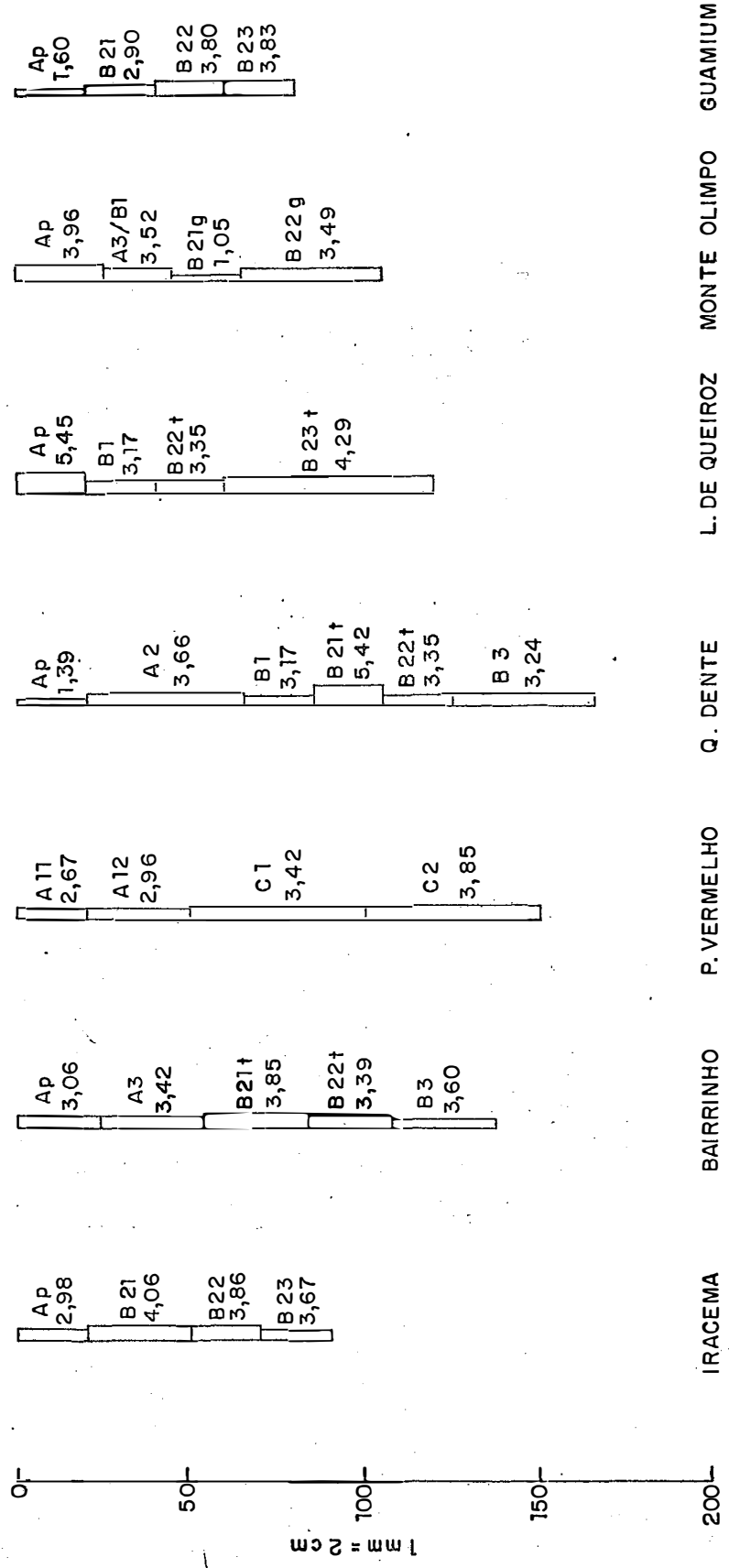


Figura 4 - Zinco solúvel em ditizona nas séries de solos do Município de Piracicaba.

1 mm = 2 ppm.



do que os demais solos, embora os teores de zinco total tenham se apresentado mais altos. Este fato demonstra que o solo dessa série libera o zinco mais facilmente que os demais, contrastando com as séries Quebra-Dente (0,05 a 0,15) e Lagadinho (0,13 ppm de zinco), respectivamente.

#### 4.1.5. Zinco extraído pelo método microbiológico do *Aspergillus niger*

O zinco extraído pelo processo microbiológico do *Aspergillus niger* se encontra na Tabela 4, em mg de micélio seco, média de 3 repetições. Amostras de todos os horizontes foram submetidas a ação do *Aspergillus niger* sem adição de zinco.

Procedeu-se a estudos de correlação entre os teores de zinco extraído pelos três extratores utilizados no trabalho e o processo microbiológico do *Aspergillus niger* medidas em miligramas do micélio seco à estufa à temperatura de 70-80°C. Observou-se que somente a solução extratora de diti-zona-acetato de amônio mostrou correlação positiva, ao nível de 5% pelo teste de F, com o processo microbiológico. Os outros dois métodos químicos não apresentaram correlação significativa. Os resultados se acham na Tabela 5.

lução de ditizona também obteve idêntica correlação. Apesar de extrair menos zinco do que as outras duas soluções, foi a única a obter correlação, indicando uma maior aproximação com o processo microbiológico.

Não houve a preocupação nesta parte do trabalho, de se estabelecer valores correspondentes a teores de zinco, estimados pelo desenvolvimento do micélio do fungo em meios de culturas sem solo, devido ao fato de não se ter ainda uma linhagem de *Aspergillus niger* já bem adaptada para tal finalidade. Para que possa funcionar como parâmetros torna-se necessário que sejam feitos novos trabalhos testando diversas linhagens em relação a outras variáveis, entre as quais, o tempo de crescimento do micélio, a concentração do meio nutritivo, a temperatura e a concentração de zinco. Somente depois de bem padronizadas essas condições é que dever-se-á estabelecer, com boa margem de segurança, os referidos parâmetros. BRASIL SOBRINHO (1966) encontrou como condições boas de desenvolvimento da linhagem usada (I.Z.52 A.T.C.C.), 5 a 6 microgramas de zinco por 0,25 g de solo (20 a 24 microgramas de zinco por grama de solo). Infelizmente, houve dificuldades de se obter a linhagem citada, substituindo-a por outra, que não teve idêntico desempenho.

STEINBERG (1935), VANDECAVEYE (1948), NICHOLAS (1950) e outros autores, quando usaram o processo de *Asper-*

*gillus niger* o fizeram de tal maneira que apenas pelo processo visual poder-se-ia dizer a quantas microgramas de zinco correspondia o solo em relação ao meio de cultura padrão.

Por essa razão, enquanto não se disponha de tais condições, pode-se fazer como foi feito na parte referente ao estudo dos horizontes superficiais do solo (4.4). Usou-se para cada amostra de solo a sua própria coleção de padrões.

Em relação ao desenvolvimento do micélio em miligramas da sua matéria seca, observou-se pelos dados expostos na Tabela 4, que a série Luiz de Queiroz foi a que apresentou melhor produção de micélio, obtido no seu Ap (1005,9 mg). Nos demais horizontes, os teores diminuíram bastante ficando entre os limites de 335,8 a 282,7 mg, com pequena variação. A série Bairrinho mostrou maiores produções de micélio nos horizontes superficiais (Ap 441,7 e A<sub>3</sub> 433,3 mg) decrescendo os valores nos demais (256,7 a 322,3 mg). As séries Iracema (292,9 a 305,7 mg) e Monte Olimpo (361,2 a 462,6 mg) e a Paredão Vermelho (309,3 a 382,8 mg) mostraram certa uniformidade no desenvolvimento dos micélios indicando pouca diferenciação do zinco ao longo dos horizontes do perfil.

Dentre todas, a série Iracema foi a que mostrou os menores valores. Quanto às séries Quebra-Dentre (362,2 a 483,2 mg) e Guamium (356,9 a 429,1 mg), mostraram maior de-

Tabela 4 - Peso em mg do micélio seco do teste microbiológico do *Aspergillus niger*

<u>Série de Solos</u>	<u>Peso do micélio seco(mg)</u>
<u>Iracema</u>	
0- 20 Ap	295,7
20- 50 B <sub>21</sub>	305,7
50- 70 B <sub>22</sub>	288,1
70- 90 B <sub>23</sub>	292,9
<u>Bairrinho</u>	
0- 20 Ap	441,7
25- 55 A <sub>3</sub>	433,3
55- 85 B <sub>21t</sub>	256,7
85-110 B <sub>22t</sub>	338,1
110-140 B <sub>3</sub>	322,3
<u>Paredão Vermelho</u>	
0- 20 A <sub>11</sub>	353,4
20- 50 A <sub>12</sub>	382,8
50-100 C <sub>1</sub>	309,3
100-150 C <sub>2</sub>	355,3
<u>Quebra-Dente</u>	
0- 20 Ap	367,6
20- 65 A <sub>2</sub>	362,2
65- 85 B <sub>1</sub>	391,7
85-105 B <sub>21</sub>	483,2
105-125 B <sub>22</sub>	431,1
125-165 B <sub>3</sub>	382,4
<u>Luiz de Queiroz</u>	
0- 20 Ap	1005,3
20- 40 B <sub>1</sub>	335,8
40- 60 B <sub>22t</sub>	263,7
60-120 B <sub>23t</sub>	282,7
<u>Monte Olimpo</u>	
0- 20 Ap	441,5
25- 45 A <sub>3</sub> /B <sub>1</sub>	462,6
45- 65 B <sub>22g</sub>	412,0
65-105 B <sub>22g</sub>	361,2
<u>Guamium</u>	
0- 20 Ap	356,9
20- 40 B <sub>21</sub>	390,9
40- 60 B <sub>22</sub>	426,4
60- 80 B <sub>23</sub>	429,1
<u>Lageadinho</u>	
0- 25 Ap	359,2

envolvimento do micélio nos horizontes mais profundos (B<sub>21</sub> e B<sub>22</sub>). Essa pequena variação ao longo do perfil contribuiu para a correlação obtida com os teores encontrados com a solução de ditizona-acetato de amônio.

Considerando as médias obtidas para o confronto entre métodos químicos, e, considerando cada horizonte como bloco, foi feito um estudo de correlação entre os teores obtidos em cada um dos extratores químicos e a produção de micélio em miligramas pelo *Aspergillus niger* no estudo das correlações, como se encontra na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores de  $r$  correspondentes às correlações entre métodos químicos e o peso do micélio do *Aspergillus niger*.

Correlações simples	mg de micélio seco (r)	F (sign.)
Zinco solúvel em HCl 0,1 N	- 0,119	-
Zinco solúvel em Ditizona	0,338	*
Zinco solúvel em EDTA	0,264	-

Pelos dados da Tabela 5 verifica-se que a única solução extratora que mostrou correlação positiva com o micélio seco do *Aspergillus niger* foi a solução de ditizona, com um valor de  $r$  igual a 0,338\*, significativo a 5% pelo Teste F.

É interessante mencionar que existe, portanto, ligação entre produção de micélio seco e o zinco extraído pela solução de ditizona.

É sempre desejável que haja correlação significativa entre um processo biológico e os processos químicos. Infelizmente, no presente trabalho, a solução de HCl 0,1 N e a do EDTA não mostraram um valor de  $r$  significativo.

A equação que representa a reta de correlação entre a solução de ditizona e a produção de micélio seco é a seguinte:

$$\hat{Y} = 224,936 + 46,311 X_i$$

$X_i$  = solução de ditizona em ppm de zinco.

$Y$  = peso do micélio seco.

Esses resultados de correlação vêm mostrar que o método da ditizona, apesar de ser mais trabalhoso, oferece maior aproximação com o processo do *Aspergillus niger*.

MARTENS *et alii* (1966) encontraram boas correlações entre o zinco extraído por diversos métodos químicos e pelo *Aspergillus niger* em 57 solos dos Estados Unidos, onde

os resultados são organizados de forma paralela para cada teste de zinco do solo a saber:

*Aspergillus niger* > HCl 0,1 N > Ditizona > MgSO<sub>4</sub> 0,2 M, indicando que o fungo extrai uma fração fixa de zinco total.

O processo microbiológico apresenta grande importância também pelo fato de não se ter encontrado uma planta superior, com exceção do milho, que dê respostas seguras à falta ou à adição do zinco no solo. Mesmo o milho, quando usado para testes de zinco, os resultados são expressos com maior segurança nos teores de zinco encontrados na análise química da planta. BRASIL SOBRINHO (1966) trabalhando com o *A. niger*, com o milho e com o girassol e doses crescentes de zinco, obteve maior eficiência para o *Aspergillus niger*.

#### 4.2. Confronto entre os extratores químicos

No intuito de se comparar o comportamento das soluções extratoras HCl 0,1 N, EDTA-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e da ditizona mais acetato de amônio na extração de zinco nas séries de solos estudadas, fêz-se a análise estatística dos dados encontrados na Tabela 6, utilizando como repetições ou blocos os horizontes dos perfís (Tabela 6), e, como tratamentos, os contrastes ortogonais M<sub>1</sub> x (M<sub>2</sub> + M<sub>3</sub>) e M<sub>2</sub> x M<sub>3</sub>, em relação a todas as séries.

Os dados de análise de variância se encontram na Tabela 7 para o teste de F e na Tabela 6 para o teste de Tukey a 5% e a 1%

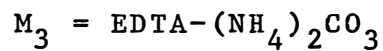
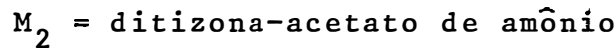
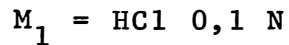


Tabela 6 - Confronto entre os teores de zinco solúveis em HCl 0,1 N, Ditizona-acetato de amônio e EDTA-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Métodos	SÉRIES						
	Iracema	Bairrinho	Paredão Vermelho	Quebra-Dente	Luiz de Queiroz	Monte Olimpo	Guanium
HCl 0,1N	11,44	12,55	8,79	6,81	12,75	8,21	6,13
Ditizona	3,65	3,47	3,23	3,38	4,07	3,01	3,04
EDTA	4,77	6,39	2,86	5,52	7,65	4,48	5,21
S ( $\bar{M}$ )	1,12	0,98	0,89	0,76	0,59	0,58	0,57
(Tukey)	-	-	-	-	-	-	-
d.m.s. 1%	7,09	5,52	5,63	3,99	3,72	3,67	3,61
d.m.s. 5%	4,86	3,96	3,86	2,94	2,55	2,52	2,46

No confronto entre os métodos químicos, representados pelos contrastes, o HCl 0,1 N e os outros dois em conjunto, o HCl 0,1 N se mostrou um extrator mais forte, extraindo mais zinco do que as duas outras soluções nas oito séries de solos; os valores de F foram significativos ao nível de 5%



Tabela 7 - Análise de variância da comparação dos métodos químicos de extração do zinco (Quadrados médios e teste de F)

Fonte de Variação	GL	Quadrados Médios			
		Iracema	Paredão Vermelho	Luiz de Queiroz	Monte Olimpo
$M_1$ vs ( $M_2 + M_3$ )	1	139,25**	88,04**	126,59**	53,13**
$m_2$ vs $M_3$	1	2,52	0,28	25,64**	4,34
Tratamentos	2	70,89**	44,16**	76,12**	28,74**
Blocos	3	6,48	3,88	2,07	2,77
Resíduo	6	5,02	3,17	1,38	1,36

Fonte de Variação	Quadrados Médios					
	GL	Bairrinho	GL	Quebra-Dente	GL	Guanium
$M_1$ vs ( $M_2 + M_3$ )	1	193,65**	1	22,23*	1	10,72*
$M_2$ vs $M_3$	1	21,37	1	13,76	1	9,42*
Tratamentos	2	107,51**	2	18,00*	2	10,07*
Blocos	4	2,73	5	2,23	3	0,22
Resíduo	8	4,81	10	3,44	6	1,29

nas séries Quebra-Dente e Guamium, e ao nível de 1% nas restantes.

A solução de ditizona diferiu da solução do EDTA pelo teste de F a 1%, na série Luiz de Queiroz e a 5% na série Guamium. Nas séries restantes as diferenças não foram significativas.

Pelo teste de Tukey (Tabela 6), os resultados se confirmaram, com exceção da série Guamium, onde a diferença não chegou a ser significativa.

A comparação entre o HCl 0,1 N e a solução do EDTA, pelo teste de Tukey a 5%, mostrou que o HCl 0,1 N extraiu mais zinco do que o EDTA nas séries Iracema, Bairrinho, Paredão Vermelho, Luiz de Queiroz e Monte Olimpo. Nas séries Guamium e Quebra-Dente, as diferenças não chegaram a ser significativas.

Na bibliografia relativa a esses três extratores, BEZDICEK *et alii* (1973) usando vários extratores encontraram coeficientes de correlação de 0,303 para o HCl 0,1 N de 0,503 para o EDTA-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e 0,424 para a Ditizona-acetato de amônio.

#### 4.3. Correlação entre o zinco extraído pelos extratores químicos e o zinco total

Aproveitando as médias obtidas para o confronto entre métodos químicos, considerando cada horizonte como bloco, foi feito um estudo de correlação entre cada um dos extratores e o zinco total. As médias acham-se na Tabela 6 e os dados das correlações se acham na Tabela 8.

Os pares de dados, para esse estudo, foram organizados, independentemente de horizontes e de séries de solos.

Tabela 8 - Correlações simples entre zinco extraído por extratores químicos e o teor de zinco total

Correlações simples	Zinco total	F(sign.)
Zinco solúvel pelo HCl 0,1 N	0,428	**
Zinco solúvel pelo ditizona	0,160	-
Zinco solúvel pelo EDTA	0,224	-

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

Os resultados mostram, assim, que o método de

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

A equação de correlação encontrada foi a seguinte:

$$\hat{Y} = 28,798 + 3,736 X_i$$

onde:

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

$\hat{Y}$  = zinco total em ppm de zinco.

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

As duas outras soluções, de ditizona e de EDTA não correlacionaram com o zinco total, o que significa que não mostraram afinidade com este último. Os teores de zinco total no solo não afetaram os teores de zinco extraído pelos

dois extratores, embora o primeiro autor acima citado, tenha encontrado correlação significativa ao nível de 1% para a ditizona e zinco total, não ocorrendo o mesmo para o EDTA.

#### 4.4. Resposta dos solos à adição de zinco pelo teste microbiológico

##### 4.4.1. Avaliação do efeito da adição de zinco pelo peso dos micélios

Os dados de micélio seco a 70-80°C em miligramas: médias de 3 repetições, colhidos de testes microbiológicos em amostras de terra do horizonte superficial encontra-se na Tabela 9. Esses dados se referem às produções observadas, acompanhadas das d.m.s. de Tukey a 5% e 1% de probabilidade.

O processo microbiológico, constituído do micélio do *Aspergillus niger*, apresenta, de modo geral, boa uniformidade, mostrando bom desenvolvimento de micélio, principalmente, nas doses mais altas de zinco, constituídas por 8 e por 16 microgramas de zinco por 0,25 g de solo. Houve, entretanto, maior destaque para os solos Luiz de Queiroz (944,6 miligramas de micélio), Paredão Vermelho (927,9 miligramas de micélio) e Monte Olimpo (966,7 miligramas) que alcançam os mais altos valores na dose de 16 microgramas de zinco).

A coleção de padrões (Fotografia nº 3), usando-

se apenas o meio nutritivo, mostrou excelente desenvolvimento, apresentando uma produção de micélios bastante homogênea e crescente de acordo com as doses de zinco fornecida; entretanto, na dose zero de zinco produziu quantidade de micélio maior do que a esperada já que chegou a superar alguns solos (Iracema, Guanium e Quebra-Dente).

TUCKER *et alii* (1953) afirmaram que desde que os métodos químicos convenientes e em uso não sejam disponíveis para determinar o zinco nos solos, o método microbiológico do *Aspergillus niger* é de interesse especial. Os resultados obtidos por esse processo podem ser relacionados com respostas à cultura e comparados com o químico ou com outros métodos utilizados. Uma produção boa de micélio seria aquela capaz de representar a dose de zinco exigida pela planta e que corresponde nos padrões utilizados ao micélio desenvolvido nas doses de 5 a 6 microgramas de zinco; isso representaria no presente ensaio, acerca de 815 a 864 miligramas de micélio. Esse resultado, realmente é bastante próximo daquele encontrado por BRASIL SOBRINHO (1966) (724 a 852 miligramas de micélio). Realmente, é necessário que se obtenha uma relação entre diferentes linhagens visando a escolha de uma que apresente boa sensibilidade ao zinco; que mantenha boa produção de micélio, ao lado de um meio de cultura melhor controlado, de tal maneira, que a dose zero mostre uma produção mínima de micélio. Os micélios produzidos na dose zero dos padrões produziram quanti-

dades relativamente altas de micélio (525,2 a 598,9 miligramas) superando os próprios solos, que levam normalmente quantidades variáveis de zinco.

A Luiz de Queiroz teve, entre as séries, destaque especial, produzindo na dose zero (882,6 miligramas), quantidade de micélio equivalente à mais alta dose de zinco produzido (16 microgramas). As produções de micélio nesta série representam uma variação entre os valores observados (Tabela 9) de 882,3 miligramas na dose zero para 942,6 miligramas na dose de 16 microgramas de zinco. Apesar de não haver diferença pelo teste de Tukey, nesses intervalos, houve diferenças estatísticas entre doses (dose 1 micrograma de zinco em relação às demais) (Tabela 9). No estudo de regressão (Tabela 10) feito até o quarto grau houve significância na regressão quadrática. No entanto, pode-se para fins práticos desprezar esses efeitos, considerando a série Luiz de Queiroz, como suficientemente provida de zinco pelo teste microbiológico e considerando os valores observados.

Pela fotografia nº 4, pode-se observar a grande massa de micélio nos frascos e também a esporulação abundante dando a coloração negra característica que toma a superfície total do micélio.

A Tabela 10 traz a análise de variância de to-

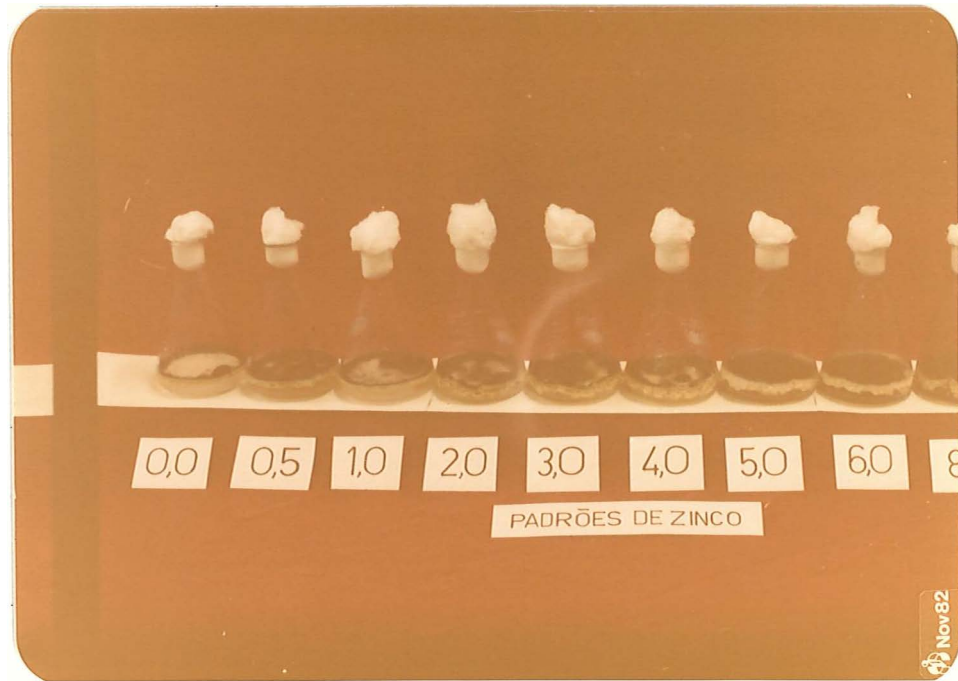


Foto nº 3 - Meio nutritivo padrão com doses crescentes de Zn, em microgramas de Zn.



Foto nº 4 - Doses crescentes de Zn, em microgramas, na SÉrie Luiz de Queiroz.



Tabela 9 - Peso do micélio em miligramas, médias de 3 repetições do teste microbiológico de adição de doses de zinco (Valores observados).

Microgramos de Zinco	SÉRIES DE SOLOS										PADRÕES	
	mg de micélio seco										1	2
	Iracema	Bairrinho	Paredão Vermelho	Quebra-Dente	L. de Queiroz	Monte Olimpo	Guanium	Lageadinho				
0,0	294,4	413,4	398,0	396,3	882,3	469,0	327,0	336,0	476,3	494,0		
1,0	355,3	492,9	384,6	397,0	624,7	354,3	329,3	414,3	553,5	679,9		
2,0	339,3	493,2	393,7	374,8	930,4	311,6	319,2	522,2	578,1	640,5		
3,0	394,8	502,3	441,9	458,2	923,0	453,9	445,0	471,9	700,6	779,3		
4,0	499,5	427,4	446,7	365,8	935,7	366,4	378,0	492,3	781,7	828,2		
5,0	402,2	584,1	663,7	457,3	812,9	508,0	492,2	562,5	862,1	847,7		
6,0	434,8	473,6	676,4	504,0	953,9	524,1	701,2	636,0	854,4	872,1		
8,0	592,5	681,3	711,7	407,2	928,1	641,9	567,3	722,2	910,6	929,8		
16,0	750,6	757,7	927,9	710,7	944,6	966,7	719,7	665,9	945,5	1032,3		
S (m)	27,50	22,46	29,46	27,67	35,60	22,83	35,60	39,09	27,44	44,14		
Tukey	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
d.m.s. a 1%	167,20	136,55	178,50	168,23	216,45	144,88	216,44	237,66	166,83	268,37		
d.m.s. a 5%	136,40	111,40	145,62	137,24	176,57	118,19	176,58	193,88	136,10	218,93		
F	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**		**
C.V.%	10,54	7,25	9,06	10,58	6,98	8,07	12,96	12,62	6,42	9,68		

Tabela 10 - Análise da variância dos testes microbiológicos correspondente à adição de doses crescentes de Zn.

Fonte de variação	GL	Iracema	Bairrinho	Paredão Vermelho	Quebra-Dente	QUADRADOS MÉDIOS			PADRÕES		
						L.de Queiroz	Monte Olimpo	Guamium	Legeadinho	1	2
Regressão linear	1	447678,0**	245792,0**	780956,3**	205170,0**	43686,2**	816052,3**	426548,2**	231324,6**	483307,1**	479787,8**
Regressão quadrática	1	1081,8	12,47	20738,5*	22619,0**	17530,0*	32380,6**	42951,0**	101868,3**	198108,6**	101874,8**
Regressão cúbica	1	987,6	8167,7*	18308,0*	4769,9	257,5	48407,0**	7532,7	6903,9	770,8	8210,6*
Regressão de 4º grau	1	7967,7	26820,0**	26230,0**	11455,0*	6059,0	11206,0*	32169,0**	11368,0*	8330,3	457,8
Desvio das regressões	4	8630,3*	10936,0**	5860,0	73933,0*	49927,0	9429,0**	20891,0**	4574,3	2259,3	5845,8*
Resíduo	18	2264,2	1511,0	2580,7	2293,1	3793,8	1700,3	3793,9	1657,3	2355,0	1790,3

das as séries e a Tabela 11 os valores calculados para as regressões linear ou quadrática de todas as séries e as respectivas equações cujos coeficientes foram determinados pelos processos de polinômios ortogonais. PIMENTEL GOMES (1966) e NOGUEIRA (1980).

A mesma amostra de solo (Ap) da Luiz de Queiroz analisada quimicamente mostrou entre as 8 séries os mais altos teores de zinco solúvel nas soluções extratoras do HCl 0,1 N, EDTA-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e da Ditizona. O mesmo teste microbiológico aplicado aos perfis de solo revelou para o referido solo um micélio bem desenvolvido e bem esporulado, como se vê na Fotografia nº 1.

As séries Monte Olimpo e Paredão Vermelho vêm a seguir (Tabela 9). Nota-se que esses dois solos mostraram a mais forte reação à aplicação do zinco crescendo os seus valores entre 469,0 (zero) e 927,9 (16 microgramas de zinco), no segundo. As doses de 8 microgramas produziram, respectivamente, 641,9 e 711,7 miligramas em ambos os solos. As diferenças entre doses nos dois solos chegou a ser significativas ao nível de 1% pelo teste de Tukey (Tabela 9). As suas regressões também foram significativas (Tabela 10) e os seus valores calculados e respectivas equações lineares e quadráticas na Tabela 11. Estes solos, mediante a adição de zinco, conseguiram produzir micélio até ao nível da série Luiz de Queiroz ou ao

Tabela 11 - Produção calculada (mg/micélio seco) (y) dos solos submetidos ao teste de adição de doses de Zn

SOLO	PRODUÇÃO CALCULADA (mg/micélio seco) (y)										EQUAÇÃO DE REGRESSÃO	
	(Quadrática ou linear)										QUADRÁTICA OU LINEAR	
	0	1	2	3	4	5	6	8	16			
IRACEMA	300,4	332,8	364,7	396,0	426,8	457,0	486,7	544,5	754,0		$\bar{Y} = 300,47+32,67x-0,27x^2$	
BAIRRINHO	431,2	452,2	473,2	494,2	515,2	536,2	557,2	599,2	767,1		$\bar{Y} = 431,26 + 20,99x$	
P. VERMELHO	334,5	389,8	442,7	493,3	541,5	587,3	630,8	710,7	935,9		$\bar{Y} = 337,50+56,47x-1,18x^2$	
QUEBRA-DENTE	399,5	400,0	403,0	408,5	416,4	426,7	472,6	703,2	703,2		$\bar{Y} = 399,52-0,70x \text{ e } 1,23x^2$	
L. DE QUEIROZ	837,5	846,4	855,2	864,1	872,9	881,8	890,6	908,3	979,1		$\bar{Y} = 837,53 + 8,85x$	
MONTE OLIMPO	370,9	386,8	405,7	427,6	452,4	480,2	610,9	523,6	981,1		$\bar{Y} = 370,92+14,46x + 1,48x^2$	
GUAMIUM	278,0	331,3	381,2	427,8	470,9	510,6	547,0	609,5	723,4		$\bar{Y} = 277,97 + 55,04x-1,70x^2$	
LAGEADINHO	342,9	402,8	457,5	506,9	551,1	590,1	623,8	675,5	672,8		$\bar{Y} = 342,91+62,54x - 2,62x^2$	

(\*) Equação de regressão linear.

nível do Paredão Vermelho na dose de 16 microgramas de zinco.

Tanto o Paredão Vermelho quanto o Monte Olimpo, apresentaram os teores de zinco solúveis nas três soluções estudadas, mais baixos do que a série Luiz de Queiroz (Tabela 12).

A série Bairrinho, com 413,4 miligramas de micélio na dose zero e 757,7 miligramas na dose de 16 microgramas de zinco, mostrou efeito linear significativo. As primeiras doses de zinco adicionadas (1, 2, 3 e 4) não tiveram reação significativa pelo teste de Tukey a 5% (Tabela 9). Somente a dose 5 em relação ao zero mostrou significância a 5%, o mesmo acontecendo com as doses de 8 e 16 microgramas de zinco. A dose 16 microgramas alcançou a produção de apenas 757,7 miligramas de micélio. Parece ter havido dificuldade pelo *Aspergillus niger* no aproveitamento das primeiras doses de zinco produzindo pequenas quantidades de micélio. Mesmo com a produção das doses mais elevadas, não chegou a ser alcançada a produção plena de micélio como se deu nas séries Paredão Vermelho e Monte Olimpo.

No estudo das regressões desta série somente a regressão linear foi significativa ao nível de 1% pelo teste de F, sendo a quadrática não significativa. Sendo assim, na Tabela 11, se encontram os valores calculados da regressão linear

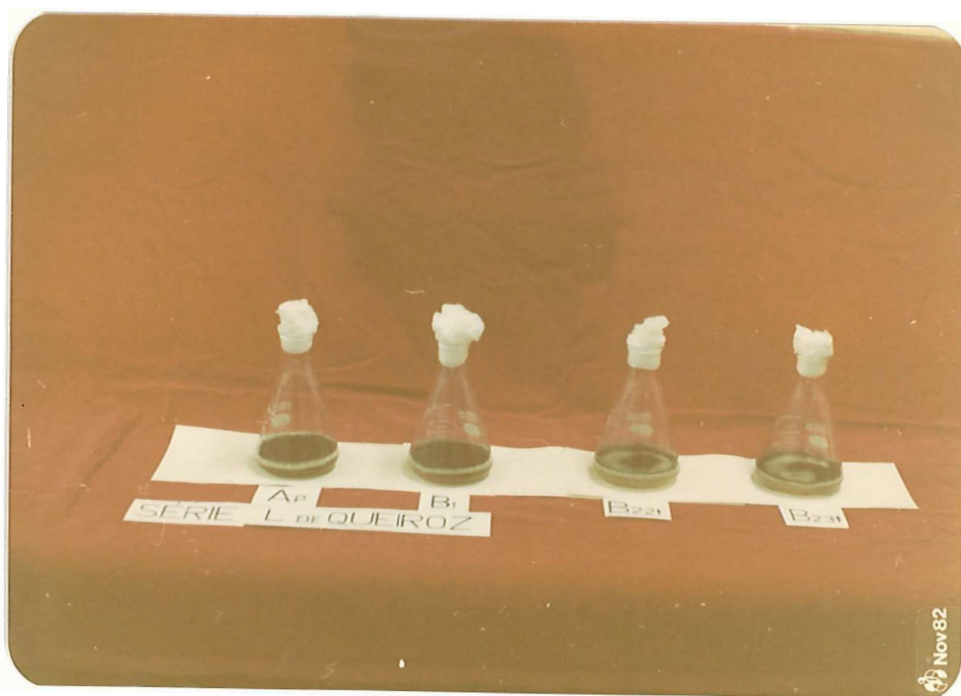


Foto nº 1 - Desenvolvimento de micélio de *A. niger* nos horizontes do perfil da Série Luiz de Queiroz, sem adição de zinco



Foto nº 2 - Desenvolvimento de micélio de *A. niger* nos horizontes do perfil da Série Bairrinho, sem adição de zinco.

e a equação linear correspondente.

A Fotografia nº 2, traz o teste microbiológico de amostras do horizontes do perfil da série Bairrinho, onde se vê a pequena produção de micélio no Ap.

A série Quebra-Dentre, cuja dose zero produziu 396,3 miligramas de micélio apresenta diferença significativa a 5% pelo teste de Tukey apenas em relação à dose 16 microgramas (710,7 miligramas). Entretanto, o estudo das regressões mostrou regressão linear e quadrática significativas. Na Tabela 11 encontra-se a equação correspondente quadrática e seus valores calculados. Nesta série também as doses mais elevadas de zinco não produziram as quantidades esperadas de micélio (710,7 miligramas<sup>x</sup>). Na Fotografia nº 6 pode-se observar as formações incompletas do micélio e a baixa esporulação.

As séries restantes, Iracema (294,4 miligramas) Guamium (327,0 miligramas) e Lageadinho (336,0 miligramas) têm comportamento bastante semelhante à Quebra-Dente, não atingindo com a dose de 16 microgramas de zinco as altas produções de micélio.

Na série Iracema, a resposta significativa a adição de zinco se deu na dose 4,0 (499,5 miligramas de micélio) pelo d.m.s. de Tukey a 5% (Tabela 9). O estudo de regres-

são mostrou para a série regressão quadrática e sua respectiva equação que se encontra na Tabela 11.

Na série Guamium a dose zero resultou na produção de 327,0 miligramas de micélio e a dose 16 de 719,7 miligramas, muito aquém das produções da Monte Olimpo e da Luiz de Queiroz como se vê na Tabela 9. Pela Fotografia nº 5, pode-se observar que neste solo, apesar de as primeiras doses apresentarem pouca produção de micélio mostram boa formação de esporos. O estudo de regressão revelou regressão quadrática significativa com a equação correspondente e as doses calculadas contidas na Tabela 11.

A série Lageadinho (336,0 miligramas), também não atingiu as altas produções de micélio na dose de 16 microgramas de zinco, mas apresentou produção mais homogênea em relação às doses aplicadas. A análise estatística das regressões mostrou significância para a linear e para a quadrática. Os cálculos foram feitos para a quadrática com a ajuda da equação respectiva, contidas os valores calculados e a equação na Tabela 11. Entre as 8 séries estudadas, pode-se admitir, que a Luiz de Queiroz se mostrou bem suprida de zinco.

Consultando a Tabela 11 observa-se que as séries Paredão Vermelho e Monte Olimpo, resultaram mal supridas de zinco, com baixas produções de micélios na dose zero e ex-





Foto nº 5 - Doses crescentes de Zn, em microgramas,  
na Série Guamium.



Foto nº 6 - Doses crescentes de Zn, em microgramas,  
na Série Quebra-Dente.

celentes respostas à aplicação do zinco, chegando a alcançar nas doses mais elevadas, produções equivalentes às da Luiz de Queiroz. Pode-se considerar que a carência de zinco foi corrigida com a aplicação do mesmo.

As séries Iracema, Guamium, Lageadinho, igualmente, destacaram-se como mal supridas de zinco, com baixas produções de micélio no nível zero, e, que reagiram bem às aplicações de zinco, sem, entretanto, alcançar os mesmos níveis de respostas das séries Paredão Vermelho e Monte Olimpo. Não houve nestes solos o desenvolvimento pleno do micélio como seria o esperado.

Quanto as séries Bairrinho e Quebra-Dente produziram na dose zero valores intermediários (Tabela 11) de micélio, reagindo bem a aplicação do zinco, mas sem atingir, também, o nível alcançado pelas séries Paredão Vermelho e Monte Olimpo, colocaram-se, portanto, entre os dois primeiros grupos.

Diversos autores, tais como, STEINBERG (1935), NICHOLAS (1950), WALLACE (1961) e BRASIL SOBRINHO (1966), admitiram que nas condições do teste do *Aspergillus niger*, a dose de 5 ou 6 microgramas para 0,25 g de solo, como sendo suficiente para um bom desenvolvimento do micélio, e, consequentemente, como parâmetros do teor adequado de zinco no solo.

Admitindo-se no presente trabalho a dose 6 como parâmetro, teríamos, em relação aos solos, com exceção de Luiz de Queiroz, as produções de 439,6 a 630,8 miligramas de micélio, enquanto, que, pelos padrões 1 e 2, 864 e 872 miligramas. Os padrões parecem ter produzido a mais enquanto alguns solos (o Quebra-Dente, em especial) a menos do esperado.

Pelo que se observou, pôde-se sentir que o teste microbiológico nas condições que foi utilizado apresenta, ainda algumas falhas que poderão ser sanadas com a intensificação do uso do processo e de seleção, inclusive, de uma linhagem de *Aspergillus niger* melhor apropriada. Se bem padronizado, poderá se tornar um excelente auxiliar para a fixação dos parâmetros do zinco no solo desde, numa segunda etapa, seja correlacionado com ensaio de campo.

#### 4.4.2. Aplicação do efeito das doses aplicadas de zinco pela produção relativa dos micélios

A fim de tentar uma melhor interpretação dos efeitos da aplicação das doses de zinco nas amostras de solo, já apresentado no capítulo anterior (4.4.1) em relação a peso do micélio, resolveu-se discutir as doses de uma maneira diferente, através das produções relativas.

É usual, em estudos de fertilidade do solo

(CATE e NELSON, 1965; VAN RAIJ, 1981), em ensaios de campo ou de vasos, visando o estabelecimento de classes de fertilidade, com vistas a recomendações de adubação, o emprego da produção relativa (PR) representada pela equação:

$$PR = \frac{100 \times \text{tratamento com omissão do nutriente}}{\text{tratamento completo}}$$

onde tratamento com omissão do nutriente representa a produção em espécie do ensaio de campo e de matéria seca e de vasos, recebendo todos os nutrientes menos o que está sendo pesquisado e o tratamento completo recebendo todos os nutrientes.

Esses valores são correlacionados com os teores químicos do solo correspondentes ao nutriente estudado. Colocando-se os dois valores em gráfico, é possível quando se trabalha com grande número de solos estabelecer os parâmetros de fertilidade para fins de recomendação de adubação. No caso presente, foi feita a transformação dos pesos de micélio em produção relativa, utilizando-se as doses zero (omissão) e a que deu melhor resposta na produção de micélio (completo). Sendo o número de solos muito pequeno (8) não se cogitou de fazer a correlação de teores químicos x produções relativas, procedendo-se apenas às comparações entre os dados apresentados na Tabela 12.

Os resultados foram obtidos dos valores calcu

lados, com exceção da série Luiz de Queiroz, cuja produção relativa (PR) foi calculada a partir dos resultados observados. Isso, porque, o referido solo na dose zero produziu uma quantidade de micélio (882,3 miligramas) cuja diferença para com a maior produção (953,9 miligramas) não foi significativa pelo teste de Tukey a 5%.

Tabela 12 - Produção relativa de micélios das séries de solos

Solos (Séries)	Produção Relativa	ppm de zinco solúvel		
		HCl 0,1N	EDTA	Ditizona
Luiz de Queiroz	92,4%	12,32	8,86	5,45
Quebra-Dente	57,0%	10,25	8,62	1,39
Bairrinho	56,0%	10,66	6,42	3,06
Lageadinho	51,0%	16,16	6,92	4,75
Iracema	40,0%	12,66	7,08	2,98
Monte Olimpo	38,0%	9,66	4,86	3,96
Guamium	38,0%	7,20	6,57	1,60
Paredão Vermelho	36,0%	10,66	6,68	2,67

Considerando-se as produções relativas do micélio e os teores químicos extraídos pela ditizona, que foi o processo que deu correlação significativa com o teste microbiológico, agrupou-se os 8 solos, segundo as suas necessidades em zinco em 3 grupos:

Grupo 1 - Bem suprido de zinco: Série Luiz de Queiroz

Grupo 2 - Médios em zinco:

Série Quebra-Dente

Série Bairrinho

Série Lageadinho

Grupo 3 - Mal supridos em zinco:

Série Iracema

Série Monte Olimpo

Série Guanium

Série Paredão Vermelho

## 5. CONCLUSÕES

1. Os teores de zinco total encontrados para as séries de solos da região de Piracicaba apresentaram-se entre 23 e 128 ppm de zinco.

2. As séries Bairrinho, Luiz de Queiroz e Guamium foram as mais elevadas em zinco total (46 a 128 ppm de zinco).

3. As séries Paredão Vermelho, Quebra-Dente, Monte Olimpo e Lageadinho apresentaram com teores de zinco total entre 23 e 55 ppm de zinco.

4. Os teores de zinco solúvel em HCl 0,1 N variaram entre 4,75 e 16,16 ppm de zinco, em relação às séries de solos. O HCl 0,1 N extraiu mais zinco do que as soluções do EDTA e da Ditizona.

5. Os teores de zinco solúvel na solução do EDTA- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  mostraram-se entre 3,34 e 8,86 ppm de zinco em relação às 8 séries.

6. Os teores de zinco solúvel na solução de ditizona-acetato de amônio se apresentaram entre 1,05 e 5,45 ppm de zinco. Não houve diferença na extração do zinco pela solução de EDTA e pela ditizona na maior parte dos solos.

7. Entre as formas solúveis de zinco, alguns solos mostraram maiores teores nos horizontes superficiais enquanto que em outros solos não houve diferenciação.

8. Pelo teste microbiológico nos perfis de solos, somente as séries Luiz de Queiroz e Bairrinho mostraram maior concentração de zinco nos horizontes superficiais. Nos demais não houve diferenciação.

9. Somente a solução extratora do HCl 0,1 N mostrou correlação entre zinco solúvel e zinco total.

10. Somente a solução de ditizona mostrou correlação com o teste microbiológico.

11. O teste microbiológico do *Aspergillus niger* foi eficiente na determinação de classes de solos em relação ao zinco.



1. Bem supridas em zinco:

Série Luiz de Queiroz

2. Moderadamente supridas:

Série Quebra-Dente

Série Bairrinho

Série Lageadinho

3. Mal supridas em zinco:

Série Iracema

Série Monte Olimpo

Série Guamium

Série Paredão Vermelho

## 6. LITERATURA CITADA

ALLEY, M.M.; MARTENS, D.C.; SCHNAPPINGER, Jr.; M.G.; HAWKINS, G.W. *Proceedings. Soil Science Society of America*, Ann Arbor, 30(5):621-623, 1972.

ALSTON, A.M. & MCCONAGHY, S. The EDTA-extractable copper and zinc contents of soils in Northern Ireland. *Rec. Agric. Res. Min. Agric. North Ire.* 14: 49-59, 1965. Apud *Soils and Fertilizers*, Farnham Royal, 29(2):141, 1966. (Resumo).

APOSTOLAKIS, G.G. & DOUKA, C.E. Distribution of macro and micronutrients in soil profiles developed on lithosequences and under biosequences in Northern Greece. *Proceedings. Soil Science Society of America*, Ann Arbor, 34(2): 290-296, 1970.

ARZOLLA, S.D.P.; HAAG, H.P.; MALAVOLTA, E. Estudos sobre a alimentação mineral do cafeeiro. VII. Estudo de absorção e translocação do radiozínco no cafeeiro. *Anais. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"*, Piracicaba, 19: 35-52, 1962.

AUBERT, H. & PINTA, M. *Trace elements in soils*. Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing, 1977. p. 85-93.

BAUGHMAN, N.M. *The effect of organic matter on the retention of zinc by the soils*. Lafayette, 1956. p.839-840. (PHD-Lafayette Indiana).

BENES, S. Distribution and migration of trace elements in rocks and soils of the Flysch zone Beskidi mountains. *Sb. vys. Sk. zemed. Praze*, 1963. p.73-80. *Soils and Fertilizers*, Farnham Royal, 30: 345, 1967. (Resumo).

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

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

BOLT, G.H. & BRUGGENWERT, M.G.M., ed. *Soil chemistry: a basic elements*. Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing, 1978. p.236-238.

BRADFORD, G.R. et alii. Total contents of nine mineral elements in fifty selected benchmark soil profiles of California. *Hilgardia*. Berkeley, 38(14): 541-556, 1967.

BRASIL SOBRINHO, M.O.C. do. *Levantamento do teor de boro em alguns solos do Estado de São Paulo*. Piracicaba, 1965. 135 p. (Livre-Docência-ESALQ).

\_\_\_\_\_. *Levantamento do teor de zinco em alguns solos do município de Piracicaba*. Piracicaba, 1966. 96 p. (Professor-ESALQ).

\_\_\_\_\_.; FREIRE, O.; SILVEIRA, R.I. Zinco em alguns solos de Piracicaba. Avaliação por testes microbiológicos. *Revista de Agricultura*, Piracicaba, 55(2): 63-81, maio, 1980.

\_\_\_\_\_.; \_\_\_\_\_.; \_\_\_\_\_. Zinco em alguns solos de Piracicaba: avaliação por testes químicos. *Revista de Agricultura*, Piracicaba, 54(4): 253-261, dez. 1979.

\_\_\_\_\_.; \_\_\_\_\_.; \_\_\_\_\_. Zinco em solo e na planta. *Revista de Agricultura*, Piracicaba, 54(3): 138-148, set. 1979.

- BROWN, A.L. & KRANTZ, B.A. Zinc deficiency diagnosis -  
-through soil analysis. *California agriculture*, Berkeley,  
14(6): 8-9, 1961.
- \_\_\_\_\_.; \_\_\_\_\_.; MARTIN, P.E. Plant uptake and fate of  
soil applied zinc. *Proceedings. Soil Science Society of  
America*, Ann Arbor, 26(2): 167-170, 1962.
- \_\_\_\_\_.; QUICK, J.; EDDINGS, J.L. A comparison of  
qualitative methods for soil zinc. Contribution from  
department of soils and plant nutrition. Davis, University  
of California, 1970.
- CAMPOS, H. *Estatística experimental não-paramétrica*. Piracicaba,  
Departamento de Matemática e Estatística, 1976. 322 p.
- CATE, R.B.JR. & NELSON, L.A. A rapid method for correlation  
of soil test analysis with plant response data. North  
Carolina Agric. Exp. Stn., International Soil Testing  
Series. Tech. Bull. N° 1. 1965.
- COFFMAN, C. B. & MILLER, J.R. Response of corn in the  
greenhouse to soil applied zinc and a comparison of three  
chemical extractions for determining available zinc.  
*Proceedings. Soil Science Society of America*, Ann. Arbor,  
37(5): 721-724, 1973.

- CONNOR, J.; SHIMP, N.E.; TEDROW, J.C.F. A spectographic study of the distribution of trace elements in some podzolic soils. *Soil Science*, Baltimore, 83(1): 67-73, 1957.
- DANKERT, W.W. & DREW, J.V. Pedogenic distribution of zinc in mollisols and associated entisols in Nebraska. *Proceedings. Soil Science Society of America*, Ann Arbor, 34(6): 916-919, 1970.
- DELECOUR, F. Distribution of the Cu, Zn and Mo in forest soils of the Belgium Ardennes. I. Total contents. *Pedologie*, 18: 43-62, 1968. Apud *Soils and Fertilizers*, 32: 239, 1960. (Resumo).
- ELGABALY, M.M. Mechanism of zinc fixation by colloidal clays and related minerals. *Soil Science*, Baltimore, 69(3): 167-173, 1950.
- EVANS, C.E.; WEAR, J.I.; HAJEK, B.F.; COPE JR.; J.I. The relationship of zinc removed by corn and sorghum in medium to fine textured soils. *Communication. Soil Science and Plant Analysis*, New York, 5(2): 105-113, 1974.
- EYSINGA, J.P.N.L.; VAN DIJK, P.A.; DE BES, S.S. The extractable zinc content of soil in the Netherlands determined by various methods. *Comm. Soil Science and Analysis*, New York, 9(2): 153-167, 1978.

- JOUIS, E. & LECACHEUX, M.J. Une méthode de routine pour le dosage du zinc dans les sols. Application aux sols de Haute Normandie. *Annales des Agronomiques*, Paris, 15: 488-518, 1964.
- JUANG, T.C. & KAO, M.M. Zinc adsorption by sugarcane soils of Taiwan. 1. Effect of exchangeable cation and zinc concentration of zinc adsorption and the model of adsorption isotherm. *Report of the Taiwan Sugar Research Institute*, (62): 41-51, 1973.
- KANEHIRO, Y. & SHERMAN, G.D. Distribution of total and 0,1 N hydrochloric acid-extractable zinc in Hawaiian soil profiles. *Proceedings. Soil Science Society of America*, Ann Arbor, 31(3): 394-399, 1967.
- KEMPER, W.D. & CHEPIL, W.S. Size distribution of aggregates. In: *Methods of Soil analysis*. Part 1. Madison, American Society of Agronomy, 1965. p. 499-510.
- KLEMM, K.H. & BERGMANN, W. Investigation of the choice of a method for determining available Zn in soils of the German Democratic Republic. *Archiv für Acker- und Pflanzenbau und Bodenkund*, Berlin, 15(10): 831-840, 1971.
- KRAUSKOPF, K.B. Geochemistry of micronutrients. In: MORTVEDT, J.J. & GIRDANO, P.M.; LINDSAY, W.L. ed. *Micronutrients in agriculture*. Madison, Soil Science Society of America, 1972. p. 7-36.

- FRIED, M. & BROESHART, H. *The soil plant system in relation to inorganic nutrition*. New York, Academic Press, 1967. 176 p.
- HATIN, K. & SEDBERRY JR., J.E. The profile distribution of zinc in selected soils in Louisiana. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, New York, 7(5): 453-464, 1976.
- HERVIEU, J. & NALOVIC, L. Dosage des éléments cobalt, nickel, cuivre et zinc et leur distribution dans quelques types de sols de Madagascar. *Cah. Pedol., Orstom*, 3: 237-267, 1965.
- HEWITT, E.J. *Sand and water culture methods used in the study of plant nutrition*. Farnham Royal, Commonwealth Agricultural Bureaux, 1952. 241 p. (Techn. Comm. 22).
- HODGSON, J.F. Chemistry of the micronutrient elements in soils. *Advances in Agronomy*, New York, 15: 119-154, 1963.
- HORWITZ, W., ed. *Official methods of analysis of the Association of Official Agricultural Chemists*. Washington, 1960. p. 333-335.
- JACINTHO, A.O.; CATANI, R.A.; PIZZINATO, A. Extração e determinação do teor de zinco solúvel no solo. *Anais. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"*, Piracicaba, 28: 275-285, 1971.



LEEPER, G.W. Factors affecting availability of organic nutrients in soils with special reference to micronutrient metals. *Annual Review Plant physiology*, Palo Alto, 3: 1-16, 1952.

LINDSAY, W.L. Inorganic phase equilibria of micronutrients in soils. In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P.M.; LINDSAY, W.L. *Micronutrients in agriculture*. Madison, Soil Science Society of America, 1972. p. 41-57.

\_\_\_\_\_. Inorganic reactions of sewage wastes in soils. Recycling municipal sludges and effluents on land. In: BOLT, G.H. & BRUGGENWERT, M.G.M. *Soil chemistry: a basic elements*. Amsterdam. Elsevier Scientific Publishing, 1973. p. 236-239.

\_\_\_\_\_.; NORVELL, A. Equilibrium relationships of  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^3$ ,  $Ca^2$ , and  $H^+$  with EDTA and DPTA in soils. *Proceedings. Soil Science Society of America*, Ann Arbor, 33(1): 62-68, 1969.

MARTENS, D.C. & CHESTERS, G. Comparison of chemical tests for estimation of the availability of soil zinc. *Journal Science and Food Agriculture*, London, 18:187-193, May, 1967.

\_\_\_\_\_.; \_\_\_\_\_.; MURDOCK, J.T. Available zinc status of Wisconsin soils as determined by A. Niger. *Agronomy Journal*, Madison, 56(2): 262-265, 1964.

- MARTENS, D.C.; CHESTERS, G.; PETERSON, L.A. Factors controlling the extractability of soil zinc. *Proceedings. Soil Science Society of America*, Ann Arbor, 30(1): 67-69, 1966.
- MELLO, F.A. F. de; BRASIL SOBRINHO, M.O.C.; ARZOLLA, S. *Apostilas de práticas de química agrícola, análises de solos*. Piracicaba, Departamento de Química, 1965. 47 p.
- MICRONUTRIENTS: a new dimension in agriculture. Peoria, National Fertilizer Solution Association, 1971. 67 p.
- MITCHELL, R.L. Trace elements in soils. In: BEAR, F.E., ed. *Chemistry of soil*. New York, Reinhold, 1964. p. (ACS Monograph, 160).
- NAIR, G.C.K. & MEHTA, B.V. Status of zinc in soils of Western India. *Soil Science*, Baltimore, 87(2): 155-159, 1959.
- NAVROT, J. & GAL, M. Effect of soil clay type on the availability of zinc in some mediterranean rendzina soils. *Journal of Soil Science*, Oxford, 22(1): 1-4, 1971.
- NELSON, J.L. & MELSTED, S.W. The chemistry of zinc added to soil and clays. *Proceedings. Soil Science Society of America*, Ann Arbor, 19(4): 439-443, 1955.

- NICHOLAS, D.J.D. Use of *Aspergillus niger* for determining magnesium, copper, zinc and molybdenum in soils. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, London, 1:339-344, 1950.
- NOGUEIRA, C.S. *Análise de regressão através da justaposição de submodelos polinomiais*. Piracicaba, Departamento de Matemática e Estatística/ESALQ, 1980. 15 p.
- NORVELL, W.A. & LINDSAY, W.L. Reactions of EDTA complexes of Fe, Zn, Mn, and Cu with soils. *Proceedings. Soil Science Society of America*, Ann Arbor, 33(1): 86-91, 1969.
- OERTEL, A.C. Relation between trace elements concentration in soils and parent material. *Journal of Soil Science*, Oxford, 12(1): 119-128, 1961.
- PIMENTEL GOMES, F. *Curso de estatística experimental*. Piracicaba, Nobel, 1973. 430 p.
- PRINCE, A.L. Methods in soil analysis. In: BEAR, F.E., ed. *Chemistry of the soil*. New York, Reinhold, 1964. p.328-362.
- RANZANI, G.; FREIRE, O.; KINJO, T. *Carta de solos do município de Piracicaba*. Piracicaba, Centro de Estudos de Solos, 1966. 85 p.

SAEED, M. & FOX, R.L. *Influence of residual phosphat fertilizer on labile and extractable zinc in Hawaii soils.* Tandojam, Atomic Energy Agric. Res. Center, 1974.

SANTANA, C.J.L. de. *Formas totales y disponibles de zinc, cobre, manganeso, hierro y molibdeno en suelos de la region cacaotera da Bahia, Brasil.* Turrialba, 1971. 113 p. (M.S. - IICA).

\_\_\_\_\_.; & IGUE, K. *Formas de micronutrientes em solos da região cacaureira da Bahia. Brasil. Revista Interamericana de Ciências Agrícolas, Caracas, 22(1): 73-80, 1972.*

SARRUGE, J.R. *Soluções nutritivas. Summa Phytopathologica, Piracicaba, 1(3): 231-233, setembro, 1975.*

SEDBERRY JR.; MILLER, J.E.; SAID, M.B. *An evaluation of chemical methods for extracting zinc from soils.* Baton Rouge, Louisiana Agricultural Experimental Station, 1979.

SHAW, E. & DEAN, L.A. *Use of dithizone as an extractant to estimate the zinc nutrient status of soils. Soil Science, Baltimore, 73(4): 341-347, 1952.*

SINHA, M.K.; DHILLON, S.K.; DHILLON, K.S.; DYAMOUND, S. *Solubility relationships of iron, manganese, copper and zinc in alkaline and calcareous soils. Australian Journal Research, East Melbourne, 1978.*

- SIX, L. Investigation on zinc contents in profiles of alluvia of the Rāba river. *Agrokēm*, Talajt, 19:311-322, 1970. Apud *Soils and Fertilizers*, Farnham Royal, 34(5): 482, 1971. (Resumo).
- STANCHEV, L.; GEYURON, G.; MASHEV, N. Zinc as a trace element in the principal types and sub-types of Bulgarian soils. *Pishkanov*, 4: 133-144, 1961. Apud *Bibliography on availability of copper and zinc in soils (1962-1966)*, 1090: 23, 1966.
- STANTON, D.A. & BURGER, R. Du T. Availability to plants of zinc adsorbed by soil and hydrous iron oxides. *Geoderma*, Amsterdam, 1(1): 13-17, 1967.
- STEINBERG, R.A. Nutrient-solution purification for removal of heavy metals in deficiency investigations with *Aspergillus niger*. *Journal of Agricultural Research*, Washington, 51(5): 413-424, 1935.
- STEVENSON, F.J. & ARDAKANI, M.S. Organic matter reactions involving micronutrients in soils. In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P.M.; LINDSAY, W.L. *Micronutrients in agriculture*. Madison, Soil Science Society of America, 1972. p. 79-110.

SWABY, R.J. & PASSEY, B.I. Availability of trace elements from rocks and minerals by *Aspergillus niger*. *Australian Journal Agricultural Research*, Adelaide, 4: 292-304, 1953.

SWAINE, D.J. The trace element content of soils. *Soil Science Technical Communication, Commonwealth Bureaux*, London, n. 48, 1955.

TILLER, K.G. Silicic acid and the reaction of zinc with clays. *Nature*, London, 214(5090): 852, 1967.

\_\_\_\_\_. Weathring and soil formation on dolerit in Tasmania with particular reference to several trace elements. *Australian Journal of Soil Research*, East Melbourne, 1(1): 74-90, 1963.

TIWARI, K.N. & PATHAK, A.N. Evaluation of soil test for zinc in central alluvial soils of Uttar Pradesh. *Journal of Indian Society of Soil Science*, Uttar, 24(2): 199-205, 1976.

TRIERWEILER, J.F. & LINDSAY, W.L. EDTA-amonium carbonate soil test for zinc. *Proceedings. Soil Science Society of America*, Ann Arbor, 33(1): 49-53, 1969.

TUCKER, T.C. & KURTZ, L.T. A comparison of several chemical methods with bio-assay procedure for extracting zinc from soil. *Proceedings. Soil Science Society of America*, Ann Arbor, 19(4): 477-481, 1955.

- TUCKER, T.C.; KURTZ, L.T.; KYNCH, D.L. Zinc status of some Illinois soils by an aspergillus niger method. *Proceedings. Soil Science Society of America*, Ann Arbor, 17(2): 111-114, 1953.
- VALADARES, J.M.A. da S. *O zinco em solos de São Paulo*. Piracicaba, 1972. 72 p. (Doutoramento-ESALQ).
- VAN RAIJ, B. Avaliação da fertilidade do solo. Instituto da Potassa & Fosfato (EUA). 1981. p. 62-68.
- VANDECAVEYE, S.C. Biological methods of determining nutrients in soils. In: *Diagnostic techniques for soils and crops*. Washington, American Potash Institute, 1948. p. 199-230.
- VETTORI, L. Métodos de análise de solo. *Boletim técnico*. Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, Rio de Janeiro, (7): 1-24, jul. 1969.
- VIETS JR., F.G. & BOAWN, L.C. In: BLACK, C.A., ed. *Methods of soil analysis. Part 2: Chemical and microbiological properties*. Madison, American Society of Agronomy, 1965. p. 1090-1101.
- \_\_\_\_\_.; & LINDSAY, W.L. Testing soils for zinc, copper, manganese, and iron., In: WALSH, L.M. & BEATON, J.D. ed. *Soil testing and plant analysis*. Madison, Soil Science Society of America, 1973. p. 153-172.

- VINOGRADOV, A.P. *The geochemistry of rare and dispersal chemical elements in soils*. New York, Consultants Bureau, 1959. 209 p.
- WALLACE, T. *The diagnosis of mineral deficiencies in plants*. London, Her Majesty's Stationery Office, 1961. 125 p.
- WEAR, J.I. & SOMMER, A.L. Acid extractable zinc of soils in relation to the occurrence of zinc deficiency symptoms of corn: a method of analysis. *Proceedings. Soil Science Society of America*, Ann Arbor, 12(2): 143-144, 1947.
- WRIGHT, J.R.; LEVICH, R.; ATKINSON, H.J. Trace element distribution in virgin profiles representing four great soil groups. *Proceedings. Soil Science Society of America*, Ann Arbor, 19(3): 340-344, 1955.