

# AVALIAÇÃO DE MÉTODOS QUÍMICOS PARA EXTRAÇÃO DE ZINCO DISPONÍVEL NO SOLO PARA MUDAS DE CAFÉ<sup>1</sup>

PEDRO LUIZ OLIVEIRA DE ALMEIDA MACHADO<sup>2</sup> e MARCOS ANTONIO PAVAN<sup>3</sup>

**RESUMO** - Foi avaliado em casa de vegetação a resposta de mudas de café (*Coffea arabica*) à aplicação de Zn em solos ácidos em vários níveis de pH, ajustados com CaCO<sub>3</sub>. As doses de Zn aplicadas no solo foram de 0, 5, 10 e 20 µg/g como ZnSO<sub>4</sub>. Os teores de Zn nas plantas aumentaram com as aplicações de ZnSO<sub>4</sub> no solo e diminuíram com a elevação do pH. A solubilidade do Zn nos solos diminuiu linearmente com a elevação do pH de quatro a sete. Foi observada a seguinte ordem de extração: HCl 0,1N > HCl 0,05N + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,025N > NH<sub>4</sub>OA<sub>C</sub> 1N pH 4,8 > DTPA > EDTA > solúvel em água. Os extratores ácidos, HCl 0,1N e HCl 0,05N + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,025N, proporcionaram as melhores correlações com o Zn absorvido pelas plantas em pH < 5,5. A eficiência destes extratores ácidos diminuiu com a elevação do pH. Os extratores quelatizantes, EDTA e DTPA, foram mais sensíveis do que os ácidos diluídos para indicar a disponibilidade de Zn para as plantas em pH > 6,2.

Termos para indexação: *Coffea arabica*, micronutriente, teste de solo.

## EVALUATION OF CHEMICAL METHODS FOR EXTRACTING AVAILABLE ZINC IN ACID SOILS FOR COFFEE

**ABSTRACT** - The response of coffee (*Coffea arabica*) seedlings to applied Zn on acid soils that had been limed to give a range of pH values was investigated in the greenhouse. Zinc sulfate was mixed with soils at the rate of 0, 5, 10 and 20 µg/g of Zn. The Zn content of the plants increased with Zn application and decreased with increasing pH. The solubility of Zn in the soils decreased markedly with increasing pH from four to seven. The order of extractability was 0.1N HCl > 0.05N HCl + 0.025N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > NH<sub>4</sub>OA<sub>C</sub> 1N pH 4.8 > DTPA > EDTA > water soluble. The 0.1N HCl and double acid extractants gave higher correlation with Zn uptake under pH < 5.5. The efficiency of these acid extractants decreased with increasing pH. The DTPA and EDTA tended to be more indicative of Zn uptake by coffee plants under pH > 6.2 than acid solutions.

Index terms: *Coffea arabica*, micronutrient, soil test.

## INTRODUÇÃO

A deficiência de Zn em cafeeiros é uma das mais generalizadas nas regiões produtoras do Brasil, reduzindo o desenvolvimento das plantas e a produção de frutos (Chebabi & Gonçalves 1970). Aplicações foliares e no solo com produtos químicos contendo Zn, são os métodos utilizados para correção da deficiência do micronutriente.

Aplicações foliares de Zn são as mais utilizadas para corrigir a deficiência, principalmente nas formas de sulfato, óxido e hidróxido, as quais são freqüentemente incorporadas nas pulverizações para o controle de doenças e pragas. Entretanto, há uma série de desvantagens das aplicações foliares, tais como: necessidade de aplicações periódicas,

compactação do solo causado pelo tráfico de equipamentos pesados, necessidade de água disponível, dificuldades de aplicações em locais com topografia acentuada e desuniforme, etc. Além do exposto, a grande demanda de nutrientes por cultivares mais produtivas e maior disponibilidade de Zn em solos ácidos (Jeffery & Uren 1983), têm aumentado o interesse pela aplicação do Zn no solo visando suprir as necessidades das plantas em uma única aplicação anual.

O conhecimento dos fatores que influenciam a disponibilidade de Zn no solo é um passo importante para evitar respostas contraditórias da planta à aplicação do micronutriente. Um grande número de métodos analíticos tem sido utilizado para determinar a disponibilidade de Zn no solo (Freire & Brasil Sobrinho 1980, Brown et al. 1971, Lindsay & Norvell 1978). Entretanto, há necessidade de calibração e determinação das correlações entre os teores de Zn extraídos pela planta e pelo método analítico, para que os mesmos possam ser

<sup>1</sup> Aceito para publicação em 7 de outubro de 1986.

<sup>2</sup> Eng. - Agr., Fundação Instituto Agrônômico do Paraná (IAPAR), bolsista do CNPq, Caixa Postal 1331, CEP 86100 Londrina, PR.

<sup>3</sup> Eng. Agr., Ph.D., IAPAR.

utilizados com maior exatidão no diagnóstico das necessidades do micronutriente para o cafeeiro.

Assim sendo, foi conduzido um experimento em casa de vegetação para avaliar as respostas das mudas de café à aplicação de Zn em dois solos importantes da região cafeeira e testar alguns métodos químicos para extração do Zn disponível no solo em diferentes níveis de pH ajustados com  $\text{CaCO}_3$ .

### MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido em vaso na casa de vegetação com um Latossolo Roxo distrófico (LRd) e um Latossolo Vermelho-Escuro distrófico (LEd) coletados em Londrina e Jaguapitã, respectivamente. Amostras de solos foram secas ao ar (TFSA) e moidas para caracterização química e física (Tabela 1). A seguir foi adicionado  $\text{CaCO}_3$  em doses necessárias para elevar o pH original (< 5,0) para 5,5 e 6,0. As quantidades do corretivo foram determinadas pela seguinte equação obtida em um experimento preliminar de incubação do solo com doses crescentes de  $\text{CaCO}_3$ :

$$y = 4,6 + 0,38 \times (0,987^{**}) \text{ LRd}$$

$$y = 4,8 + 0,74 \times (0,979^{**}) \text{ LEd}$$

sendo:

$$y = \text{pH e } x = \text{g de } \text{CaCO}_3/\text{kg de solo}$$

Após as aplicações do  $\text{CaCO}_3$ , os solos foram incubados por um período de quatro semanas com a umidade mantida próxima à 90% da capacidade de campo. A seguir, foram adicionadas quatro doses de Zn (0, 5, 10 e 20  $\mu\text{g/g}$ ), como  $\text{ZnSO}_4$ , em cada nível de pH do solo (original, 5,5 e 6,0).

TABELA 1. Análise dos solos.

Parâmetros analisados	LRd	LEd
pH (0,01 M $\text{CaCl}_2$ )	4,72	4,86
Al meq/100 g	1,00	0,30
Ca meq/100 g	3,10	0,60
Mg meq/100 g	0,99	0,16
K meq/100 g	0,77	0,10
P $\mu\text{g/g}$	19,20	3,40
CO (%)	1,74	0,62
Argila (%)	75,00	11,00
Silte (%)	10,00	1,00
Areia (%)	15,00	88,00

A cultivar Catuai Vermelho foi utilizada como indicadora do experimento, sendo transplantada no estágio de "palito de fósforo" no centro de cada vaso. A umidade do solo foi mantida durante o desenvolvimento das plantas, próxima à capacidade de campo com o auxílio de tensio-

metros. Durante a condução do experimento, as mudas de café foram irrigadas com a solução diluída, o Hoagland-menos Zn, aplicada nos seguintes estágios de desenvolvimento das plantas: segundo, quarto, sexto e oitavo par de folhas.

O experimento foi encerrado quando as plantas apresentavam o décimo segundo par de folhas completamente desenvolvidos. As raízes, caules, ramos e folhas foram coletados separadamente, lavados em água destilada, secados à 70°C, moídos e armazenados para análise química. A extração dos nutrientes nos tecidos foi segundo o método proposto por Miyazawa et al. (1984).

Foram utilizados os seguintes extratores para avaliar a disponibilidade de Zn no solo: HCl 1N, HCl 0,1N; HCl 0,05N; HCl 0,05N +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,025N (solução de Mehlich);  $\text{NH}_4\text{OAc}$  1N pH 4,8; EDTA- $\text{Na}_2$  0,0005M +  $\text{CaCl}_2$  0,01M tamponado no pH do solo com trietanolamina (TEA) 0,1M; DTPA 0,005M +  $\text{CaCl}_2$  0,01M tamponado no pH do solo com TEA e pasta de saturação. Com excessão da pasta de saturação, utilizou-se a relação solo: solução de 2,5 g: 25  $\text{cm}^3$  e agitação por um hora.

O procedimento de preparo da pasta de saturação consistiu da transferência de 100 g de TFSA para frascos plásticos, adição de água destilada até o ponto de saturação (28% LEd e 58% LRd), seguido por um repouso de aproximadamente doze horas e extração da solução do solo à vácuo.

Os teores de Zn nos extratos de solo e planta foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica.

O delineamento experimental foi o de parcelas subdivididas com doze tratamentos e quatro repetições apresentando as doses de  $\text{CaCO}_3$  nas parcelas e as de Zn nas subparcelas.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Aplicações de  $\text{ZnSO}_4$  no solo em diferentes níveis de pH, causaram alterações significativas nos teores de Zn nas folhas das mudas de café (Tabela 2). A concentração de Zn na folha aumentou com a elevação das doses do micronutriente no solo e diminuiu com o aumento do pH. Em geral, a concentração de Zn nas folhas foi sempre superior à considerada como necessária para manter o cafeeiro produtivo (> 10  $\mu\text{g/g}$ ) (Lott et al. 1961). Nas condições do experimento, os níveis superiores a 20  $\mu\text{g/g}$  de Zn nas folhas não causaram alterações significativas no peso seco das plantas (dados não apresentados).

A diminuição na concentração de Zn nas folhas com a elevação do pH foi também observada por Chaves et al. (1984) em um experimento de calagem para o cafeeiro em condições de campo. Este

fato pode ser em decorrência da diminuição na solubilidade do Zn com o aumento do pH (Fig. 1). Os resultados demonstram que as concentrações das formas solúveis do zinco ( $Zn^{2+}$ ,  $ZnOH^+$  e complexos solúveis com compostos orgânicos) diminuíram linearmente em ambos os solos com a elevação do pH de 4,0 a 7,0.

Como seria esperado, os teores de Zn extraídos dos solos foram dependentes das características químicas dos reagentes (Fig. 2 e 3). As soluções de ácidos diluídos (HCl 0,1N, HCl 0,05N +  $H_2SO_4$ , 0,025N e  $NH_4OAc$  1N pH 4,8) extraíram proporcionalmente mais Zn dos solos do que os agentes quelatizantes (DTPA e EDTA). A ordem decrescente da extração nos níveis de pH estudado foi a seguinte: HCl 0,1N > HCl 0,05N > HCl 0,05N +  $H_2SO_4$  0,025N >  $NH_4OAc$  1N pH 4,8 > DTPA > EDTA > pasta de saturação. Em ambos os solos, os teores de Zn extraídos aumentaram com a diminuição do pH e elevação das doses de  $ZnSO_4$  adicionadas ao solo. Esses resultados demonstram que, de modo geral, os extratores utilizados refletiram adequadamente a redução na solubilidade do Zn causada pela calagem. A utilização de extratores químicos na faixa de pH da maioria dos solos agrícolas do Brasil, é um dos principais critérios a ser considerado para avaliar a disponibilidade do nutriente para as plantas.

TABELA 2. Efeito dos tratamentos na concentração de zinco nas folhas.

pH (CaCl <sub>2</sub> 0,01M)	Concentração de Zn na folha (µg/g) *			
	Zn adicionado no solo (µg/g)			
	0	5	10	20
	LRd			
4,7	23aA	36aB	58aC	96aD
5,5	18bA	30bB	36bB	55bC
6,0	16bA	27bB	31bB	39cC
	LEd			
4,8	20aA	40aB	51aC	88aD
5,5	16bA	28bB	33bB	38bC
6,0	14bA	20cB	22cB	25cB

\* Teste de Tukey a nível de 5%. As comparações para cada valor de pH foram feitas com letras minúsculas na vertical e para cada dose de Zn aplicado no solo com letras maiúsculas na horizontal.

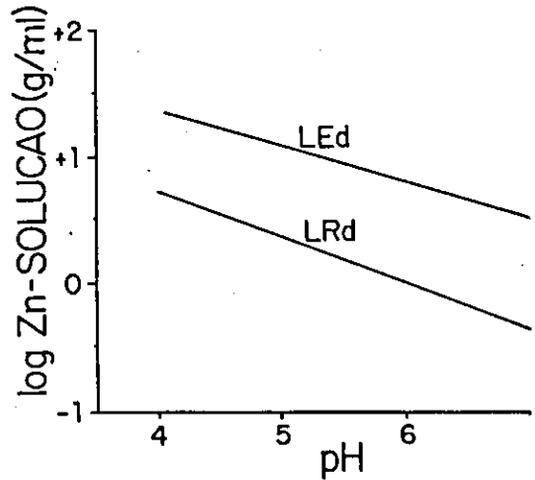


FIG. 1. Relação entre pH e o teor de zinco solúvel.

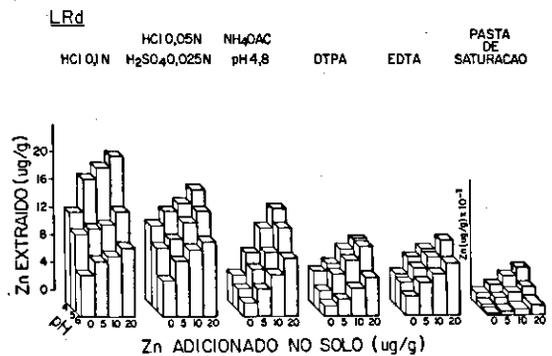


FIG. 2. Zinco extraído de um LRd por alguns reagentes químicos, exceto HCl 1N e HCl 0,05N.

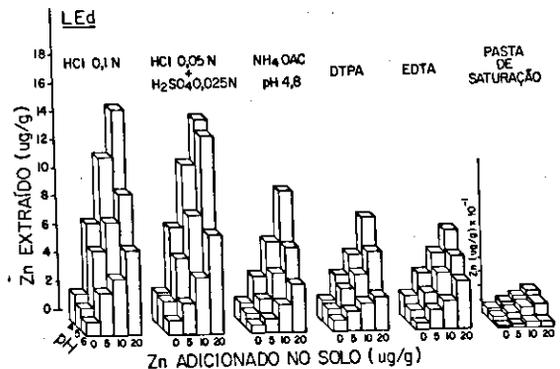


FIG. 3. Zinco extraído de um LEd por alguns reagentes químicos, exceto HCl 1N e HCl 0,05N.

Os coeficientes de regressão ( $r^2$ ) obtidos entre os teores de Zn extraídos pelos reagentes químicos e os absorvidos pelas mudas de café (Tabela 3)

demonstram um comportamento diferencial de cada extrator nos diferentes níveis de pH. As soluções com ácidos diluídos, HCl 0,1N e HCl 0,05N + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,025N (solução de Mehlich), comportaram-se como os melhores extratores de Zn em pH menor que 5,5. A eficiência dos extratores ácidos diminuiu quando o pH foi superior a 6,0. Esta conclusão concorda com os resultados publicados por Tucker & Kurtz (1955) e Wear & Evans (1968). Por outro lado, os agentes quelatizantes, EDTA e

DTPA, foram os mais eficientes para extração de Zn nos solos com pH > 6,2. As vantagens do uso da solução de DTPA para os solos neutros e calcários do Colorado (Lindsay & Norvell 1978), foram anuladas nos solos ácidos contendo caolinita como mineral dominante de argila. A análise dos resultados demonstra que não há um único problema químico associado com a extração de Zn nos solos ácidos, mas uma interação de fatores ambientais que alteram a eficiência dos reagentes.

TABELA 3. Coeficientes de regressão ( $r^2$ ) entre os teores de Zn extraídos do solo pelos reagentes químicos e o absorvido pelas mudas de café.

Extrator	pH (CaCl <sub>2</sub> 0,01M)					
	LRd			LEd		
	4,7	5,5	6,2	4,8	5,5	6,3
HCl 1N	0,01ns	0,27ns	0,42ns	0,83*	0,50ns	0,56ns
HCl 0,1N	0,88**	0,79*	0,65ns	0,99***	0,78*	0,76*
HCl 0,05N	0,02ns	0,41ns	0,55ns	0,60ns	0,50ns	0,80*
HCl 0,05N + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,035N	0,83**	0,76*	0,23ns	0,99***	0,93**	0,34ns
NH <sub>4</sub> OA <sub>c</sub> 1N pH 4,8	0,74*	0,73*	0,46ns	0,94***	0,96***	0,73*
EDTA	0,18ns	0,71*	0,85**	0,31ns	0,90**	0,91**
DTPA	0,28ns	0,40ns	0,81**	0,50ns	0,56ns	0,88**
Pasta de saturação	0,11ns	0,01ns	0,86*	0,89**	0,87**	0,86**

\* Significativo ao nível de 5%.

\*\* Significativo ao nível de 1%.

\*\*\* Significativo ao nível de 0,1%.

ns = Não-significativo.

### CONCLUSÕES

1. A solubilidade de Zn no solo diminuiu linearmente com a elevação do pH de 4 a 7.

2. O teor de Zn nas plantas aumentou com as aplicações de ZnSO<sub>4</sub>, no solo e diminuiu com a elevação do pH.

3. Ordem de extração: HCl 0,01N > HCl 0,05N + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,025N > NH<sub>4</sub>OA<sub>c</sub> 1N pH 4,8 > DTPA > EDTA > pasta de saturação.

4. Os extratores ácidos, HCl 0,1N e HCl 0,05N + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,025N, foram os mais eficientes para extração de Zn nos solos com pH < 5,5 e os quelatizantes, EDTA e DTPA, para condições de pH > 6,2.

### REFERÊNCIAS

- BROWN, A.L.; QUICK, J.; EDDINGS, J.L. A comparison of analytical methods for soil zinc. Proc. Soil Sci. Soc. Am., 35:105-7, 1971.
- CHAVES, J.C.D.; PAVAN, M.A.; IGUE, K. Respostas do cafeeiro à calagem. Pesq. agropec. bras., 19(5):573-82, 1984.
- CHEBABI, A. & GONÇALVES, J.C. Deficiências minerais no cafeeiro. Campinas, CATI, 1970. 28p. (Boletim técnico, 56)
- FREIRE, O. & BRASIL SOBRINHO, M.O.C. Comparação de alguns métodos para avaliação do zinco disponível em solos. R. Agric., Piracicaba, 60:157-73, 1980.
- JEFFERY, J.J. & UREN, N.C. Copper and zinc species in the soil solution and the effects of soil pH. Aust. J. Soil Res., 21:479-88, 1983.

- LINDSAY, W.L. & NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *J. Soil Sci. Soc. Am.*, 42:421-8, 1978.
- LOTT, W.L.; MCCLUNG, A.C.; VITA, R. de; GALLO, J. R. Levantamento de cafezais em São Paulo e Paraná pela análise foliar. São Paulo, IBEC Research Institute, 1961. 72p. (Boletim técnico, 26)
- MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A.; BLOCH, M.F.M. Determination of Ca, Mg, K, Mn, Cu, Zn, Fe and P in coffee, soybean, corn, sunflower and pasture grass leaf tissues by HCl extraction method. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 11:141-8, 1984.
- TUCKER, T.C. & KURTZ, L.T. A comparison of several chemical methods with the biossay procedure for extracting zinc from soils. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, 19:477-81, 1955.
- WEAR, J.I. & EVANS, C.E. Relationship of zinc uptake by corn and sorghum to soil zinc measured by three extractants. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, 32:543-6, 1968.