

## FLUXO DIFUSIVO DE ZINCO EM AMOSTRAS DE SOLO INFLUENCIADO POR TEXTURA, ÍON ACOMPANHANTE E pH DO SOLO<sup>(1)</sup>

M. F. G. OLIVEIRA<sup>(2)</sup>, R. F. NOVAIS<sup>(3)</sup>, J. C. L. NEVES<sup>(3)</sup>,  
V. M. C. ALVES<sup>(4)</sup> & C. A. VASCONCELLOS<sup>(4)</sup>

### RESUMO

O fluxo difusivo (difusão) é a forma mais importante de transporte de zinco no solo, dada sua baixa concentração na solução. Este trabalho teve como objetivo avaliar o fluxo difusivo de Zn em amostras de um solo de textura argilosa (Latosolo Vermelho-Escuro - LE), outro de textura média (Podzólico Vermelho-Amarelo - PV) e um terceiro de textura arenosa (Latosolo Vermelho-Amarelo - LV), submetidos a níveis de pH: pH natural (4,38) e 5,40, para o LE; natural (4,87) e 6,00, para o PV, e somente pH natural (4,64), para o LV, e a três fontes de Zn ( $ZnCl_2$ , ZnEDTA e  $ZnSO_4$ ) nas doses de 0, 20 e 40 mg dm<sup>-3</sup> de Zn. As unidades experimentais constituíram-se de 400 cm<sup>3</sup> de amostras de solo, colocadas em câmaras feitas de tubos de PVC, com 10 cm de diâmetro e 5 cm de altura, contendo, cada câmara, uma lâmina de resina trocadora de cátions ácido forte (modelo CR61CZR IONICS, Inc) como dreno de Zn, nas dimensões de 2,0 x 5,0 cm, colocada à profundidade de 2,5 cm no meio da câmara. As amostras, umedecidas até a capacidade de campo, foram incubadas por um período de 15 dias à temperatura de 24 ± 4°C. Após esse período, as lâminas foram retiradas, realizando-se a extração do Zn adsorvido às lâminas de resina. O pH do solo demonstrou ser fator de grande importância no controle do fluxo difusivo do Zn, acarretando-lhe grande diminuição quando da elevação de pH. De modo geral, o fluxo difusivo de Zn foi menor com o aumento do teor de argila do solo. O fluxo difusivo de Zn foi maior, nos três solos, quando a fonte utilizada foi  $ZnCl_2$ .

**Termos de indexação:** difusão, fontes de zinco, acidez, resina.

<sup>(1)</sup> Recebido para publicação em setembro de 1998 e aprovado em fevereiro de 1999.

<sup>(2)</sup> Engenheiro-Agrônomo, Doutorando em Solos e Nutrição de Plantas, Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras (UFLA). CEP 37200-000 Lavras (MG).

<sup>(3)</sup> Professor do Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa. CEP 36571-000 Viçosa (MG).

<sup>(4)</sup> Pesquisador da Embrapa Milho e Sorgo. Rodovia MG 424 Km 65, Caixa Postal 151, CEP 35701-970 Sete Lagoas (MG).



**SUMMARY: DIFFUSIVE FLUX OF ZINC IN SOIL SAMPLES AS A FUNCTION OF TEXTURE, COUNTER ION AND SOIL pH**

The diffusive flux (diffusion) is the main form of zinc transport in soil, due to its low concentration in solution. This work aimed to evaluate the diffusion of Zn in samples of three soil types: a loamy texture Dark-Red Latosol (LE), a medium texture Red-Yellow Podzolic (PV), and a sandy texture Red-Yellow Latosol (LV). The diffusion was assessed in samples with the natural pH for the three soil samples and at pH 5.40 for the LE and 6.00 for the PV. Three sources of Zn ( $ZnCl_2$ , ZnEDTA and  $ZnSO_4$ ) at the rates of 0, 20 and 40 mg dm<sup>-3</sup> of Zn were tested. The experimental units were constituted of 400 cm<sup>3</sup> of soil placed in PVC rings, 10 cm of diameter and 5 cm high. At the depth of 2.5 cm, a slide of a strong acid exchange cation resin (CR61CZR IONICS, INC.) as a sink for Zn, with the dimensions of 2.0 x 5.0 cm was set. The soil samples were moistened to the field capacity and incubated for 15 days. Then, the resin slides were removed and submitted to the extraction of Zn. Soil pH was an important factor controlling Zn diffusion, which decreased with pH increase. In general, Zn diffusive flux was lower with the increase of the soil clay content. The diffusive flux of Zn was greater in the three soils, when the source was  $ZnCl_2$ .

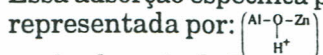
*Index terms: diffusion, sources of zinc, acidity, resin.*

## INTRODUÇÃO

Sintomas de deficiência de zinco em plantas estão relacionados, principalmente, com a baixa disponibilidade desse nutriente nos solos, a qual, por sua vez, está relacionada com o tipo de reações do elemento aos componentes do solo e com sua forma de transporte. O entendimento de como essas reações acontecem é essencial à correção de deficiências desse elemento nos cultivos.

O fluxo difusivo é a forma de maior importância para o transporte de Zn, dada sua baixa concentração na solução do solo (Oliver & Barber, 1966; Sharma & Deb, 1984; Marschner, 1993). Em dois solos com 10,3 e 14% de argila e pH 8,4 e 8,5, Sharma & Deb (1987) registraram uma contribuição de transporte de Zn para trigo de 9,8 e 18,5% pelo fluxo de massa e de 81,5 e 90,2% pela difusão.

Os processos de adsorção de Zn a constituintes do solo são o principal mecanismo de controle da dinâmica do Zn no solo. Para Cunha (1989), os mecanismos envolvidos na adsorção podem estar relacionados com a adsorção eletrostática ou específica. De modo geral, no entanto, a adsorção específica é o principal mecanismo de retenção de Zn no solo. Para Ellis & Knezek (1972), a adsorção específica dá-se pela ligação do Zn com grupos OH octaedral em argilas silicatadas, em faces quebradas, em aberturas e em defeitos na estrutura cristalina. Essa adsorção específica pode ser esquematicamente representada por:



A adsorção de Zn por argilas silicatadas tem sido registrada na literatura. A presença de óxidos de Fe e de Al influencia essa adsorção (Ferreira & Cruz, 1991). A remoção de óxidos de Fe eleva, com mais frequência que diminui, a capacidade de adsorção

de Zn pelas argilas silicatadas. Em minerais com Al em arranjos octaedrais, o Zn pode ser fixado em espaços não ocupados pelo alumínio na estrutura. Esse tipo de fixação é acompanhado por um decréscimo na capacidade de adsorção de cátions e por um aumento na capacidade de adsorção de ânions pelo mineral (Elgabaly, 1950).

Maior deficiência de Zn em plantas ocorre em solos com valores de pH acima de 6,0, sendo os solos calcários mais propensos a esse problema. A pH elevado, o Zn forma compostos insolúveis como  $Zn(OH)_2$  e  $ZnCO_3$  (Lindsay, 1991). Deve-se observar, no entanto, que nem todos os solos com pH alcalino apresentam problemas de deficiência de Zn decorrentes do mecanismo de quelatação do Zn que ocorre naturalmente com substâncias orgânicas, compensando, dessa forma, sua baixa solubilidade nessas condições.

Considerando as reações de hidrólise de compostos de Zn no solo, conclui-se que, para cada aumento de uma unidade de pH, a solubilidade das formas de Zn no solo cai, aproximadamente, 100 vezes (Lindsay, 1979). Segundo Moraghan & Mascagni Jr. (1991), na faixa de pH de 5,5 a 7,0, a concentração de equilíbrio do Zn diminui de 30 a 45 vezes com o aumento de cada unidade de pH do solo. A difusão de Zn em solos calcários pode, portanto, ser drasticamente menor que em solos ácidos, e a calagem de solos ácidos pode levar a um decréscimo no coeficiente de difusão semelhante ao encontrado em solos calcários.

Cátions metálicos podem formar pares iônicos e quelatos com ânions inorgânicos ou orgânicos (Tam, 1992). Dessa associação, podem resultar compostos positiva ou negativamente carregados, ou mesmo sem carga. Os complexos resultantes podem ser



fracamente adsorvidos à superfície dos minerais ou, ainda, adsorvidos mais fortemente que o elemento em sua forma iônica. Para Lindsay (1979), quelatos orgânicos, como aqueles com citrato e oxalato, podem desempenhar importante papel na mobilidade dos metais.

É sabido que íons acompanhantes influem na seletividade de troca de uma superfície coloidal (Tisdale et al., 1985). Kalbasi et al. (1978), citados por Cunha (1989), constataram que a solubilidade do Zn era dependente dos ânions presentes na solução do solo, tendo sido observada a seqüência de solubilidade:  $ZnS < ZnSO_4 < ZnEDTA$ . O EDTA forma com o Zn complexos altamente estáveis, sendo maior a estabilidade com o aumento do pH. Em seu trabalho, Kumari et al. (1988), utilizando um solo siltoso e um argiloso, ambos de origem aluvial e alcalinos, encontraram maior difusão no solo siltoso. Observou-se a seguinte ordem de grandeza de difusão, para as diferentes fontes de Zn utilizadas:  $ZnCl_2 > ZnCO_3 > ZnSO_4 > Zn(NO_3)_2 > Zn(OAc)_2$ .

Este trabalho teve como objetivo verificar a influência de diferentes íons acompanhantes do Zn, da variação do pH e da textura do solo sobre o fluxo difusivo deste elemento em amostras de solos.

## MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras de três solos (0-20 cm de profundidade): um Latossolo Vermelho-Escuro (LE), de Sete Lagoas, um Podzólico Vermelho-Amarelo (PV), de Ponte Nova, e um Latossolo Vermelho-Amarelo (LV), de Três Marias, MG. Os solos foram secos ao ar, destorroados, passados em peneira de 2 mm de malha e homogeneizados. Dessas amostras, retiraram-se subamostras que foram submetidas a análises químicas e físicas (Quadro 1).

Nos extratos, os teores de ferro foram dosados por espectrofotometria de absorção atômica; os de alumínio, por espectrofotometria de absorção molecular, pelo método do aluminon (Alvarez V., 1985), e os de fósforo, por espectrofotometria de absorção molecular do complexo fosfomolibdico, reduzido pelo ácido ascórbico (Braga & Defelipo, 1974). Cálcio e magnésio trocáveis extraídos foram determinados por absorção atômica e alumínio trocável por titulometria (EMBRAPA, 1979).

Amostras do LE e PV receberam  $CaCO_3$  p.a., com vistas em elevar em uma unidade seus valores iniciais de pH (4,38 e 4,87, respectivamente), em dose estimada por curva de incubação. Depois de 30 dias de incubação dos solos com o corretivo, foram obtidos os valores de pH 5,40, para o LE, e 6,00, para o PV. O LV foi incluído no estudo apenas em seu pH natural (4,64) como comparação com os demais solos quanto ao efeito de textura sobre o fluxo difusivo de Zn nos solos.

Três fontes de Zn ( $ZnCl_2$ , ZnEDTA e  $ZnSO_4$ ) foram aplicadas aos solos nas doses de 0, 20 e 40  $mg\ dm^{-3}$ . Essas fontes de Zn foram homogeneizadas com as amostras dos solos e deixadas em incubação com a umidade dos solos elevada à capacidade de campo (Quadro 1), por 30 dias.

Após a incubação, as amostras foram secas, passadas em peneira de 1 mm, sendo, então, colocadas em câmaras feitas de tubos de PVC com 10 cm de diâmetro e cinco cm de altura, com uma chapa de isopor no fundo. Para a montagem das câmaras, colocou-se metade do solo (200  $cm^3$ , aproximadamente), uma lâmina de resina trocadora de cátions, ácido forte (CR61CZR IONICS, Inc.), nas dimensões de 2,0 x 5,0 cm (com capacidade máxima de adsorção de 0,125  $mg\ cm^{-2}$  de Zn, considerando-se as duas faces da lâmina) e sobre esta o restante do solo. As amostras de solo foram, então, umedecidas até a capacidade de campo e envolvidas em filme plástico para evitar perda de umidade durante o período de contato da lâmina de resina com o solo. Após um período de 15 dias, a uma temperatura média de  $24 \pm 4^\circ C$ , as lâminas foram retiradas, lavadas com água destilada e colocadas em solução extratora, segundo Raij & Quaggio (1983), realizando-se a extração do Zn adsorvido na resina e sua determinação por espectrofotometria de absorção atômica.

O experimento constou de um fatorial [(1 x 2) + (1 x 2) + (1 x 1)] x [1 + (3 x 3)], respectivamente: [LE x calagem (sem e com corretivo), PV x calagem (sem e com corretivo) e LV sem corretivo] [dose zero de Zn nos três solos e as três fontes nas doses 0, 20 e 40  $mg\ kg^{-1}$  de Zn]. Foram feitas três repetições, em um delineamento em blocos casualizados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A calagem foi o fator de maior importância no controle do fluxo difusivo (Quadros 2 e 3) em comparação aos fatores solo e íon acompanhante (fontes de Zn). Nas amostras com calagem, o fluxo difusivo de Zn apresentou diminuição acentuada em relação às amostras sem calagem. Resultados semelhantes foram registrados por Machado & Pavan (1987). Esses autores observaram diminuição na solubilidade de Zn e aumento na capacidade máxima de adsorção e na energia de ligação do Zn com o solo em resposta à aplicação de calcário e conseqüente elevação do pH do solo. Relataram, ainda, que o aumento da adsorção do Zn com a elevação do pH do solo pode estar relacionado com uma maior afinidade dos sítios de troca pela forma hidrolisada com menor valência ( $ZnOH^+$ ).

Maguire et al. (1981) registraram que o aumento do poder de adsorção de Zn pelo solo, com o aumento do pH, tem efeito mais marcante que a precipitação de Zn em formas insolúveis.



Quadro 1. Características químicas e físicas das amostras dos solos

Característica	Solo		
	LE	PV	LV
pH em H <sub>2</sub> O (1:2,5)	4,38	4,87	4,64
pH em KCl 1 mol L <sup>-1</sup> (1:2,5)	3,83	4,92	4,92
P Mehlich-1 (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(1)</sup>	1,3	1,3	0,7
P remanescente (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>(2)</sup>	3,2	31,6	38,1
Zn-DTPA (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(3)</sup>	0,227	0,378	0,061
Zn-HCl (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(4)</sup>	0,361	0,566	0,0
Zn-Mehlich-1 (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(1)</sup>	0,496	0,642	0,072
Zn-Mehlich-3 (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(5)</sup>	0,276	1,182	0,039
Al <sup>3+</sup> (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>(6)</sup>	17,4	4,0	7,5
Ca <sup>2+</sup> (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>(6)</sup>	9,4	5,3	0,0
Mg <sup>2+</sup> (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>(6)</sup>	1,5	1,3	0,4
H + Al (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>(7)</sup>	128,4	39,0	31,7
S (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	11,7	7,6	0,9
CTC efetiva (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	29,1	11,6	8,4
CTC total (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	157,5	46,6	40,1
V (%)	7,4	16,8	2,2
m (%)	59,8	34,6	89,3
C.O. (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>(8)</sup>	21,3	6,5	5,3
Areia grossa (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>(9)</sup>	80,0	500,0	500,0
Areia fina (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>(9)</sup>	70,0	220,0	360,0
Silte (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>(9)</sup>	130,0	60,0	20,0
Argila (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>(9)</sup>	720,0	220,0	120,0
Capacidade de campo (kg kg <sup>-1</sup> ) <sup>(10)</sup>	0,37	0,18	0,15
Densidade aparente (g cm <sup>-3</sup> ) <sup>(2)</sup>	0,96	1,22	1,39

<sup>(1)</sup> Defelipo & Ribeiro (1981). <sup>(2)</sup> Alvarez V. (1982). <sup>(3)</sup> Liang & Karamanos (1993). <sup>(4)</sup> Wu et al. (1991). <sup>(5)</sup> Mehlich (1984). <sup>(6)</sup> Extrator KCl 1 mol L<sup>-1</sup> (Defelipo & Ribeiro, 1981). <sup>(7)</sup> Extrator: CaOAc 0,5 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,0 (Defelipo & Ribeiro, 1981). <sup>(8)</sup> Método Walkley-Black (Defelipo & Ribeiro, 1981). <sup>(9)</sup> Método da Pipeta (EMBRAPA, 1979). <sup>(10)</sup> Método da Coluna (Fernandes & Sykes, 1968).

Cavallaro & McBride (1984), trabalhando com um solo com 10% de argila, observaram que, a partir de pH 5,0, a adsorção de Zn aumentava rapidamente e que, na faixa de pH de alta adsorção de Zn, entre 5,0 e 7,0, cerca de 95% do elemento adsorvido não pôde ser recuperado por meio de extrações sucessivas com solução de CaCl<sub>2</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup>.

O menor efeito da elevação de pH sobre o fluxo difusivo de Zn foi de diminuí-lo praticamente cinco vezes para a dose de 10 mg dm<sup>-3</sup>, para a fonte ZnSO<sub>4</sub>, no PV, e o maior efeito foi de diminuí-lo 26 vezes para a dose de 40 mg dm<sup>-3</sup>, no LE, para a fonte ZnCl<sub>2</sub> (Quadro 2). A diminuição do fluxo difusivo observado foi menor que os valores registrados por Moraghan & Mascagni (1991), que indicaram diminuição do fluxo difusivo de Zn em 30 a 45 vezes para o aumento de cada unidade de pH do solo. Bear (1967) verificou maior adsorção de Cl<sup>-</sup> por um solo caulinitico para menores valores de pH; a adsorção de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pelo mesmo solo foi, no mínimo, duas vezes e, no máximo, sete vezes maior que a do Cl<sup>-</sup>. Segundo Lindsay (1979), o ZnCl<sub>2</sub> é altamente solúvel, o que explica a maior movimentação do Zn nesta forma.

Nas amostras sem aplicação de calcário, o fluxo difusivo de Zn para as fontes ZnCl<sub>2</sub> e ZnSO<sub>4</sub> obedeceu à seguinte ordem de grandeza entre solos: LV (arenoso) > PV (textura média) > LE (argiloso)

Quadro 2. Fluxo difusivo de zinco como variável de solo, pH, dose e íon acompanhante (fonte) após 15 dias de contato da lâmina de resina e o solo

Solo	pH	Dose (mg dm <sup>-3</sup> )			
		0	10	20	40
		µmol cm <sup>-2</sup> / 15 dias			
LE	4,38	ZnCl <sub>2</sub>			
		0,005	0,016	0,049	0,158
	5,40	0,002	0,002	0,003	0,006
		ZnSO <sub>4</sub>			
	4,38	0,017	0,052	0,104	
	5,40	0,003	0,005	0,006	
PV	4,38	ZnEDTA			
		0,019	0,034	0,104	
	5,40	0,002	0,003	0,006	
		ZnCl <sub>2</sub>			
	4,87	0,035	0,088	0,169	
	6,00	0,006	0,012	0,029	
LV	4,87	ZnSO <sub>4</sub>			
		0,027	0,060	0,126	
	6,00	0,006	0,011	0,021	
		ZnEDTA			
	4,87	0,033	0,064	0,149	
	6,00	0,005	0,008	0,020	
LV	4,64	ZnCl <sub>2</sub>			
		0,064	0,251	1,064	
		ZnSO <sub>4</sub>			
0,031	0,072	0,188			
ZnEDTA					
0,025	0,052	0,089			

**Quadro 3. Análise de variância do fluxo difusivo para os solos LE e PV, em presença e ausência de corretivo, e LV, sem corretivo: contraste entre fontes de zinco (ZnCl<sub>2</sub>, ZnEDTA e ZnSO<sub>4</sub>) em cada solo e contrastes adicionais para solos dentro de fontes**

Fonte de variação	G.L.	Quadrado médio					
		d/LE	d/PV	d/LV	d/ZnCl <sub>2</sub>	d/ZnEDTA	d/ZnSO <sub>4</sub>
<b>Solo sem corretivo</b>							
Bloco	2		0,000676 <sup>ns</sup>				
Solo	2		0,142706 <sup>**</sup>				
Dose vs Fonte	1	0,0063 <sup>**</sup>	0,004246 <sup>**</sup>	1,801965 <sup>**</sup>			
Cl <sup>-</sup> vs (EDTA + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	1	0,007 <sup>**</sup>	0,00781 <sup>**</sup>	2,65 <sup>**</sup>			
EDTA vs SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	0,000384 <sup>ns</sup>	0,0016 <sup>o</sup>	0,0234 <sup>**</sup>			
Dose d/Cl <sup>-</sup>	2	0,016432 <sup>**</sup>	0,013617 <sup>**</sup>	0,848229 <sup>**</sup>			
Dose d/EDTA	2	0,00621 <sup>**</sup>	0,022006 <sup>**</sup>	0,003095 <sup>**</sup>			
Dose d/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2	0,005699 <sup>**</sup>	0,007542 <sup>**</sup>	0,019892 <sup>**</sup>			
LV vs PV <sup>(1)</sup>	1				1,76258 <sup>**</sup>	0,0103 <sup>**</sup>	0,00844 <sup>**</sup>
PV vs LE <sup>(1)</sup>	1				0,0075615 <sup>**</sup>	0,0124 <sup>**</sup>	0,002646 <sup>o</sup>
Erro	58		0,000695				
C.V. (%)	25,1						
<b>Solo com corretivo</b>							
Bloco	2		0,000008 <sup>ns</sup>				
Solo	1		0,000877 <sup>**</sup>				
Dose vs Fonte	1	0,000001 <sup>ns</sup>	0,000157 <sup>**</sup>				
Cl <sup>-</sup> vs (EDTA + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	1	0,000005 <sup>ns</sup>	0,000265 <sup>**</sup>				
EDTA vs SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	0,000014 <sup>ns</sup>	0,000038 <sup>**</sup>				
Dose d/Cl <sup>-</sup>	2	0,000011 <sup>*</sup>	0,000408 <sup>**</sup>				
Dose d/EDTA	2	0,00001 <sup>*</sup>	0,00017 <sup>**</sup>				
Dose d/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2	0,000008 <sup>ns</sup>	0,000189 <sup>**</sup>				
PV vs LE <sup>(1)</sup>	1				0,002 <sup>**</sup>	0,001 <sup>**</sup>	0,001 <sup>**</sup>
Erro	38		0,000003				
C.V. (%)	22,6						

<sup>(1)</sup> Contrastes adicionais. <sup>ns</sup>, <sup>o</sup>, \*e <sup>\*\*</sup> não-significativo, significativo a 10, 5 e 1%, respectivamente.

Quadros 2 e 3). Esses resultados são semelhantes a outros encontrados na literatura (Clarke & Graham, 1968; Singh et al., 1980 e Sharma & Deb, 1990). Solos mais argilosos apresentam maior número de sítios de troca, acarretando maior adsorção de Zn e, como consequência, menor fluxo difusivo que os arenosos.

Não foi encontrada na literatura justificativa para a ordem decrescente de fluxo difusivo para a fonte de ZnEDTA (PV > LV =<sup>(5)</sup> LE). No entanto, segundo Lindsay (1972), a maior estabilidade de ZnEDTA ocorreu a pH 6,5, situação em que aproximadamente 70% do EDTA ligante estaria quelatado com Zn. Abaixo deste valor de pH, o Zn<sup>2+</sup> ligado a EDTA pôde ser deslocado (substituído) por Fe<sup>3+</sup> e, em altos valores, por Ca<sup>2+</sup>.

A ordem de grandeza do fluxo difusivo de Zn em função do íon acompanhante (Quadros 2 e 3) foi para o solo LE: Cl<sup>-</sup> > EDTA = SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; para o solo PV: Cl<sup>-</sup> > EDTA > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e para o solo LV: Cl<sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > EDTA. O fluxo difusivo de Zn para a fonte ZnCl<sub>2</sub> foi maior em todos os solos, como também encontrado por Kumari et al. (1988). Tal fato parece ser consequência da baixa capacidade de adsorção de Cl<sup>-</sup> pelos solos, em geral (Elgabaly, 1950), e da alta solubilidade do ZnCl<sub>2</sub> (Lindsay, 1979).

Para o Latossolo Vermelho-Escuro, o mais argiloso, o fluxo difusivo de Zn para as fontes ZnEDTA e ZnSO<sub>4</sub> não diferiram entre si (Quadros 2 e 3). Como discutido, a menor movimentação de ZnEDTA neste solo em relação a ZnCl<sub>2</sub> deveu-se à possível substituição do Zn<sup>2+</sup> no quelato por Fe<sup>3+</sup>. Tal substituição ocorre em solos com pH mais ácido (Lindsay, 1972). No solo de textura média (PV), observou-se para ZnEDTA maior mobilidade que para ZnSO<sub>4</sub>, como consequência da menor disponibilidade de Fe<sup>3+</sup> neste solo, permitindo

<sup>(5)</sup> Contraste não previsto anteriormente à análise estatística; significativo a 1% pelo teste F.



Quadro 4. Equações de regressão ajustadas para valores do fluxo difusivo ( $\mu\text{mol cm}^{-2}/15$  dias) em função de doses de zinco aplicadas ( $\text{mg dm}^{-3}$ ), em três fontes diferentes, nos solos LE e PV, em dois valores de pH, e LV em apenas um valor de pH

Solo	pH	Equação	R <sup>2</sup>
LE		<b>ZnCl<sub>2</sub></b>	
	4,38	$\hat{Y} = -0,012400 + 0,003966***X$	0,939
	5,40	$\hat{Y} = 0,001400 + 0,000106**X$	0,910
		<b>ZnSO<sub>4</sub></b>	
	4,38	$\hat{Y} = -0,001800 + 0,002617***X$	0,987
	5,40	$\hat{Y} = 0,002200 + 0,000103*X$	0,926
PV		<b>ZnEDTA</b>	
	4,38	$\hat{Y} = -0,003400 + 0,002509***X$	0,956
	5,40	$\hat{Y} = 0,001400 + 0,000106**X$	0,910
		<b>ZnCl<sub>2</sub></b>	
	4,87	$\hat{Y} = -0,000400 + 0,004237***X$	0,995
	6,00	$\hat{Y} = 0,001973 + 0,000321*X + 0,000009**X^2$	0,999
LV		<b>ZnSO<sub>4</sub></b>	
	4,87	$\hat{Y} = -0,000600 + 0,003120***X$	0,996
	6,00	$\hat{Y} = 0,001600 + 0,000480***X$	0,998
		<b>ZnEDTA</b>	
	4,87	$\hat{Y} = -0,002000 + 0,003120***X$	0,996
	6,00	$\hat{Y} = 0,002164 + 0,000172X + 0,000007*X^2$	0,998
LV		<b>ZnCl<sub>2</sub></b>	
	4,64	$\hat{Y} = 0,003745 - 0,001417X + 0,000698***X^2$	0,999
		<b>ZnSO<sub>4</sub></b>	
	4,64	$\hat{Y} = -0,009600 + 0,004734***X$	0,993
		<b>ZnEDTA</b>	
	4,64	$\hat{Y} = 0,003800 + 0,002183***X$	0,993

\*, \*\* e \*\*\* significativos a 5, 1 e 0,1%, respectivamente.

maior estabilidade de moléculas de ZnEDTA. No solo de textura arenosa, foi observado maior fluxo difusivo de ZnSO<sub>4</sub> em relação ao ZnEDTA.

Nas amostras com aplicação de corretivo, o fluxo difusivo para as fontes ZnCl<sub>2</sub>, ZnEDTA e ZnSO<sub>4</sub> obedeceu à ordem PV > LE, o que confirma o menor fluxo difusivo de Zn para solos com maior teor de argila.

O fluxo difusivo de Zn em função do íon acompanhante na presença do corretivo obedeceu à seguinte ordem de grandeza para o solo PV: Cl<sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > EDTA e para o solo LE: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > EDTA = Cl<sup>-</sup>. A maior movimentação de Zn no LE na forma de ZnSO<sub>4</sub> é explicada pela menor adsorção de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> no solo quando da elevação do pH, como sugere Dias (1992), tendo como consequência o efeito de íon acompanhante SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

O fluxo difusivo de Zn aumentou linearmente, na maioria dos casos, com as doses aplicadas em condições de pH mais baixo (Quadro 4), tendência

freqüentemente observada na literatura (Elgawhary et al., 1970a,b; Ellis et al., 1970; Sharma & Deb, 1988).

## CONCLUSÕES

1. A variação do pH do solo demonstrou ser um fator de grande importância no controle do fluxo difusivo do zinco no solo, ocasionando grande diminuição de seus valores com o aumento do pH.
2. De modo geral, o fluxo difusivo de Zn foi menor com o aumento do teor de argila do solo.
3. O fluxo difusivo de Zn foi maior, nos três solos, quando a fonte utilizada foi ZnCl<sub>2</sub>.

## LITERATURA CITADA

- ALVAREZ V., V.H. Caracterização química de solos. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1985. 77p.



- ALVAREZ V., V.H. Efecto de los factores cantidad, intensidad y capacidad amortiguadora de fosfatos em la evaluación del fósforo disponible de suelos derivados de cenizas volcánicas de la Meseta Tarasca. Chapingo: Colegio de Posgraduados, 1982. 300p.(Tese de Doutorado)
- BEAR, F.E. Chemistry of soil. New York, 1967.p.85-106.
- BRAGA, J.M. & DEFELIPO, B.V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solos e plantas. R. Ceres, 21:73-85, 1974.
- CAVALLARO, N. & McBRIDE, M.B. Zinc and copper sorption and fixation by an acid soil clay: effect of selective dissolutions. Soil Sci. Soc. Am. J., 48:1050-1055, 1984.
- CLARKE, A.L. & GRAHAM, E.R. Zinc diffusion and distribution coefficients in soil as affected by soil texture, zinc concentration and pH. Soil Sci., 105: 409-418, 1968.
- CUNHA, R.C.A. Retenção e movimento de zinco em solos do estado de São Paulo. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 1989. 115p. (Tese de Mestrado)
- DEFELIPO, B.V. & RIBEIRO, A.C. Análise química de solo (metodologia). Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1981. 17p. (Boletim de Extensão, 29)
- DIAS, L.E. Dinâmica de formas de enxofre e de cátions trocáveis em colunas de solo tratadas com diferentes doses de fósforo e de gesso. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1992. 147p. (Tese de Doutorado)
- ELGABALY, M.M. Mechanism of zinc adsorption by colloidal clays and related minerals. Soil Sci., 69:167-173, 1950.
- ELGAWHARY, S.M.; LINDSAY, W.L. & KEMPER, W.D. Effect of complexing agents and acids on the diffusion of zinc to a simulated root. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 34:211-214, 1970a.
- ELGAWHARY, S.M.; LINDSAY, W.L. & KEMPER, W.D. Effect of EDTA on the self-diffusion of zinc in aqueous solution and in soil. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 34:66-70, 1970b.
- ELLIS, B.G. & KNEZEK, B.D. Adsorption reactions of micronutrients in soils. In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P.M. & LINDSAY, W.L., eds. Micronutrients in Agriculture. Wisconsin, Soil Science Society of America, 1972. p.59-78.
- ELLIS, J.H.; BARNHISEL, R.I. & PHILLIPS, R.E. The diffusion of copper, manganese, and zinc as affected by concentration, clay mineralogy, and associated anions. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 34:866-870, 1970.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Manual de métodos de análise de solos. Rio de Janeiro, 1979. não paginado.
- FERNANDES, B. & SYKES, J.O. Capacidade de campo e retenção de água em três solos de Minas Gerais. R. Ceres, 15:1-39, 1968.
- FERREIRA, M.E. & CRUZ, M.C.P., eds. Micronutrientes na agricultura. Piracicaba, POTAFOS/CNPq, 1991. 734p. (Anais do I Simpósio sobre Micronutrientes na Agricultura).
- KUMARI, K.; SINGH, R.P. & SAXENA, S.K. Effect of different factors on the movement of copper and zinc in soils. J. Ind. Soc. Soil Sci., 36:346-348, 1988.
- LIANG, J. & KARAMANOS, R.E. DTPA-Extractable Fe, Mn, Cu, and Zn. In: CARTER, M.R., ed. Soil sampling and methods of analysis. Boca Raton, Lewis, 1993. p.87-90.
- LINDSAY, W.L. Chemical equilibria in soils. New York, John Wiley & Sons, 1979. 449p.
- LINDSAY, W.L. Inorganic equilibria affecting micronutrients in soils. In: MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAN, L.M. & WELCH, R.M., eds. Micronutrients in agriculture. Wisconsin, Soil Science Society of America, 1991. p.94-112.
- LINDSAY, W.L. Zinc in soils and plant nutrition. Adv. Agron., 24:147-186, 1972.
- MACHADO, P.L.O.A. & PAVAN, M.A. Adsorção de zinco por alguns solos do Paraná. R. Bras. Ci. Solo, 11:253-256, 1987.
- MAGUIRE, M.; SLAVEK, J.; VIMPANU, I.; HIGGINSON, R.R. & PICKERING, W.F. Influence of pH on copper and zinc uptake by soil clays. Aust. J. Soil Res., 19:217-229, 1981.
- MARSCHNER, H. Zinc uptake from soils. In: ROBSON, A.D., ed. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ZINC IN SOILS AND PLANTS, 1993, Perth. Proceedings. Perth, 1993. p.59-71.
- MEHLICH, A. Mehlich-3 soil test extractant: a modification of Mehlich-2 extractant. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 15:1409-1416, 1984.
- MORAGHAN, J.T. & MASCAGNI Jr., H.J. Environmental and soil factors affecting micronutrient deficiencies and toxicities. In: MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAN, L.M. & WELCH, R.M., eds. Micronutrients in agriculture. 2.ed. Wisconsin, Soil Science Society of America, 1991. p.371-425.
- OLIVER, S. & BARBER, S.A. Mechanisms for the movement of Mn, Fe, B, Cu, Zn, Al and Sr from one soil to surface of soybean roots (*Glycine max*) Soil Sci. Soc. Am. Proc., 30:468-472, 1966.
- RAIJ, B. & QUAGGIO, J.A. Métodos de análise de solos para fins de fertilidade. Campinas, Instituto Agronômico, 1983. 31p. (Boletim, 81)
- SHARMA, K.N. & DEB, D.L. Effect of soil moisture tension and soil compaction on self diffusion coefficient of zinc in soils of varying texture. J. Nucl. Agric. Biol., 13:118-120, 1984.
- SHARMA, K.N. & DEB, D.L. Calibration for zinc requirements of wheat based on diffusive flux equations. J. Nucl. Agric. Biol., 16:55-64, 1987.
- SHARMA, K.N. & DEB, D.L. Diffusion of zinc as affected by graded levels of zinc addition in soils of varying texture. J. Ind. Soc. Soil Sci., 36: 30-34, 1988.
- SHARMA, K.N. & DEB, D.L. Uptake of zinc by wheat plants in soils in relation to their diffusion coefficients under varying physical and chemical environment. II. Effect of soil bulk density. J. Nucl. Agric. Biol., 19:29-33, 1990.
- SÍNGH, S.P.; SINHA, M.K. & RANDHAWA, N.S. Diffusion of <sup>65</sup>Zn as influenced by rates of applied zinc in soils of divergent texture. J. Ind. Soc. Soil Sci., 28:290-294, 1980.
- TAM, K.H. Principles of soil chemistry. New York, Marcel Dekker, 1992. 362p.
- TISDALE, S.L.; NELSON, W.L. & BEATON, J.D. Soil fertility and fertilizers. New York, Mcmillan, 1985. 754p.
- WU, X.; AASEN, I. & SELMER-OLSEN, A.R. A study of extraction methods for assessing soil zinc availability: I. Soil zinc extractability and soil zinc buffering capacity in relation to soil properties. Nor. J. Agric. Sci., 5:89-107, 1991.