

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

RAUL HENRIQUE SARTORI

**Absorção, transporte e redistribuição de zinco em
laranjeiras.**

Piracicaba

2007

RAUL HENRIQUE SARTORI

**Absorção, transporte e redistribuição de zinco em
laranjeiras**

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

Área de concentração: Energia Nuclear na Agricultura e no Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Enedi Boaretto

Piracicaba

2007

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

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Seção Técnica de Biblioteca – CENA/USP

Sartori, Raul Henrique

Absorção, transporte e redistribuição de zinco em laranjeiras /
Raul Henrique Sartori; orientador Antonio Enedi Boaretto. - -
Piracicaba, 2007.

103 f. : fig.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Energia Nuclear na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Adubação foliar 2. Fertilidade do solo 3. Nutrição vegetal
4. Radioisótopos I. Título

CDU 631.811:634.31

ERRATA

**AOS MEUS PAIS, ODAIR E SOLANGE,
AOS MEUS IRMÃOS RONAN E
RAFAELA, A MINHA ETERNA
GRATIDÃO, COM MUITO CARINHO.**

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me guiado pelos caminhos tortuosos da vida, com coragem para superar as dificuldades.

Ao Professor Dr. Antonio Enedi Boaretto, pela insigne orientação, confiança, ensinamentos, amizade e, sobretudo, pela paciência nestes anos de convívio.

Aos Profs. Drs. Takashi Muraoka e Cássio Hamilton Abreu Júnior, pelos ensinamentos, amizade e colaboração para a realização da presente pesquisa.

Ao Dr. Felipe Carlos Alvarez Villanueva pelo auxílio e colaboração na implementação dos experimentos e nos cálculos.

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura, da Universidade de São Paulo - CENA/USP, pela oportunidade de realização do curso de Mestrado.

Ao Conselho de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pela concessão da bolsa de estudos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP, pelo auxílio financeiro da pesquisa.

À funcionária do laboratório de Nutrição Mineral de Plantas do CENA/USP, Henriqueta M. G. Fernandes pela valiosa amizade e auxílio na realização das análises laboratoriais.

Ao Prof. Dr. Virgilio Franco Nascimento Filho e aos funcionários do laboratório de Instrumentação Nuclear pelo apoio na contagem das amostras.

À toda minha família, responsável por parte de cada conquista alcançada durante minha vida.

A Karen, pela constante paciência e carinho.

Aos funcionários do laboratório de Fertilidade do Solo do CENA/USP, Sandra, Marileusa, Fernanda e João Salvador, pela amizade e convivência.

Aos funcionários da Biblioteca do CENA/USP, Raquel, Renata, Marília e Celsinho.

Às funcionárias da Seção de Pós-Graduação do CENA/USP, Neuda, Regina, Alzira, Claudia e Cristina pelo cordial atendimento e amizade.

Aos amigos da Pós-Graduação, Ademir, Carlos, Rodrigo, Marcio, Milton, José Lavres, Denis, Vínicius, Hector, Freddy, Robinho, Anderson, Zaqueu, Edson, Marquinhos, Henrique, Tatiana, Fernanda, Taciana, Maju, Lúcia, Lílian, Leila e Carol pela amizade e convívio.

"A voz humana jamais pode alcançar a distância coberta pela pequena voz silenciosa da consciência."

Mahatma Gandhi

"A felicidade não depende do que nos falta, mas do bom uso que fazemos do que temos."

Thomas Hardy

"Se você não for melhor que hoje no dia de amanhã, então para que você precisa do amanhã?"

Rabbi Nahman de Brastslav

RESUMO

O conhecimento sobre as formas de aplicação de Zn na adubação do pomar de laranjeiras, bem como a absorção, o transporte do Zn aplicado e a sua redistribuição interna, permitem um melhor manejo da adubação deste nutriente. A deficiência de Zn é encontrada com frequência nos pomares citrícolas paulistas. Os objetivos foram: avaliar a absorção e o transporte de Zn aplicado nas folhas e no solo e a redistribuição interna do Zn em laranjeiras. Vários experimentos foram realizados em casa de vegetação, com laranjeira 'Valência' enxertadas em citrumeleiro 'Swingle'. Nestes estudos foi utilizado adubo marcado com ^{65}Zn . Assim, estudou-se a absorção foliar de Zn de diferentes fontes ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , Zn-EDTA) e o seu transporte para os órgãos nascidos após a aplicação. A seguir, avaliou-se a contribuição da adubação foliar ao teor de Zn dos órgãos desenvolvidos após a aplicação e a parte do Zn aplicado nas folhas que é lavada para o solo por uma chuva simulada. A redistribuição interna do Zn nas laranjeiras também foi avaliada. As contribuições do Zn aplicado no sulco de plantio ou em cobertura para os órgãos que cresceram após a adubação também foram quantificadas. Avaliou-se a movimentação vertical do Zn aplicado em cobertura em Neossolo quartzarênico (NEO), contido em vaso. Foi avaliada a adsorção de Zn em diferentes tipos de solo do Estado de São Paulo. Conclui-se que a aplicação foliar aumentou o teor de Zn somente das folhas que receberam a aplicação foliar, sendo o ZnCl_2 a fonte mais eficiente. Menos de 5% do total absorvido foi transportado para as brotações emitidas após a adubação, independente da fonte utilizada. Em comparação com o ZnCl_2 , a quelatização do Zn com EDTA diminuiu drasticamente a absorção foliar de Zn e não favoreceu o seu transporte para os órgãos novos. O Zn aplicado no solo, na cova de transplante ou em cobertura, foi absorvido e contribuiu para aumentar o

teor de Zn dos órgãos das brotações subseqüentes. O Zn, aplicado em cobertura em NEO, movimentou verticalmente, atingindo a profundidade de 20 cm em um ano. A adsorção de Zn foi maior quanto maiores foram a CTC e o pH dos solos, evidenciando a necessidade de se conhecer estes parâmetros para indicar a quantidade de Zn a ser aplicada na adubação. As laranjeiras redistribuíram 21% do Zn acumulado nas partes velhas para as partes novas.

Palavras chave: Nutrição vegetal, adubação foliar, fertilidade do solo, radioisótopo.

ABSTRACT

The knowledge on the methods of applying Zn in orange tree orchards, as well as the absorption, the transport of applied Zn and its redistribution within orange trees, allow a better management of fertilizer with this micronutrient. The Zn deficiency is common in the "São Paulo" State citrus orchards. The objectives were: to evaluate the absorption and the transport of Zn applied in the leaves and in the soil and the redistribution of Zn within the orange trees. Various experiments were carried out in greenhouse, with 'Valência' orange tree budded on 'Swingle' citrumelo. In these studies, ^{65}Zn labeled fertilizer was used. It was quantified the foliar absorption of Zn from different sources ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , Zn-EDTA) and its transport to the organs grown after the application. The contribution of foliar fertilization to the Zn content of the organs developed after the application and the portion of Zn applied on leaves washed by a simulated rain were evaluated. The Zn redistribution within the orange trees was also evaluated. The contributions of Zn applied in the planting hole or on soil surface to the organ grown after the application were quantified. The vertical movement of Zn applied in the surface of "Neossolo quartzarênico" (NEO), contained in pots, was evaluated. The Zn adsorption in eight soil types of the "São Paulo" State was quantified. It was concluded that the foliar application increased the Zn content only in the leaves that received the foliar application, being ZnCl_2 the most efficient source. Less than 5% of the total absorbed Zn was transported to the organs emitted after the fertilization, independently of the applied Zn source. Compared to the ZnCl_2 , the Zn EDTA chelating decreased drastically Zn absorption by the leaves and did not improve its transport to the new organs. Zinc applied to the soil in the transplanting hole or on surface was absorbed by roots and contributed to increase the organs Zn content of the new fluxes. Zinc applied in NEO surface

moved vertically, until 20 cm depth, after one year. Higher CEC and pH of soil higher was Zn adsorption, evidencing the need of knowledge on these parameters to determine the amount of Zn to be applied in the soil. Around 21% of Zn accumulated in the old part of orange tree was redistributed to the new fluxes.

Keywords: Plant nutrition, foliar fertilization, soil fertility, ⁶⁵Zn isotopic technique.

LISTAS DE FIGURAS

- Figura 1 - A – Vaso de plástico dentro de caixa de plástico; B – Plantas transplantadas para vasos de plástico.....44
- Figura 2 - A - Vista geral das plantas antes da aplicação foliar; B – Ramos marcados, crescidos após a aplicação foliar.47
- Figura 3 - Formas de aplicação: (A) cova de transplântio, (B) superfície do solo..51
- Figura 4 - Teor de Zn das folhas (Faf2, 2^o coleta) que receberam aplicação foliar de Zn (valores médios, \pm o erro padrão da média).....61
- Figura 5 - Teor total e o acréscimo no teor (em relação à testemunha) devido a adubação foliar de Zn nas folhas emitidas após a adubação foliar (Fn, 1^a coleta).....62
- Figura 6 - Teor de Zn nas diferentes partes da planta (valores médios, \pm o erro padrão da média).65
- Figura 7 - Zn endógeno da laranjeira redistribuído para a parte nova.66
- Figura 8 - Partição do Zn_{ppsn} nos diversos órgãos da planta (valores médios, \pm o erro padrão da média).67
- Figura 9 - Teor de Zn_{Total} e Zn_{ppsn} (proveniente da solução nutritiva) nos diferentes órgãos da planta (valores médios, \pm o erro padrão da média).68
- Figura 10 - Contribuição da reserva de Zn da planta para as diferentes partes novas (valores médios, \pm o erro padrão da média).....68
- Figura 11 - Teor de Zn nas diferentes partes da laranjeira que recebeu aplicação foliar durante o florescimento (valores médios, \pm o erro padrão da média).....69
- Figura 12 - Teor de Zn_{prps} (proveniente da reserva da planta e do substrato) e Zn_{ppf} (proveniente do fertilizante) nos diferentes fluxos de crescimento vegetativo da laranjeira que recebeu aplicação foliar durante o florescimento (valores médios, \pm o erro padrão da média).....70
- Figura 13 - Teor de Zn_{prps} (proveniente da reserva da planta e do substrato) e Zn_{ppf} (proveniente do fertilizante) nos diferentes fluxos de crescimento reprodutivo da laranjeira que recebeu aplicação foliar durante o florescimento (valores médios, \pm o erro padrão da média).....71
- Figura 14 - Teor de Zn nas diferentes partes da laranjeira que recebeu aplicação foliar nas folhas e frutos (valores médios, \pm o erro padrão da média)..72

Figura 15 - Teor de Zn_{prps} (proveniente da reserva da planta e do substrato) e Zn_{ppf} (proveniente do fertilizante) nos diferentes fluxos de crescimento vegetativo da laranjeira que recebeu aplicação foliar nas folhas e frutos (valores médios, \pm o erro padrão da média).	73
Figura 16 - Teor de Zn_{prps} (proveniente da reserva da planta e do substrato) e Zn_{ppf} (proveniente do fertilizante) nos diferentes fluxos de crescimento reprodutivo da laranjeira que recebeu aplicação foliar nas folhas e frutos (valores médios, \pm o erro padrão da média).	73
Figura 17 - Teor de Zn_{Total} e Zn_{ppf} (proveniente do fertilizante) nos diferentes órgãos da laranjeira crescidos após a aplicação do fertilizante no sulco de plantio da laranjeira, 1ª e 2ª coletas (valores médios, \pm o erro padrão da média).....	75
Figura 18 - Contribuição do Zn aplicado no solo durante o plantio para as diferentes partes novas da laranjeira (valores médios, \pm o erro padrão da média).76	
Figura 19 - Teor de Zn_{Total} e Zn_{ppf} (proveniente do fertilizante) nos diferentes órgãos da laranjeira crescidos após a aplicação do fertilizante em cobertura (valores médios, \pm o erro padrão da média).	77
Figura 20 - Contribuição do Zn aplicado no solo em cobertura para as diferentes partes novas da laranjeira provenientes da 1ª e 2ª coleta (valores médios, \pm o erro padrão da média).....	78
Figura 21 - Isotermas de adsorção de Zn para Argissolo (ARGI), Gleissolo (GLEI) e Cambissolo (CAMBI).	83
Figura 22 - Isotermas de adsorção de Zn para Chernossolo (CHERNO), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Nitossolo (NITO).	84
Figura 23 - Isotermas de adsorção de Zn para Latossolo vermelho eutroférico (LVE), Neossolo II (NEO II) e Neossolo I (NEO I).	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diferentes fontes e doses de Zn aplicadas nas folhas	41
Tabela 2 - Comprimento e área (médias) da folha no momento da aplicação	43
Tabela 3 - Concentração de nutrientes na solução nutritiva.....	45
Tabela 4 - Resultados da análise química de amostras da terra dos vasos.....	51
Tabela 5 - Resultados da análise granulométrica da terra dos vasos	52
Tabela 6 - Resultados da análise química e granulométrica dos nove solos.	55
Tabela 7 - Eficiência de absorção de Zn pelas folhas que receberam aplicação foliar (Faf2, 2 ^o coleta).....	60
Tabela 8 - Zn absorvido pelas folhas (Faf1) que receberam a adubação foliar e o acréscimo do teor de Zn para as folhas (Fn) nascidas após a aplicação de Zn.	62
Tabela 9 - Porcentagem do Zn absorvido pelas folhas (Faf1, 2 ^a coleta) que é transportado para as folhas emitidas após a adubação foliar (Fn).	63
Tabela 10 - Concentração de Zn das folhas que receberam aplicação foliar em diferentes estádios de desenvolvimento.....	64
Tabela 11 - Porcentagem de Zn aplicado as folhas que é lavado durante simulação de uma chuva (2mm).....	74
Tabela 12 - Porcentagem de Zn aplicado em cobertura na camada de solo amostrada, 0 – 20 cm.....	79
Tabela 13 - Isotermas de Langmuir (L) linearizadas, e coeficientes de correlação, ajustadas aos dados de adsorção de Zn das equações em nove solos.	81
Tabela 14 - Correlações entre constantes da isoterma de Langmuir (L) com algumas características dos solos.	86
Tabela 15 - Análises de regressão entre os atributos dos solos e a adsorção máxima.	87
Tabela 16 - Correlações entre os valores médios de energia livre e atributos do solo.	87
Tabela 17 - Valores de energia livre, em modulo, das reações de adsorção de Zn em nove solos do estado de São Paulo.	89

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 -Equação geral (a) e a linearizada (b) de Langmuir.	37
Equação 2 -Equação geral (a) e a linearizada (b) de Freundlich.	38
Equação 3 -Determinação da necessidade de calagem visando elevar a saturação por bases.....	50
Equação 4 -Equação utilizada no cálculo da quantidade de metal adsorvido).....	54
Equação 5 -Equação utilizada no cálculo da concentração do metal na solução de equilíbrio.	55
Equação 6 -Equação para calcular a energia livre de reação	56
Equação 7 -Equação utilizada no cálculo da atividade específica (AE) dos padrões e das amostras.	58
Equação 8 -Cálculo da $\%Zn_{ppf}$ e $\%Zn_{ppsn}$	59
Equação 9 -Equação para cálculo da concentração de Zn_{ppf} e Zn_{ppsn} na planta.	59

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	20
2.1	História	20
2.2	Elemento Zn	21
2.3	Isótopos de Zn.....	22
2.4	Absorção, transporte e redistribuição.....	22
2.4.1	Absorção	24
2.4.2	Transporte	28
2.4.3	Redistribuição.....	29
2.5	Funções do Zn na planta	30
2.6	Sintomas de deficiência e toxidez de Zn	32
2.7	Zn no solo.....	33
2.8	Formas de Zn no solo.....	34
2.9	Disponibilidade de Zn	35
2.10	Adsorção de Zn no solo.....	36
2.11	Isoterma de adsorção.....	37
2.12	Movimento no solo.....	39
2.13	Principais fontes de Zn	40
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	40
3.1	Experimentos.....	40
3.1.1	Experimento 1- Efeitos de fontes e doses de Zn aplicadas via foliar na absorção e no transporte de Zn.....	40
3.1.2	Experimento 2 - Aplicação foliar de Zn em diferentes estádios de crescimento do ramo e efeito na absorção de Zn.....	42
3.1.3	Experimento 3 – Redistribuição do Zn endógeno da laranjeira	44
3.1.4	Experimento 4 - Adubação foliar com ⁶⁵ Zn em duas fases fenológicas da laranjeira.....	46
3.1.5	Experimento 5 - Lavagem do ⁶⁵ Zn aplicado nas folhas	48
3.1.6	Experimento 6 - Absorção radicular de ⁶⁵ Zn, aplicado na cova de plantio e em cobertura na superfície do solo.	49
3.1.7	Experimento 7 - Movimentação vertical do Zn aplicado em cobertura, na superfície da terra dos vasos.....	53

3.1.8	Experimento 8 - Adsorção de Zn em diferentes tipos de solo do estado de São Paulo.	53
3.2	Análise Química	57
3.2.1	Preparo de amostras	57
3.2.2	Determinação de Zn total	57
3.2.3	Determinação do radioisótopo ^{65}Zn	58
3.3	Cálculo da % Zn_{ppf}	58
4	ESTATÍSTICA	59
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1	Efeitos de fontes e doses de Zn aplicadas via foliar na absorção e no transporte de Zn (Experimento 1)	60
5.2	Aplicação foliar de Zn em diferentes estádios de crescimento do ramo e efeito na absorção e transporte de Zn (Experimento 2).	64
5.3	Redistribuição do Zn endógeno da laranjeira (Experimento 3)	64
5.4	Adubação foliar com ^{65}Zn em duas fases fenológicas da laranjeira (Experimento 4)	69
5.4.1	Plantas que receberam aplicação de Zn durante o florescimento.	69
5.4.2	Plantas que receberam aplicação de Zn nas folhas e frutos.	71
5.5	Lavagem do ^{65}Zn aplicado nas folhas (Experimento 5)	74
5.6	Absorção radicular de ^{65}Zn , aplicado no solo na cova plantio e em cobertura na superfície do solo (Experimento 6)	74
5.6.1	Aplicação de ^{65}Zn na cova no transplântio da muda	74
5.6.2	Aplicação de ^{65}Zn na superfície da terra do vaso, em cobertura.	77
5.7	Movimentação vertical do Zn aplicado em cobertura, na superfície da terra dos vasos (Experimento 7)	79
5.8	Adsorção de Zn em diferentes tipos de solos do Estado de São Paulo (Experimento 8)	79
6	CONCLUSÕES	90

1 INTRODUÇÃO

A adubação com micronutrientes, cada vez mais, vem sendo obrigatória para as culturas em que altas produtividades são esperadas. Particularmente para os citros, os sintomas mais freqüentes de deficiência são causados por zinco (Zn), boro e manganês, e por este motivo são aplicados rotineiramente nos pomares citrícolas Brasileiros para correção ou prevenção de deficiências.

Em laranjeiras, a deficiência de Zn é caracterizada pela presença de internódios curtos, clorose internerval em folhas novas e diminuição do tamanho do limbo foliar, dando origem às folhas pequenas e lanceoladas. O termo "little leaf" é conhecido mundialmente como sendo o principal sintoma visual de deficiência de Zn em fruteiras.

A correção da deficiência de Zn pode ser feita pela aplicação do nutriente no solo, nas folhas e ainda pela imersão, em solução contendo Zn, das raízes das mudas a serem transplantadas. No solo, o elemento pode ser aplicado junto com a semente, junto com os outros adubos ou em superfície ao redor da muda ou da árvore, na forma de sais ou diluídos em água.

A aplicação dos micronutrientes nas folhas pode ser feita juntamente com inseticidas e fungicidas, sendo esta a forma preferida de se prevenir ou corrigir a deficiência nutricional destes elementos.

Os conhecimentos sobre a absorção de Zn aplicado no solo ou nas folhas, seu transporte dos órgãos de absorção para os outros órgãos e sua redistribuição dos órgãos velhos para os novos são necessários para o manejo da adubação. Quando o elemento é aplicado no solo, ocorre adsorção aos colóides, o que reduz sua disponibilidade. Quando o elemento é aplicado via foliar, uma parte do nutriente

não é depositada nas folhas, caindo para o solo. O transporte do Zn absorvido pelas folhas para partes que estão em desenvolvimento é dificultado devido a sua baixa mobilidade no floema, sendo necessárias aplicações a cada fluxo de crescimento.

O objetivo do trabalho foi discutir a adubação com Zn em laranjeiras, no que diz a absorção, transporte e redistribuição do Zn aplicado. As seguintes hipóteses foram testadas em vários experimentos realizados:

- A magnitude do efeito da adubação foliar na concentração do zinco das folhas que recebem a solução é dependente da fonte deste micronutriente;

- A fase fenológica do ramo novo que recebe a adubação foliar com Zn tem influência na eficiência desta prática agrícola;

- Parte do Zn depositado nas folhas pela adubação pode ser levado, pela chuva, para o solo;

- As diferentes fontes de Zn (sulfato, cloreto e quelatizado com EDTA) aplicadas nas folhas da laranjeira têm efeitos no teor de Zn dos órgãos desenvolvidos após a adubação, mas com diferentes magnitudes;

- O Zn absorvido pelas raízes ou folhas é transportado para os órgãos novos, mas com diferentes magnitudes quanto à contribuição ao teor de Zn destes órgãos;

- A aplicação do Zn no solo proporciona maior efeito residual, se comparado à adubação foliar, pois contribui substancialmente com o teor de Zn das brotações subseqüentes a aplicação;

- Os tipos de solo têm efeito na disponibilidade de Zn aplicado, mas nos de textura arenosa a adubação no solo pode ser uma prática adequada para fornecer este micronutriente às laranjeiras;

- A redistribuição do Zn é pequena em laranjeira, pois é nutriente

classificado como pouco móvel, e, portanto o Zn endógeno não é fonte relevante quanto ao fornecimento de Zn aos órgãos em formação.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 História

O Zn já era utilizado em ligas metálicas encontradas na Palestina datadas de 1000-1400 a.C. e também em outros objetos, com até 87% de Zn, na antiga região da Transilvania (Romênia). Porém, a descoberta do Zn ocorreu em 1746 pelo alemão Andréas Marggraf, em seu trabalho sobre o método de extração de Zn da calamina. Antes de Marggraf, Paracelso já havia sugerido que o Zn era um novo metal e que suas propriedades diferiam dos metais conhecidos até então (WIKIPÉDIA, 2007).

Chandler (1937) relata que Raulin (1863)¹ foi o primeiro a evidenciar a essencialidade do Zn para alguns fungos cultivados em meio de cultura. O autor relata ainda que Javillier (1908,1914ab)², cultivando *Aspergillus* em meio com e sem Zn, observou um maior crescimento dos fungos no substrato contendo Zn. No mesmo trabalho, Chandler (1937) esclareceu que a essencialidade de Zn para as

¹ RAULIN, J., Études chimiques sur la végétation des mucédinées, particulièrement de l'*Ascopora nigrans*. Académie des Sciences. **Compt. Rend**, Paris, v. 57, p.228-230, 1863.

² JAVILLIER, M., Le zinc chez les plantes. **Annales de L'Institut Pasteur**, Paris, v. 22, p.720-727, 1908.

JAVILLIER, M., Gne cause d'erreur dan; l'étude de l'action biologique des éléments chimiques: la présence de traces de zinc dans le verre. Académie des Sciences. **Compt. Rend**, Paris, v. 158, p.140-143, 1914a.

JAVILLIER, M., Utilité du zinc pour la croissance de l'*Aspergillus niger* (*Sterigmatocystis nigra* V. Tgh.) cultivé dans milieux profonds. Académie des Sciences. **Compt. Rend**, Paris, v. 158, p.1216-1219, 1914b.

plantas de milho foi descoberta por Mazé (1914)³. Esta descoberta foi confirmada por Sommer e Lipman (1926) e Sommer (1927,1928) em seus trabalhos, nos quais tiveram o cuidado de impedir que as plantas obtivessem Zn dos recipientes utilizadas para o preparo da solução nutritiva. Haas (1932) também constatou o benefício de Zn para limoeiros conduzidos em solução nutritiva. Anos depois, Hoagland, Chandler e Hibbardp (1936) e Hoagland, Chandler e Stoutp (1937) descreveram sintomas severos de deficiência de Zn em plantas jovens de damasco, cultivadas em solução nutritiva.

Em 2004, a produção mundial de Zn atingiu 9,1 milhões de toneladas e os maiores produtores foram China (22%), Peru (15,4%), Austrália (14,3%), Canadá (11%) e Estados Unidos (8,5%). A produção brasileira, concentrada no Estado de Minas Gerais, representou 1,7% da produção mundial. A ampla utilização do Zn vai desde processos de galvanização (revestimentos anti-corrosivos), fundição de peças para construção civil, indústria automobilística, tintas, ração animal, indústria farmacêutica/cosmética e outras (DNPM, 2007).

2.2 Elemento Zn

O elemento químico Zn é representado pelo símbolo Zn, possui número atômico 30, com massa atômica de 65,4 u.m.a, e é classificado como metal de transição. O Zn é sólido na temperatura ambiente, apresentando coloração branca azulada, não sofre transformações de valência, apresentando um único estado de oxidação. Na forma metálica não é considerado tóxico, no entanto na forma de óxido

³ MAZE, P. Influences respectives des éléments de la solution minérale surle développement du mais. **Annales de L'Institut Pasteur**, Paris, v. 28, p. 21-46, 1914.

ou sulfeto, são nocivos quando inalados.

2.3 Isótopos de Zn

Na natureza existem quatro isótopos estáveis ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn , e ^{68}Zn , sendo o ^{64}Zn o mais abundante, com 48,6%. Existem 22 radioisótopos caracterizados, entretanto o ^{65}Zn e ^{72}Zn são os que apresentam maiores meias-vidas, 244,4 dias e 46,5 horas respectivamente. A meia-vida física de um radionuclídeo é definida como o tempo necessário para que o número de átomos radioativos presentes em um determinado local ou amostra diminua pela metade, mediante processos de desintegração física. O ^{65}Zn se desintegra emitindo radiação gama com energia de 1,351 MeV e após a desintegração os átomos de ^{65}Zn passam para ^{65}Cu que é estável. Já o ^{72}Zn emite radiação beta com energia de 0,458 MeV, desintegrando para ^{72}Ga que também é radioativo.

A utilização de isótopos radioativos ou estáveis em estudos relacionados à movimentação de nutrientes em plantas, conhecido como método direto, possibilita distinguir o nutriente já presente na planta daquele que é aplicado. Isto seria impossível utilizando a técnica indireta, na qual se utiliza testemunha para comparação.

2.4 Absorção, transporte e redistribuição.

A aplicação de Zn em laranjeiras pode ser analisada sob diferentes aspectos. O primeiro diz respeito ao efeito da adubação na produtividade de frutos, a qual é consequência da absorção, do transporte e da redistribuição do nutriente aplicado nas folhas. Outro aspecto importante seria o aumento do teor do

micronutriente nas folhas, motivado pela aplicação foliar ou no solo.

O efeito da adubação com Zn sobre a produção de frutos não é objeto de estudo do presente trabalho, mas pode-se dizer que são pouquíssimos os relatos da literatura Brasileira que mostram aumento de produtividade de frutos de laranjeira em função da adubação foliar com Zn, como relataram Boaretto, Muraoka e Oliveira (1999).

Quando os nutrientes estão disponíveis no solo, as plantas cítricas os absorvem durante o ano todo, porém com maior intensidade durante o florescimento, que ocorre entre setembro e dezembro, e durante a formação de folhas e ramos novos entre março a abril (CASTRO et al., 2001).

Absorção, transporte e redistribuição de nutrientes pelos vegetais se referem a processos distintos. Há certa confusão quanto ao uso destes termos na literatura. No presente trabalho, são consideradas as seguintes definições.

A absorção é a entrada do elemento no espaço intercelular ou em qualquer parte da célula. Esta definição difere um pouco do entendimento de absorção em fisiologia vegetal, que considera o nutriente absorvido após a passagem do mesmo pela plasmalema e a entrada no citoplasma. Neste trabalho, foi estudado o efeito da adubação foliar sobre o teor de zinco e considerou-se como Zn absorvido o determinado nas folhas, após lavagens sucessivas das mesmas. Sabe-se que parte do Zn aplicado pode ficar retido nos pontos de carga da cutícula e, portanto fora do citoplasma, e que não é retirado completamente com as lavagens, mas determinado na análise química, e por isto preferiu-se a definição dada acima.

O transporte é o movimento do elemento no mesmo órgão de absorção ou deste para outro (BUKOVAC; WITTEWER, 1957). No presente trabalho, considerou-se como Zn transportado o proveniente do adubo aplicado nas folhas ou no solo, e

que foi determinado nas partes que não nasceram após a adubação, independente do tempo decorrido entre a adubação e a análise do efeito.

A redistribuição se refere à movimentação do elemento desde os locais onde foi depositado pelo movimento da água no xilema para outros órgãos (CERDA; CARO; SANTA CRUZ, 1982), ou seja, é um fato que está ligado ao movimento de produtos fotoassimilados que se dá pelo floema. Neste caso, o objeto de estudo é Zn endógeno da planta.

Há técnicas indiretas e diretas para estudar estes três aspectos relacionados aos nutrientes vegetais. A técnica direta envolve a utilização de isótopos, porém, apresenta o inconveniente de avaliar a redistribuição do elemento numa forma em que pode não existir na planta, ou seja, aplica-se na forma iônica enquanto na planta pode estar na forma de um composto (CERDA; CARO; SANTA CRUZ, 1982). Para os estudos de absorção e transporte este inconveniente não existe, pois se aplica nas folhas o elemento na forma que é a usada na adubação foliar, acrescida do seu isótopo, que é chamado de traçador isotópico. No caso da redistribuição contornou-se o problema, pois o Zn radioativo foi aplicado na solução nutritiva, podendo perfeitamente distinguir, nas partes novas, aquele proveniente da Zn endógeno e o Zn da solução nutritiva.

2.4.1 Absorção

O Zn é absorvido pelas raízes das plantas na forma catiônica Zn^{+2} ou como complexos orgânicos, podendo também ser absorvido nas mesmas formas pelas folhas. O processo de absorção (entendido aqui como passagem pela plasmalema) é ativo.

A concentração de Zn considerada adequada, na matéria seca de folhas de laranjeira, compreende a faixa de 25 a 100 mg kg⁻¹, entretanto no solo a faixa de concentração considerada adequada esta entre 2,0 e 5,0 mg dm⁻³ de Zn extraído com DTPA (GPAC, 1997).

A adubação foliar baseia-se na premissa que as folhas dos vegetais possuem a capacidade de absorver água e minerais, possibilitando assim corrigir deficiências de micronutrientes mediante a pulverização nas folhas. Boaretto e Rosolem (1989) relataram que a adubação foliar deve ser utilizada para complementar a adubação no solo. Segundo Martens e Westermann (1991), as aplicações foliares devem ser empregadas quando houver aparecimento de deficiências durante as estações de crescimento.

Diversos são os trabalhos na literatura demonstrando que a aplicação de Zn nas folhas da laranjeira e de outras culturas aumenta o teor nas folhas que recebem a solução contendo o nutriente, como mostram as revisões de Boaretto, Muraoka e Oliveira (1999), Boaretto e Muraoka (1995), além de outros trabalhos como Caetano (1982), Santos et al. (1999) e Boaretto et al. (1998).

O tempo requerido para que 50% da quantidade de Zn aplicado nas folhas seja absorvido foi de 24 horas (BUKOVAC; WITTEWER, 1957). Estes autores classificaram o Zn, juntamente com o Cu, Mn, Fe e Mo de transporte intermediário entre o P que é altamente móvel e o Ca que é praticamente imóvel. Os autores empregaram uma solução de ⁶⁵ZnCl₂ com atividade específica de 148 mC g⁻¹, cujo pH era igual a 3, entretanto não forneceram a concentração de Zn na solução. Foi feita aplicação de 0,01 mL da solução radioativa, na forma de gota, na face adaxial de folha primária de feijão. Decorridos intervalos de tempo (6 a 192 horas) foi feita a coleta das plantas, que foram divididas em várias partes. Inicialmente, com um

vasador, foi retirado um disco de 1 cm de diâmetro, incluindo-se o local onde a gota contendo o ^{65}Zn fora depositada. A absorção de Zn foi calculada pela relação entre a radioatividade determinada nas diferentes partes da planta amostradas e a radioatividade aplicada. Os resultados apresentados por Bukovac e Wittwer, (1957) sobre a absorção são passíveis de contestação e não pode ser considerado para todas as fontes de Zn. Sabe-se que o Zn absorvido pelas folhas permanece principalmente no local onde é aplicado e no experimento citado, o local da folha onde a gota de solução radioativa foi aplicada não foi considerado no cômputo final da radioatividade absorvida. Considerando-se então a definição de absorção e transporte, os resultados apresentados por Bukovac e Wittwer, (1957) tornam-se ainda mais contestáveis, pois quase 100% da quantidade aplicada foram transportadas para fora da área de aplicação, podendo ser a mesma folha.

Em laranja, Wallihan e Heymann-Herschberg (1956) relataram que o Zn aplicado em folhas jovens foi absorvido mais rapidamente que em folhas velhas.

Boaretto et al. (2002) demonstraram que magnitude da absorção de Zn pelas folhas de laranja é dependente da fonte empregada no preparo da solução a ser aplicada. Quando se utilizou sulfato e EDTA-Zn (preparado com sulfato de Zn) aproximadamente 6% do Zn aplicado foi absorvido pelas folhas num período de 120 dias. Quando se empregou cloreto de Zn, aproximadamente 92% do Zn aplicado foi absorvido pelas folhas. A eficiência de absorção do Zn está então relacionada com o íon acompanhante, e em laranjeiras o Zn é absorvido pelas folhas na seguinte ordem decrescente de fontes: $\text{ZnCl}_2 > \text{ZnSO}_4 > \text{ZnEDTA}$ (BOARETTO et al., 2002). Santos et al. (1999), comparando a eficiência de adubos foliares, constataram que a utilização de cloreto de Zn foi mais eficiente que: sulfato de Zn e sulfato de Zn mais cloreto de potássio.

Labanauskas e Puffer (1964) relataram que a aplicação foliar de Zn em laranjeiras deficientes aumentou a concentração de Zn nas folhas que receberam a aplicação quando comparado com os tratamentos de controle, porém a quantidade de Zn transportada das folhas que receberam aplicação para os novos fluxos foi pequena, não impedindo que sintomas de deficiência viessem a se desenvolver nos fluxos subseqüentes.

Resultados semelhantes foram obtidos por Boaretto et al. (2002) que, estudando a absorção foliar de Zn em laranjeira, aplicaram as seguintes fontes: $ZnCl_2$, $ZnSO_4$ e EDTA-Zn (a partir de $ZnSO_4$). Observaram que o $ZnCl_2$ foi a fonte mais eficiente em fornecer o micronutriente às folhas que o sulfato ou o EDTA. As folhas que receberam aplicação de $ZnCl_2$ em concentração maior que $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ de Zn manifestaram sintomas de toxidez com teor foliar superior a 300 mg kg^{-1} . Os autores relataram que, independente das fontes, a quantidade transportada de Zn das folhas que receberam a adubação foliar foi insuficiente para alterar o teor de Zn nas folhas das que nasceram após a pulverização foliar.

O máximo benefício da adubação foliar pode ser obtido quando ela for realizada quando os fluxos estão com dois terços dos tamanhos que atingirão ao final do desenvolvimento (ZEKRI; OBREZA, 2003). Em cafeeiro, a absorção de Zn por folhas novas é mais intensa quando comparadas com folhas maduras (FÁVARO, 1992).

Quaggio et al. (2003) verificaram aumento no teor de Zn do solo após a aplicação foliar, demonstrando que parte do Zn aplicado nas folhas escorre para o solo no momento da aplicação e/ou pode ser lavado das folhas pela água da chuva.

2.4.2 Transporte

O Zn absorvido pelas raízes é rapidamente transportado para o colmo e o Zn absorvido pelas folhas é transportado para outras partes da planta via floema, mas a forma em que o Zn é transportado na seiva do xilema ou do floema não estava esclarecida no fim do século passado (LONGNECKER; ROBSON, 1993), e o desconhecimento ainda permanece.

Nas folhas, o Zn está associado aos complexos de baixo peso molecular, íons livres e formas insolúveis na parede celular, podendo tornar-se inativo dentro da célula pela complexação com o fósforo (YURI et al., 2006).

Em condições de deficiências é necessária a aplicação foliar a cada fluxo de crescimento, o que denota baixo transporte do Zn (ZEKRI; OBREZA, 2003).

Ferrandon e Chamel (1988) relataram que a sorção de Zn em cutículas de tomate é mais intensa nas formas inorgânicas (sulfato e cloreto) do que na forma orgânica (EDTA). Os autores relataram ainda que, em plantas de ervilha, Zn, Mn e Fe foram menos absorvidos nas formas orgânicas do que como sais inorgânicos (sulfato e cloreto), entretanto nas formas orgânicas o transporte destes nutrientes foi muito maior.

Para a cultura do feijoeiro, Boaretto et al. (1998) determinaram aos sete (7) dias após a aplicação que menos de 6% do ^{65}Zn aplicado nas folhas foram transportados para as outras partes da planta, principalmente para as partes desenvolvidas após a adubação.

Em laranja, Boaretto et al. (2002) demonstraram que, apenas 1% do Zn absorvido pelas folhas é transportado para os ramos dos fluxos de crescimento desenvolvidos após a aplicação e a quantidade transportada é independente da fonte usada no preparo da solução pulverizada.

Wallihan e Heymann-Herschberg (1956) demonstraram que o Zn aplicado e absorvido pelas folhas permanece principalmente nas folhas que recebem a pulverização.

Fávaro (1992), estudando a aplicação foliar de Zn em cafeeiro, constatou que o Zn absorvido por folhas maduras não era transportado para outras partes da planta.

2.4.3 Redistribuição

Na literatura é citado que a mobilidade do Zn dentro da planta é considerada intermediária entre os elementos altamente móveis como potássio ou fósforo e imóvel como cálcio e manganês (MARSCHNER, 1995). O movimento do Zn pelo floema ocorre em algumas espécies, como por exemplo, trigo (HASLETT; REID; RENGEL, 2001, LONERAGAN; KIRK; WEBB, 1987) e feijão (LIMA FRANCO et al., 2005).

O caule apresentou-se como local de armazenamento de Zn em plantas de café e feijão (LIMA FRANCO, 1997). Resultados semelhantes a este foram obtidos por Pearson et al. (1995), que relataram o armazenamento temporário de Zn no colmo de trigo.

A mobilidade de Zn no floema de feijoeiro também foi verificada por Martinez et al. (2005), que constataram a redistribuição de Zn da parte aérea para o sistema radicular. Os autores relataram ainda que em cafeeiro a mobilidade no floema foi mínima.

2.5 Funções do Zn na planta

Em geral, a maioria das plantas necessita apenas de uma pequena quantidade de Zn, porém em concentrações críticas, abaixo do mínimo necessário, podem causar alterações fisiológicas. Isto ocorre porque o Zn está relacionado a uma série de processos fisiológicos, como constituinte enzimático de diversas enzimas, como anidrase carbônica, isomerase de fosfomanose, desidrogenase láctica, desidrogenase alcoólica, aldolase, desidrogenase glutâmica, carboxilase pirúvica, sintetase do triptofano e ribonuclease, dentre outras. Participa também como ativador enzimático das proteinases, peptidases e fosfo-hidrolases, além de atuar em processos como: respiração, controle hormonal, síntese de proteínas e formação de auxina (FURLANI, 2004).

Segundo Furlani (2004), as principais alterações que ocorrem na planta em função da deficiência de Zn são:

(a) alteração no metabolismo de carboidratos decorrente da diminuição da atividade da anidrase carbônica, enzima presente no citoplasma e nos cloroplastos;

(b) inibição da fotossíntese, possivelmente devido a alterações nos cloroplastos, acarretando no desarranjo no transporte eletrônico;

(c) inibição da desidrogenase de álcoois proporciona o acúmulo de acetaldeído nas raízes, alterando o processo anaeróbico da respiração;

(d) redução da atividade da polimerase de RNA, provocando aumento nos teores de aminoácidos e amidas, redução no teor de proteínas, redução na integridade dos ribossomos ou indução na degradação de RNA;

(e) a baixa atividade da dismutase de superóxido eleva os níveis de radicais livres de O₂ que destroem as ligações duplas dos ácidos graxos polinsaturados e fosfolipídios nas membranas, aumentando o vazamento de solutos pelas

membranas (K, açúcares e aminoácidos), podendo, causar necrose e atrofia destruindo os cloroplastos das folhas, somente em condições de intensa luminosidade;

(f) Perda da integridade da membrana, seja pela baixa atividade da dismutase de superóxido ou também pela quebra das ligações do Zn com os grupos sulfidrilos (-SH). A desestabilização e desorientação estrutural das membranas aumentam a susceptibilidade da planta às doenças fúngicas. Verifica-se ainda que a absorção e o transporte de fósforo para a parte aérea são alterados, causando toxicidade de P nas plantas.

Malavolta (1980) citou que plantas deficientes em Zn apresentavam redução das moléculas de RNA e diminuição da síntese de proteínas, dificultando assim a divisão celular. A redução do RNA ocorre por que o Zn inibe parcialmente a atividade da RNase, responsável pela hidrólise do RNA.

Takatsuji (1999)⁴, citado por Epstein e Bloom (2005), relatou que o crescimento depende da síntese de proteína, que depende da transcrição do DNA, porém o Zn faz parte de uma proteína responsável pela transcrição de DNA, denominada de "dedos de Zn".

Para os seres humanos, o Zn também se faz essencial. Os sintomas associados à deficiência de Zn incluem lesões de pele, anorexia, retardo do crescimento, hipogonadismo e alteração na função imune (SENA; PEDROSA, 2005).

⁴ Takatsuji, H. Zinc finger proteins: the classical zinc finger emerges in contemporary plant science. **Plant Molecular Biology**, Dordrecht, v. 39, p.1073–1078, 1999.

2.6 Sintomas de deficiência e toxidez de Zn

Os sintomas de deficiência de Zn aparecem nos ramos novos e são caracterizados por folhas pequenas, pontiagudas, estreitas, com faixas amarelas irregulares contrastando com fundo verde e ramos com internódios curtos. A intensidade das faixas amarelas varia de acordo com a deficiência, sendo suave com deficiência moderada e bastante intensa quando severa (ZEKRI; OBREZA, 2003). Folhas velhas podem apresentar sintomas de deficiência de Zn, como resultado da toxidez de fósforo, apresentando clorose internerval e necrose (FURLANI, 2004). Sob condições severas de deficiência, a planta cítrica tem crescimento reduzido e pouca produção de frutos (WALLIHAN; HEYMANN-HERSCHBERG, 1956). A queda de flores em laranjeiras pode chegar até 33% em razão da deficiência de Zn (SEXTON, 2001).

Malavolta e Violante Netto (1989) relataram que o excesso de Zn causa clorose nas folhas, desfolhamento, morte descendente de ramos e clorose semelhante à deficiência de ferro. Para Mengel e Kirkby (1987), a toxidez de Zn também causa redução no crescimento das raízes.

A complexação do Zn em vários compostos no citoplasma da célula e seu posterior armazenamento no vacúolo são considerados mecanismos de tolerância ao excesso de Zn (WANG; EVANGELOU, 1994; STEFFENS, 1990).

De modo geral, a concentração crítica capaz de causar toxicidade de Zn nas folhas de plantas cultivadas pode variar amplamente entre as espécies e cultivares (MARSCHNER, 1995). Soares (1999), avaliando a toxidez de Zn em *E. maculata* e *E. urophylla*, definiu como nível crítico de toxidez a concentração de 853 mg kg⁻¹ de Zn presente na matéria seca da parte aérea.

2.7 Zn no solo

Dentre todos os micronutrientes, as deficiências de Zn e boro são as mais comuns no Brasil, tanto em culturas anuais, representadas pelo arroz e milho, como nas espécies perenes (cafeeiro e citros, por exemplo), portanto são os micronutrientes mais utilizados na adubação (MALAVOLTA, 2006).

A deficiência de Zn não é somente um problema em solos Brasileiros, ela ocorre também nos Estados Unidos, na Austrália, em parte da Europa e em muitos outros países tecnologicamente avançados (ALLOWAY, 2003). Na Turquia, em 2007, foi realizado um congresso internacional no qual se evidenciou a importância mundial atual deste nutriente na produção agrícola e na saúde da humanidade (ZINC CROPS, 2007).

O teor de Zn no solo é dependente da composição geoquímica da rocha que o originou e de alguns outros fatores, como: poluição ambiental, atividade pecuária, fertilização e uso de subprodutos e resíduos industriais capazes de alterar a composição química do solo (ALLOWAY, 2003).

Smithsonita (ZnCO_3), esfarelita (ZnS), hemimorphita ($\text{Zn}(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), zincita (ZnO), willemita (Zn_2SiO_4) e a frankilinita (ZnFe_2O_4) são os principais minerais do solo que contém Zn. Segundo Malavolta (2006), outras fontes que podem contribuir para aumentar o teor de Zn no solo são: adubos fosfatados (50 a 1450 mg kg^{-1}); calcários (10 a 50 mg kg^{-1}); adubos orgânicos (15 a 250 mg kg^{-1}); lodos de esgoto (100 a 4900 mg kg^{-1}). Os solos, em geral, apresentam Zn total na faixa de 10 a 300 mg kg^{-1} , com uma média de 50 mg kg^{-1} (KIEKENS, 1995), enquanto os teores máximos e mínimos de Zn solúvel presente na camada superficial do solo estão compreendidos entre 1 e 20 mg kg^{-1} (CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001).

Os solos derivados de rochas basálticas possuem maiores teores de Zn que

solos derivados de rochas graníticas e rochas metamórficas, como gnaiss, que apresentam teor médio de Zn, e solos derivados de arenito, que possuem baixo teor deste nutriente.

2.8 Formas de Zn no solo

O aparecimento de deficiência em plantas, cultivadas em solo com elevado teor total de Zn, evidencia que o teor total de Zn no solo não pode ser tomado como critério para sua disponibilidade, visto que nem todo Zn presente no solo está na forma disponível para as plantas. André et al. (2001) relataram que, em solo arenoso, a fração de Zn associado aos óxidos de manganês e ferro e à matéria orgânica do solo é maior que a fração trocável. O Zn disponível para as plantas é o presente na solução do solo ou o adsorvido nas partículas do solo e que é trocável. As principais formas de Zn no solo são:

Zn solúvel: íon Zn^{+2} e complexo orgânico (Zn-quelato), presentes na solução de solo;

Zn trocável: íons adsorvidos às partículas de solo por cargas elétricas negativas;

Zn adsorvido: quelatizado ou complexado a compostos orgânicos ou organominerais;

Zn ocluso: fixado a rede cristalina dos minerais e a óxidos de ferro e alumínio;

Zn ligado aos minerais primários e secundários;

2.9 Disponibilidade de Zn

A disponibilidade do Zn do solo às plantas é dada pela extração com DTPA (Dietileno triamino pentacético).

O pH é o fator que maior influência exerce sobre a disponibilidade do Zn do solo, sendo que a maior disponibilidade ocorre na faixa compreendida entre 5,6 e 6,5 (ALAM; RAZA, 2001).

Santos et al. (2002), utilizando o $ZnSO_4$ e resíduo de siderurgia como fontes de Zn para plantas de milho, cultivado em solos com dois valores de pH (5 e 6), observaram diminuição da disponibilidade de Zn com o aumento de pH de 5 para 6, para ambas as fontes utilizadas.

Com o aumento do pH, cargas negativas podem ser liberadas devido ao excesso de hidroxilas presentes na solução, que deslocam os íons hidrogênio ligados por covalência ao complexo, e forma água (SPOSITO, 1989). As cargas liberadas nas superfícies das partículas do solo favorecem a atração de cátions, favorecendo a maior adsorção do elemento e conseqüentemente diminuindo a disponibilidade destes (CAMARGO, 2006).

Diversas são as explicações para a deficiência de Zn causado pelas altas doses de P aplicado ao solo: o efeito diluição (devido ao crescimento proporcionado pela adubação fosfatada), a formação de um composto insolúvel na superfície externa da raiz (fosfato de Zn), a inibição não competitiva e a formação de compostos insolúveis depositados nas paredes no xilema, diminuindo o transporte de Zn da raiz para a parte aérea (GRASSI FILHO, 1999).

2.10 Adsorção de Zn no solo

A adsorção de Zn pode ser descrita como um processo de ligação ou retenção de moléculas ou íons (adsorbato) nas superfícies das partículas sólidas (adsorvente) do solo (SPOSITO, 1989). A força de retenção das partículas pode ser determinada pelo tipo de interação entre as moléculas ou íons com a superfície das partículas sólidas.

Os dois tipos de interação que determinam a força de retenção das partículas podem ser classificados como adsorção química e adsorção física. Na adsorção química ou quimissorção, os íons ou moléculas são adsorvidos por meio de ligações covalentes ou iônicas, formando uma ligação química de alta energia. A quimissorção também é denominada de adsorção específica (SPARKS, 1999). A adsorção específica pode ser considerada como o principal mecanismo de controle da solubilidade de Zn no solo e conseqüentemente disponibilidade para as plantas, pois o Zn adsorvido é incorporado à superfície das partículas do solo, fazendo parte da mesma.

A adsorção física, também denominada de adsorção não específica, envolve forças de van der Waals e mecanismos eletrostáticos (SPARKS, 1995). São reações rápidas e reversíveis, com ligações relativamente fracas. Neste tipo de adsorção, o Zn fica adsorvido pelas forças eletrostáticas entre o Zn e a superfície mineral ou orgânica.

A força de adsorção difere em função do tipo de argila, sendo maior nas argilas do tipo 2:1. Em ordem crescente de força de adsorção tem-se: caulinita < illita < montmorilonita < vermiculita (SOUZA; FERREIRA, 1988).

2.11 Isoterma de adsorção

Para expressar o fenômeno de adsorção, na literatura, diversos trabalhos utilizam isotermas de adsorção (POMBO; KLAMT, 1986; MACHADO; PAVAN, 1987; CUNHA; CAMARGO; KINJO, 1994; ALCÂNTARA; CAMARGO, 2001; NASCIMENTO; FONTES, 2004).

Os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais utilizados em ciências do solo (CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001).

A isoterma de adsorção é a relação entre a quantidade de um metal adsorvido pela fase sólida (adsorvente) do solo e a concentração do mesmo na solução do solo.

A equação de Langmuir foi proposta para descrever a adsorção de gases em superfícies sólidas e homogêneas. A equação de Langmuir considera a superfície de adsorção como homogênea e que adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas do soluto e que a adsorção torna-se máxima quando uma camada monomolecular do adsorbato cobre toda a superfície do adsorvente (MOREIRA, 2004).

A equação geral de Langmuir é expressa a seguir (a) bem como sua equação linearizada (b). A isoterma de Langmuir foi obtida pela equação linearização de Langmuir.

$$(a) \quad x/m = \frac{K.C.b}{1} + K.C$$

ou

$$(b) \quad C/x/m = \frac{1}{K.b} + \frac{C}{b}$$

Equação 1 - Equação geral (a) e a linearizada (b) de Langmuir.

Na equação (b) C = concentração de Zn na solução de equilíbrio (mg kg^{-1}), x/m = quantidade de Zn adsorvida (mg g^{-1}) em solo, b = adsorção máxima (mg g^{-1}) e K = constante relacionada com a energia de ligação de Zn ao solo (L mg^{-1}).

Após a linearização da equação, a declividade ($1/b$) e o intercepto ($1/Kb$) foram usados para calcular a capacidade de adsorção máxima (b_L) e a constante relacionada com a energia de ligação (k_L).

A equação de Freundlich, desenvolvida empiricamente, considera a não uniformidade das superfícies reais, considerando o solo uma superfície heterogênea. A equação de Freundlich sugere que, com o aumento da cobertura da superfície pelo soluto, a energia de adsorção decresce de maneira logarítmica, diferenciando assim da equação de Langmuir (ALLEONI; CAMARGO; CASAGRANDE, 1998).

$$(a) \quad x/m = K.C^{\left(\frac{1}{n}\right)}$$

ou

$$(b) \quad \log(x/m) = \log K + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \log C$$

Equação 2 - Equação geral (a) e a linearizada (b) de Freundlich.

Nas duas equações x/m é a quantidade de Zn adsorvida (mg g^{-1}) em solo e C = concentração de Zn na solução de equilíbrio (mg kg^{-1}). Na equação (a) a constante K é relacionada à adsorção do íon ao solo e $1/n$ é o valor adimensional, qualitativo, relacionado à intensidade da adsorção. Com a linearização, os valores obtidos com a declividade $1/n$ e $\log K$, sendo o intercepto, foram calculados os valores de n e K , que são constantes empíricas.

Para obtenção das formas lineares, tanto Langmuir quanto para Freundlich,

a quantidade de Zn adsorvido (x/m) foi plotado em função da quantidade de Zn encontrada na solução de equilíbrio (C).

Diversos autores (POMBO; KLAMT, 1986; MACHADO; PAVAN, 1987; CUNHA; CAMARGO; KINJO, 1994) obtiveram bons ajustes destas equações para adsorção de Zn em solos do Brasil.

2.12 Movimento no solo

A movimentação do Zn da superfície do solo para camadas mais profundas, onde há maior disponibilidade de água, favorece a absorção pela planta cítrica (QUAGGIO et al., 2003). O principal mecanismo de contato do Zn com a superfície da raiz é a difusão, podendo ocorrer também, em menores proporções, o contato através do fluxo de massa e a interceptação radicular (GRASSI FILHO, 1999).

Diversos são os trabalhos referentes à movimentação de Zn no solo. Brennan e McGrath (1988), aplicando sulfato de Zn nas doses de 22,5 e 68 kg ha⁻¹, na superfície de solos com pH 4,7, verificaram a presença de Zn no solo abaixo dos 5 cm superficiais. Grillo (1984), estudando a movimentação de Zn em solo com pH 5,3 e 60% de argila, constatou a presença de Zn no solo coletado a 15 cm de profundidade. O autor relatou ainda que a maior ou menor mobilidade do Zn no solo dependeu da fonte e também da dose, sendo que o Zn, aplicado na forma de sulfato e quelato, apresentou maior mobilidade que o Zn na forma de óxido. A maior mobilidade do sulfato foi devido a sua alta solubilidade em água, enquanto que, no quelato o Zn está preso, o que dificulta sua fixação/adsorção pelas argilas. O óxido apresenta baixa solubilidade e liberação mais lenta do Zn.

Wallihan e Heymann-Herschberg (1956) também já relataram que o Zn na

forma de quelado sofre uma menor adsorção pelo solo que o Zn na forma de sais inorgânicos.

2.13 Principais fontes de Zn

As fontes de Zn mais encontradas no mercado Brasileiro são: sulfato, cloreto, nitrato, óxido, oxissulfato, carbonato e fritas. Todas as fontes, com exceção do óxido e das fritas, são solúveis em água. As fontes sulfato, hidróxido e carbonato são as mais empregadas na fabricação de fertilizantes foliares (WALLIHAN; HEYMANN-HERSCHBERG, 1956). O sulfato de Zn é uma das fontes de Zn mais solúveis, porém nem sempre as fontes com maior solubilidade são as mais eficientes quando aplicadas no solo (WESTFALL; AMARANI; PETERSON, 1999).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Experimentos

Os experimentos foram conduzidos em casa de vegetação ou no Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas do Centro de Energia Nuclear na Agricultura, CENA/USP em Piracicaba-SP.

3.1.1 Experimento 1- Efeitos de fontes e doses de Zn aplicadas via foliar na absorção e no transporte de Zn

Foram utilizadas mudas de laranjeira 'Valência' (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) enxertada em citrumeleiro 'Swingle' (*Citrus paradisi* Macfad. cv. Duncan x *Poncirus*

trifoliata (L.) Raf.). As mudas foram cultivadas em vasos de plástico com capacidade de 3 dm³ com substrato vegetal até que tivessem emitido dois ramos. O substrato foi regado com solução nutritiva sem Zn e água deionizada durante todo experimento.

Os dois ramos foram pulverizados com as soluções descritas na tabela 1, sendo que cada tratamento foi conduzido com 3 repetições. Os tratamentos 5, 6 e 7 foram preparados com EDTA suficiente para, estequiometricamente, quelatizar todo o Zn, metade do Zn e um terço do Zn, respectivamente. Depois de preparadas, as soluções com EDTA tiveram seu pH ajustado em torno de 6,5. A recomendação oficial para o Estado de São Paulo (Grupo Paulista de Adubação de Citros - GPAC 1997) e de 3,5 g L⁻¹ de sulfato de Zn (ZnSO₄), aproximadamente 0,8 g L⁻¹ de Zn para aplicação foliar em laranja.

Tabela 1 - Diferentes fontes e doses de Zn aplicadas nas folhas

Tratamentos	Dosagem g L ⁻¹	Concentração de Zn g L ⁻¹
T1	Testemunha	---
T2	3,07g ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,7
T3	1,46g ZnCl ₂	0,7
T4	0,73g ZnCl ₂	0,35
T5	4,08g EDTA + 1,46g ZnCl ₂	0,7
T6	2,04g EDTA + 1,46g ZnCl ₂	0,7
T7	1,36g EDTA + 1,46g ZnCl ₂	0,7

Os vasos contendo as plantas foram pesados antes e depois da pulverização para se obter as massas das soluções aplicadas nas folhas. Cada planta recebeu, em média, 17 g de solução. Os dois ramos de cada planta receberam a pulverização, sendo que a haste principal (já presente na muda) e o substrato foram protegidos com anteparo de polietileno para evitar contaminação

com a solução aplicada.

Decorrido o tempo necessário para que as laranjeiras emitissem novas brotações, foram conduzidos dois novos ramos para cada um dos dois ramos já existentes em cada laranjeira. Quando os novos ramos já estavam desenvolvidos foi realizado a 1ª coleta, 55 dias após a 1ª aplicação foliar, sendo coletado um dos dois ramos emitidos em cada ramo que recebeu a adubação foliar, e foi dividido em: Ramos e folhas (Fn) nascidos dos ramos que receberam aplicação foliar.

As folhas coletadas foram utilizadas para verificar a eficiência da fonte de Zn no transporte deste nutriente das partes que receberam a adubação foliar para fluxos emitidos após a pulverização foliar.

Os outros dois ramos novos restantes da planta foram submetidos a uma nova pulverização, idêntica à descrita anteriormente, sendo o restante da planta protegido para evitar contaminação. Decorridos 30 dias da nova pulverização, foi realizada a 2ª coleta. As plantas foram coletadas e separadas em:

Ramos e folhas (Faf1) que receberam a 1ª aplicação foliar;

Ramos e folhas (Faf2) que receberam a 2ª aplicação foliar (nascidos nos ramos que receberam a 1ª adubação foliar);

3.1.2 Experimento 2 - Aplicação foliar de Zn em diferentes estádios de crescimento do ramo e efeito na absorção de Zn

Em laranjeiras a adubação foliar com micronutrientes é recomendada no período chuvoso e quando houver brotação. Com o objetivo de validar esta recomendação, mudas de laranjeira 'Valência' (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) enxertada em citrumeleiro 'Swingle' (*Citrus paradisi* Macfad. cv. Duncan x *Poncirus*

trifoliata (L.) Raf.), foram cultivadas em vasos de plástico com 3 dm³ de substrato vegetal. O substrato foi regado com solução nutritiva sem Zn e água deionizada durante todo o experimento.

Para esse experimento foram utilizadas 5 laranjeiras para cada momento de aplicação, sendo dois momentos distintos com relação ao tamanho das folhas. As laranjeiras receberam aplicação foliar com solução contendo 3,07 g L⁻¹ ZnSO₄.7H₂O.

As laranjeiras foram conduzidas com três ramos e a aplicação foliar de Zn foi realizada somente em um dos ramos, sendo os outros dois protegidos. Um destes ramos protegidos foi colhido para que fosse possível determinar a área foliar das folhas no momento da aplicação, sendo o outro deixado como testemunha. Durante a aplicação foliar toda a parte aérea da laranjeira, com exceção do ramo alvo, foi coberta com anteparo de polietileno para evitar o contato com a solução aplicada. O 1º momento de aplicação ocorreu quando as folhas do ramo a ser pulverizado apresentavam, aproximadamente, um terço do comprimento final e o 2º momento de aplicação quando as folhas apresentavam, aproximadamente, dois terços do comprimento final. Foi considerado 13 cm como sendo o comprimento final de uma folha (Tabela 2).

Tabela 2 - Comprimento e área (médias) da folha no momento da aplicação

Tratamento	Comprimento da folha cm	Área folha cm ²
Folhas com 1/3 do tamanho final	4,8	5,3
Folhas com 2/3 do tamanho final	7,8	16,9

Decorrido o tempo necessário para as folhas estarem desenvolvidas completamente, o ramo que recebeu a aplicação e o ramo testemunha foram coletados e cada um separado em ramo e folhas.

3.1.3 Experimento 3 – Redistribuição do Zn endógeno da laranjeira

Para o estudo de redistribuição do Zn endógeno, 3 mudas de laranjeira ‘Valência’ (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) enxertada em citrumeleiro ‘Swingle’ (*Citrus paradisi* Macfad. cv. Duncan x *Poncirus trifoliata* (L.) Raf.) foram cultivadas em sacos de plástico, contendo substrato vegetal, até emitirem dois fluxos de crescimento e então foram transplantadas para vasos de plástico (Figura 1), com capacidade de 10 L, contendo solução nutritiva sem Zn (Tabela 3). Os vasos contendo as plantas foram postos sobre caixas de plástico para evitar uma possível contaminação da bancada com o radioisótopo. A bancada foi revestida duas vezes, sendo a primeira uma cobertura plástica e a segunda uma de papel, que absorveria os possíveis respingos da solução radioativa.



Figura 1 - A – Vaso de plástico dentro de caixa de plástico; B – Plantas transplantadas para vasos de plástico.

Antes de iniciar a emissão de novo fluxo, a solução nutritiva foi renovada e nela acrescentado ^{65}Zn . A solução tinha atividade de 11,88 $\mu\text{Ci}/\text{vaso}$, ou 35,6 μCi em 30 L de solução nutritiva, o que corresponderá a atividade de 1,19 $\mu\text{Ci L}^{-1}$. A solução

nutritiva em que as plantas foram conduzidas tinham 0,101 mg de Zn L⁻¹ + 0,017 mg de ⁶⁵Zn L⁻¹, adicionados como ZnCl₂. A atividade específica da solução nutritiva foi de 10,08 µCi mg⁻¹. Após a aplicação do ⁶⁵Zn na solução nutritiva foi retirada uma alíquota de cada vaso para ser usada como padrão.

A solução nutritiva utilizada no desenvolvimento das plantas foi baseada na solução completa de Sarruge (1975), com algumas modificações nos teores de Ca e K. O teor de Ca foi aumentado em decorrência das plantas cítricas exigirem maiores quantidades deste elemento.

Tabela 3 - Concentração de nutrientes na solução nutritiva.

Nutriente Macronutriente	mg L ⁻¹	Nutriente Micronutriente	mg L ⁻¹
Ca	300	Fe	5,0
N total	225	Mn	0,6
N –NO ₃	200	B	0,5
N –NH ₄	25	Cu	0,02
K	180	Mo	0,01
S	64	Zn	0,118
Mg	48		
P	31		

O volume de 10L de solução nutritiva foi completado, diariamente, com água deionizada. O pH da solução nutritiva foi monitorado semanalmente com papel tornassol. A cada 30 dias acrescentou-se à solução nutritiva 50% da quantidade inicial dos nutrientes, menos o Zn. Os fluxos de crescimento emitidos após o início do tratamento com ⁶⁵Zn foram identificados para serem separados do restante da planta no momento da coleta. Após desenvolvimento completo de novos fluxos, o que se deu 150 dias após a aplicação do ⁶⁵Zn na solução nutritiva, as 3 plantas

foram colhidas e separadas em:

- Ramos novos (Rn-sn), Folhas novas (Fn-sn) e Frutos (FR-sn) (todos emitidos após a aplicação de ^{65}Zn na solução nutritiva);

- Ramos velhos (Rv-sn) e Folhas velhas (Fv-sn) (todos da 1^a e 2^a brotações que já estavam presentes antes da aplicação de ^{65}Zn na solução nutritiva);

- Folhas velhas (Fc-sn - que caíram logo após a aplicação de ^{65}Zn na solução nutritiva);

- Caule (C-sn - já existente na muda);

- Caule porta-enxerto(Cp-sn) e Raiz (R-sn);

O sistema radicular foi posto em água deionizada para que o excesso de ^{65}Zn contido na superfície da raiz fosse para a solução.

3.1.4 Experimento 4 - Adubação foliar com ^{65}Zn em duas fases fenológicas da laranjeira

Para o estudo da absorção foliar e transporte do Zn para os ramos novos, foi empregada laranjeira 'Valência' (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) enxertada em citrumeleiro 'Swingle' (*Citrus paradisi* Macfad. cv. Duncan x *Poncirus trifoliata* (L.) Raf.). As laranjeiras com 5 anos de idade foram conduzidas em vasos de plásticos (10 L de capacidade) contendo substrato vegetal que foi devidamente adubado e após início do experimento foi regado com solução nutritiva sem Zn.

Em três (3) laranjeiras em florescimento (as flores ainda estavam fechadas, e a fase é denominada na prática de cotonete), com auxílio de pulverizador manual, foram aplicados em cada planta, aproximadamente, 80 mL de solução contendo ^{65}Zn . Considerando que a solução aplicada continha atividade aproximada de 11,88

μCi e 20,17 mg de Zn (0,17 mg de ^{65}Zn + 20 mg de Zn), a atividade específica foi de $0,59 \mu\text{Ci mg}^{-1}$ de ^{65}Zn . Alíquota desta solução foi reservada e utilizada como padrão. A concentração de $0,25 \text{ g L}^{-1}$ Zn utilizada na adubação foliar foi menor que a utilizada nos experimentos anteriores ($0,7 \text{ g L}^{-1}$ Zn), visto que esta última havia provocado pontuações cloróticas nas folhas que receberam a pulverização. Durante a pulverização, as plantas tiveram o substrato protegido, para evitar a contaminação do mesmo (Figura 2). Em outras duas (2) laranjeiras, a adubação foliar com solução contendo ^{65}Zn foi realizada quando os frutos estavam com dimensão de 2 a 3 cm, sendo que, metade dos frutos existentes nestas 2 plantas foram cobertos e portanto não receberam a solução pulverizada.



Figura 2 - A - Vista geral das plantas antes da aplicação foliar; B – Ramos marcados, crescidos após a aplicação foliar.

Quando os frutos das laranjeiras já estavam desenvolvidos, o que se deu após 150 dias da aplicação foliar, amostras das plantas foram colhidas. As partes colhidas foram divididas em:

A - Plantas que receberam aplicação durante o florescimento.

Ramo vegetativo

- Ramos (Rv-ra) e Folhas velhas (Fv-ra) que receberam aplicação foliar;
- Ramos (Rn1-ea) e Folhas (Fn1-ea) novos emitidos após aplicação foliar;
- Ramos (Rn2-ea) e Folhas (Fn2-ea) novos emitidos do Ramo (Rn1-ea) e

Folha (Fn1-ea) novos emitidos após aplicação foliar;

Ramo reprodutivo

- Ramos (Rv-raf) e Folhas velhas (Fv-raf) que receberam aplicação;
- Ramos (Rnf-ed) e (Fnf-ed) Folhas novas com flores, em desenvolvimento

no - Rv-raf no momento da aplicação foliar;

- Frutos (Fr1-af) desenvolvidos após a aplicação foliar no Rnf-ed;

B - Plantas que receberam aplicação nas folhas e frutos

- Ramos (Rv-rafc) e Folhas velhas (Fv-rafc) que receberam aplicação;
- Ramos (Rn-rafc) e Folhas novas (Fn-rafc) que receberam aplicação com

fruto coberto;

- Fruto coberto (Fr-c);
- Fruto que recebeu aplicação (Fr-ra);
- Ramos (Rv-rasf) e Folhas velhas (Fv-rasf) que receberam aplicação;
- Ramos (Rn-ea) e Folhas novas (Fn-ea) emitidos após aplicação;

3.1.5 Experimento 5 - Lavagem do ⁶⁵Zn aplicado nas folhas

Esse experimento foi realizado com as mesmas laranjeiras do experimento 4. Decorridos 15 meses da aplicação foliar citada anteriormente (experimento 4), as laranjeiras receberam pulverização de 2 L de água deionizada (pH de 7,0), que teve

o objetivo de simular uma chuva de 2 mm, levando em consideração que a área da projeção da copa das laranjeiras era de aproximadamente 1 m². Coletou-se a água não retida na parte aérea da laranjeira com auxílio de anteparo de polietileno instalado embaixo das plantas. Alíquotas da água coletada foram submetidas à contagem do ⁶⁵Zn e a determinação de Zn total.

Esse experimento foi realizado com objetivo de quantificar o Zn proveniente da aplicação foliar que é lavado das folhas para o solo quando ocorre uma chuva.

3.1.6 Experimento 6 - Absorção radicular de ⁶⁵Zn, aplicado na cova de plantio e em cobertura na superfície do solo.

Experimento conduzido em casa de vegetação com plantas de laranjeira 'Valência' (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) enxertada em citrumeleiro 'Swingle' (*Citrus paradisi* Macfad. cv. Duncan x *Poncirus trifoliata* (L.) Raf.).

A aplicação de ⁶⁵Zn foi realizada no momento do transplântio das mudas ou em cobertura na superfície do solo. As duas formas de aplicação tiveram como base simular a aplicação em campo (Figura 3). Cada forma de aplicação foi repetida em 3 vasos.

No momento do transplântio, as mudas tinham três (3) ramos, o ⁶⁵Zn (sulfato de Zn) foi aplicado na cova de plantio. Os vasos tinham capacidade de 64 kg. Foi aberta uma cova e o Zn foi aplicado por toda a parede da cova.

O Zn foi aplicado em cobertura na superfície do solo contido em vasos de plástico, onde estavam sendo cultivadas laranjeiras com cinco (5) anos de idade. Os vasos tinham capacidade de 64 kg de terra. A aplicação em cobertura foi realizada três meses após o transplante das plantas para os vasos.

A solo utilizado para preenchimento dos vasos foi a camada superior de um Neossolo Quartzarênico (NEO), que após ser coletado, foi passado em peneira com malha de 2 mm para remoção de torrões, raízes e pedregulhos.

Antes de iniciar o experimento foi realizada a calagem da terra dos vasos, visando elevar a saturação por bases a 70%. Também foi aplicado macro e micronutrientes em quantidades calculadas para elevar os seus níveis de suficiência a teores altos. O solo permaneceu em repouso por 2 meses antes das laranjeiras serem transplantadas.

$$NC(t/ha) = \frac{(V_f - V_i)CTC}{10.PRNT(\%)}$$

Equação 3 - Determinação da necessidade de calagem visando elevar a saturação por bases.

Os resultados das análises químicas e físicas após a calagem e adubação estão descritas nas tabelas 4 e 5, respectivamente.

Verifica-se pela análise química (Tabela 4) que a adubação feita elevou os teores de P, K, Ca, Mg e micronutrientes a níveis considerados adequados e a calagem de fato elevou a saturação de bases a 70%. A terra dos vasos era de textura arenosa (Tabela 5).

Para aplicação do ^{65}Zn foi preparada uma solução de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ com a concentração de $6,8 \text{ g L}^{-1}$ de Zn. Em 100 mL de solução de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foi adicionado 0,56 mg de ^{65}Zn . O volume de solução aplicado no solo foi de 100 mL para cada vaso. A solução de ^{65}Zn aplicada em cada vaso tinha atividade de

39,61 μ Ci e atividade específica de 0,056 μ Ci mg⁻¹. Como referência foi tomada alíquota desta solução. Diariamente os vasos eram regados com água deionizada suficiente para manter o solo úmido.

A quantidade de Zn aplicada em cada vaso foi de 680,56 mg de Zn planta⁻¹, o que corresponde, considerando uma população de 500 plantas ha⁻¹, a aplicação de 1,5 kg ha⁻¹ de sulfato de zinco.



A



B

Figura 3 - Formas de aplicação: (A) cova de transplântio, (B) superfície do solo

Tabela 4 - Resultados da análise química de amostras da terra dos vasos

pH	M.O	P Resina	K	Ca	Mg	H+Al	SB	CTC	V
CaCl ₂	g dm ⁻³	mg dm ⁻³	-----mmolc dm ⁻³ -----						%
5,5	12	67	4,3	29	11	18	44,3	62,3	71

Cu	Fe	Zn	Mn	B
-----mg dm ⁻³ -----				
0,6	27	1,8	2,5	0,87

Tabela 5 - Resultados da análise granulométrica da terra dos vasos

Argila <0,02mm	Silte 0,053-0,002mm	Areia total	Areia grossa 2,00-0,210mm	Areia fina 0,210-0,053mm
-----g kg ⁻¹ -----				
122	8	870	630	240

Após o início da adubação com ⁶⁵Zn, todos os ramos emitidos pelas laranjeiras nos fluxos de crescimento foram identificados para distingui-los das partes já existentes no momento da adubação. Foram realizadas duas coletas: 1ª coleta aos 9 meses e a 2ª coleta 16 meses, ambas após à aplicação do radioisótopo.

O material coletado foi separado em:

A - Plantas que receberam aplicação de Zn no sulco de plantio.

- Ramos (Rn-slpl 1) e folhas (Fn-slpl 1) novos da 1ª coleta que cresceram após a aplicação no sulco de plantio (1º fluxo de crescimento);

- Ramos (Rn-slpl 2) e folhas (Fn-slpl 2) novos da 2ª coleta que cresceram após a aplicação no sulco de plantio (2º fluxo de crescimento);

- Frutos (FR-slpl) que cresceram após a aplicação no sulco de plantio;

B - Plantas que receberam aplicação de Zn em cobertura.

- Ramos (Rn-slco 1) e folhas novos (Fn-slco 1) da 1ª coleta que cresceram após a aplicação em cobertura (1º fluxo de crescimento);

- Ramos (Rn-slco 2) e folhas (Fn-slco 2) novos da 2ª coleta que cresceram após a aplicação em cobertura (2º fluxo de crescimento);

- Frutos (FR-slco) que cresceram após a aplicação em cobertura;

3.1.7 Experimento 7 - Movimentação vertical do Zn aplicado em cobertura, na superfície da terra dos vasos.

As amostras foram coletadas dos vasos que receberam a aplicação de ^{65}Zn em cobertura na superfície do solo, descritos no experimento 6. Após seis meses da aplicação do ^{65}Zn na superfície do solo, foram feitas amostragens de solo nas camadas de: 0 a 2,5 cm; 2,5 a 5 cm; 5 a 10 cm; 10 a 15 cm e 15 a 20 cm, com auxílio de um calador. Para formar uma amostra composta para cada profundidade, foram coletadas 4 amostras simples. Cada vaso teve 5 amostras compostas, uma para cada profundidade. As amostras compostas foram homogeneizadas, sendo em seguida acondicionadas em recipientes de plástico para secagem. As amostras de terra foram levadas ao cintilador sólido para detecção das radiações de ^{65}Zn .

3.1.8 Experimento 8 - Adsorção de Zn em diferentes tipos de solo do estado de São Paulo.

Nove solos do Estado de São Paulo foram selecionados em função de diferenças na composição mineralógica, capacidade de troca catiônica, abrangência na ocorrência no Estado de São Paulo, importância agronômica e classificação pedológica. Somente o Neossolo quartezarênio (NEO I) foi incluído por ser aquele usado nos experimentos 6 e 7. Os solos foram coletados nos municípios de Ribeirão Preto (Nitossolo - NITO e Latossolo Vermelho eutrófico - LVE), Anhembi (Neossolo Quartzarênico – NEO I), Cravinhos (Neossolo Quartzarênico órtico – NEO II), São Simão (Cambissolo - CAMBI, Chernossolo - CHERNO, Gleissolo - GLEI e Latossolo Vermelho Amarelo - LVA) e Leme (Argissolo - ARG1). Os solos coletados permaneceram em casa de vegetação, para pré-secagem. Quando secos foram

passados em peneira de 2 mm de diâmetro, para eliminação de torrões, raízes e pedregulhos. Na tabela 6 estão os resultados das análises química e granulométrica dos solos usados.

No estudo da adsorção de Zn, foi colocado 0,5 g de amostra de cada solo, em triplicata, em frascos plástico de 20 mL com tampa e adicionado 10 mL de solução 0,01 mol L⁻¹ de Ca(NO₃)₂ contendo Zn nas concentrações: 0,05; 0,1; 0,25; 0,5 e 1,0 mmol L⁻¹, na forma de nitrato, marcada com o radionuclídeo. A atividade específica de ⁶⁵Zn utilizada foi de 1,11 kBq mL⁻¹. Os frascos foram agitados por 24 horas em agitador de Wagner, centrifugados durante 10 minutos a velocidade de 2000 rpm e coletaram-se 5 mL de solução de cada frasco, para contagem da atividade.

A solução e o solo restante, quando superaram o nível de atividade permitido para descarte comum foram tratados como rejeito radioativo de acordo com as normas regulamentadas pelo serviço de proteção radiológica.

Os cálculos da quantidade de metal adsorvido foram realizados utilizando a seguinte equação:

$$S = \frac{CxV}{G} \cdot [1 - A_f/A_0]$$

Equação 4 - Equação utilizada no cálculo da quantidade de metal adsorvido (Rachinskii, 1974).

S = adsorção (mmol g⁻¹ ou mg g⁻¹)

C = concentração do metal na solução inicial (mmol L⁻¹ ou mg mL⁻¹)

V = volume de solução (10 mL)

G = peso de solo utilizado (g ou kg)

A₀ e A_f = atividade da solução antes e após o equilíbrio (cpm mL⁻¹).

Tabela 6 - Resultados da análise química e granulométrica dos nove solos.

Amostra	pH ¹	M.O	P ²	K	Ca	Mg	H+Al	SB	CTC	V	Areia	Silte	Argila
		g dm ⁻³	mg dm ⁻³	-----mmolc dm ⁻³ -----						%	(g kg ⁻¹)		
LVE	4,5	34	120	7	26	8	55	40	128	31	80	310	610
LVA	5,4	33	30	7	65	21	19	93	111	83	480	100	420
NITO	4,3	40	14	3	28	10	93	41	133	30	300	380	320
ARGI	6,5	24	90	3	101	50	11	154	164	93	490	140	370
CAMB	5,4	23	58	5	77	43	28	125	152	82	290	220	490
NEO I	5,5	12	67	4	29	11	18	44	62	71	870	8	122
NEO II	4,6	19	23	1	10	4	27	15	41	35	940	0	60
CHERNO	4,9	48	57	30	114	31	55	148	203	73	200	450	350
GLEI	4,6	181	42	5	33	15	176	53	228	23	550	130	320

¹ CaCl₂ ² Extraído pela resina

LVE - Latossolo Vermelho eutroférico
 NITO - Nitossolo Vermelho eutroférico
 CAM - Cambissolo Háplico alumínico
 NEO II - Neossolo Quartzarênico órtico
 GLEI - Gleissolo Melânico alumínico

LVA - Latossolo Vermelho amarelo
 ARGI - Argissolo Vermelho amarelo distróficos.
 NEO I - Neossolo Quartzarênico
 CHERNO - Chernossolo Argilúvico órtico

A concentração do metal na solução de equilíbrio foi calculada pela diferença entre a quantidade do metal adicionado e adsorvido (equação 5).

$$C_{eq} = (C.V) - S$$

Equação 5 - Equação utilizada no cálculo da concentração do metal na solução de equilíbrio.

Onde:

C_{eq} = concentração da solução em equilíbrio (mmol L⁻¹ ou mg mL⁻¹)

S = adsorção (mmol g⁻¹ ou mg g⁻¹)

C = concentração do metal na solução inicial (mmol L⁻¹ ou mg mL⁻¹)

V = volume de solução (10 mL)

De posse dos dados foram confeccionados gráficos que correlacionam a adsorção e concentração da solução em equilíbrio.

Com os resultados do experimento de adsorção, foram calculados os valores de energia livre das reações por meio da equação 6:

$$\Delta G_o = R.T(\ln Z_{n_{\text{equilíbrio}}} - \ln Z_{n_{\text{adicionado}}})$$

ΔG_o = energia livre (J mol⁻¹), R(constante universal dos gases) = 8,30 J mol⁻¹ K⁻¹, T= 298 K.

Equação 6 - Equação para calcular a energia livre de reação

Os estudos da adsorção de Zn no solo possibilitaram o cálculo termodinâmico da energia livre das reações (ΔG_o). A mudança na energia livre que ocorre quando um elemento é adsorvido pode servir como medida da força de determinada reação (SINGH, 1971). Seu sinal indica se a reação é espontânea ou não, em um sistema fechado, sob temperatura e pressão constantes. Seu valor também indica quão distante do equilíbrio está o estado inicial do sistema. Com a utilização de doses crescentes de Zn, o valor da energia livre indica a magnitude da força de reação entre o metal e a superfície do adsorvente. Quanto maior seu valor, maior será a força da reação (ALLEONI; CAMARGO; CASAGRANDE, 1998).

Para o estudo da adequação dos modelos de Langmuir e de Freundlich, foi feita a linearização das equações.

3.2 Análise Química

3.2.1 Preparo de amostras

O material vegetal colhido foi pesado e lavado com água deionizada para eliminar a quantidade de Zn remanescente sobre os ramos, folhas e frutos, e em seguida foi posto para secar em estufa com circulação forçada de ar a 60°, permanecendo nesta até que a amostra apresentava peso constante. O material vegetal seco foi pesado novamente e submetido à moagem em moinho de facas, tipo Wiley, com peneiras de 20 mesh.

As amostras de solo coletadas foram homogeneizadas e secas para posterior análise.

3.2.2 Determinação de Zn total

Nas amostras de material vegetal foi determinado Zn total, utilizando a metodologia descrita por Malavolta, Vitti e Oliveira (1997). Pesou-se 0,5 g da amostra de planta e transferiu-a para tubo de digestão, adicionando 6 mL da mistura dos ácidos nítrico e perclórico na proporção 5:1 (v/v). As amostras foram digeridas em bloco digestor com temperatura inicial de 50 °C, aumentando gradativamente até 250 °C para que houvesse redução do volume da amostra. Após a digestão, cada digerido foi transferido para balão volumétrico e teve o volume completado com água deionizada, para 20 mL. As amostras estavam prontas para a quantificação de Zn total, em espectrômetro de absorção atômica.

3.2.3 Determinação do radioisótopo ^{65}Zn

Alíquotas das amostras preparadas para quantificar o Zn total foram submetidas à contagem de ^{65}Zn , em espectrômetro gama monocanal acoplado a um cristal cintilador de NaI(Tl) de 3x3" tipo poço, por 10 minutos. Nas amostras de solo seco, a contagem do radioisótopo foi realizada pelo tempo de 10 minutos. Antes de iniciar as contagens, foi realizada a contagem da radiação de fundo ("background"), a qual foi posteriormente descontada das contagens totais.

3.3 Cálculo da % Zn_{ppf}

O cálculo da porcentagem de Zn na planta proveniente do fertilizante ($\% \text{Zn}_{\text{ppf}}$) e do Zn na planta proveniente da solução nutritiva (Zn_{ppsn}), teve início com a equação 7. A relação obtida entre as contagens por grama da amostra (cpm/g) obtida no cintilador de NaI(Tl) e a quantidade de Zn total (g) da amostra (espectrômetro de absorção atômica) recebe a denominação de atividade específica (AE).

$$AE = \left(\frac{\text{cpm} / \text{g}}{\text{g}} \right)$$

Equação 7 - Equação utilizada no cálculo da atividade específica (AE) dos padrões e das amostras.

Pela equação 8 foi calculada a porcentagem de Zn na planta proveniente do fertilizante (%Zn_{ppf}) e do Zn na planta proveniente da solução nutritiva (%Zn_{ppsn}).

$$\%Zn = \frac{AE_{amostra} \cdot 100}{AE_{Padrão}}$$

Equação 8 - Cálculo da %Zn_{ppf} e %Zn_{ppsn}.

O cálculo da concentração do Zn na planta proveniente do fertilizante e proveniente da solução nutritiva foi feito pela equação 9, onde a %Zn_{ppf} e %Zn_{ppsn} multiplicado pela concentração do nutriente na amostra e dividido por 100.

$$Zn_{ppf} (mg / kg) = \frac{\%Zn_{ppf} \cdot (mg / kg de Zn)}{100}$$

Equação 9 - Equação para cálculo da concentração de Zn_{ppf} e Zn_{ppsn} na planta.

4 ESTATÍSTICA

Os dados obtidos nos experimentos foram submetidos à análise de variância. No experimento 2, as médias foram comparadas através do teste de Tukey, ao nível de significância de 5% de probabilidade. Os dados do experimento 8 foram submetidos à correlação simples e regressão múltipla. Para as análises estatísticas foi utilizado o programa SAS, versão 6.11.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Efeitos de fontes e doses de Zn aplicadas via foliar na absorção e no transporte de Zn (Experimento 1)

Os resultados da tabela 7 mostram que a aplicação foliar de Zn aumentou o teor deste micronutriente nas folhas que receberam a pulverização. Entretanto, fica evidente, na Figura 4, que as fontes não têm a mesma eficiência, sendo o cloreto de Zn a mais eficiente. A aplicação de cloreto de Zn na concentração de $0,7 \text{ g L}^{-1}$ provocou manchas nas folhas que apresentaram teor acima de Zn de 427 mg kg^{-1} . Quando a concentração de cloreto de Zn, na solução, foi reduzida pela metade (T4), o teor foliar obtido de 177 mg kg^{-1} , e não se observou manchas foliares.

Tabela 7 - Eficiência de absorção de Zn pelas folhas que receberam aplicação foliar (Faf2, 2^o coleta).

Tratamento	Teor de Zn	Aumento Esperado ¹	Aumento determinado ²	EA ³
	----- mg kg^{-1} -----	----- mg kg^{-1} -----	----- mg kg^{-1} -----	%
Testemunha (T1)	17	---	---	---
3,07g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (T2)	38	962	21	2
1,46g ZnCl_2 (T3)	527	891	510	57
0,73g ZnCl_2 (T4)	177	513	160	31
4,08g EDTA + 1,46g ZnCl_2 (T5)	24	1541	7	0,5
2,04g EDTA + 1,46g ZnCl_2 (T6)	40	1200	23	2
1,36g EDTA + 1,46g ZnCl_2 (T7)	63	1122	46	4

¹ Aumento esperado: considerando que todo Zn aplicado fosse absorvido

² Aumento determinado = Teor de Zn – Testemunha

³ EA = (Aumento determinado / Aumento esperado) 100

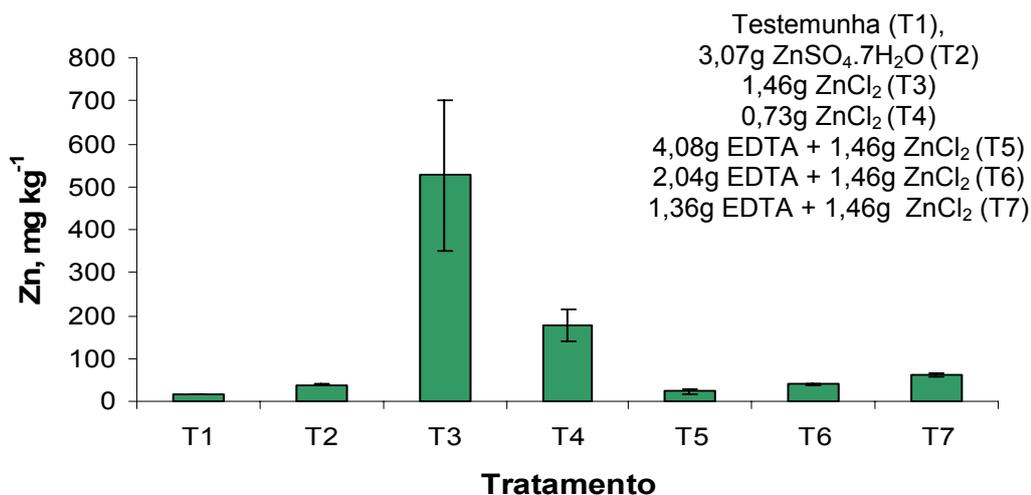


Figura 4 - Teor de Zn das folhas (Faf2, 2^o coleta) que receberam aplicação foliar de Zn (valores médios, \pm o erro padrão da média).

Os resultados da tabela 7 mostram que a quelatização do Zn pelo EDTA diminuiu a absorção deste nutriente pelas folhas. Resultados semelhantes foram obtidos por Ferrandon e Chamel (1988), que também constataram menor absorção foliar do Zn quando este foi aplicado na forma de EDTA, comparativamente ao sulfato.

Nos tratamentos T5, T6 e T7, nos quais o Zn foi quelatizado com EDTA, verificou-se que o teor de Zn aumentou com a redução da quantidade de EDTA empregada, ou seja, com a diminuição da quelatização do Zn. Ainda na tabela 7, observa-se que a eficiência de absorção do sulfato de Zn e do cloreto de Zn com 50% do Zn quelatizado foram similares, e que a fonte que apresentou a menor eficiência de absorção foi a que recebeu EDTA suficiente para quelatizar 100% do Zn.

Tanto para feijoeiro quanto para cafeeiro, Lima Franco et al. (2005) verificaram, com auxílio da técnica de fracionamento celular por centrifugação diferencial, que o ZnSO₄ aplicado via foliar foi mais adsorvido à cutícula da folha do

que o Zn-EDTA.

Pela tabela 8 verifica-se que todas as fontes contribuíram com pequenas quantidades de Zn para as folhas (Fn) nascidas após a adubação foliar, resultando em um aumento do teor foliar de no máximo 5 mg kg^{-1} , em relação à testemunha, indicando que as fontes de Zn são similares quanto ao transporte do Zn absorvido.

Tabela 8 - Zn absorvido pelas folhas (Faf1) que receberam a adubação foliar e o acréscimo do teor de Zn para as folhas (Fn) nascidas após a aplicação de Zn.

Teor de Zn	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7
	-----mg kg ⁻¹ -----						
Determinado	0	92	813	427	26	52	130
Contribuição para Fn ¹	0	2	5	5	1	2	3

¹ Teor na folha (Fn) dos tratamentos - teor na folha (Fn) da testemunha

Testemunha (T1) 3,07 g ZnSO₄. 7H₂O (T2) 1,46 g ZnCl₂ (T3) 0,73 g ZnCl₂ (T4)
 4,08g EDTA + 1,46g ZnCl₂ (T5) 2,04 g EDTA + 1,46 g ZnCl₂ (T6) 1,36 g EDTA + 1,46 g ZnCl₂ (T7)

A quantidade de Zn transportada para as folhas novas representou uma pequena parcela do seu teor, como pode ser visto na figura 5.

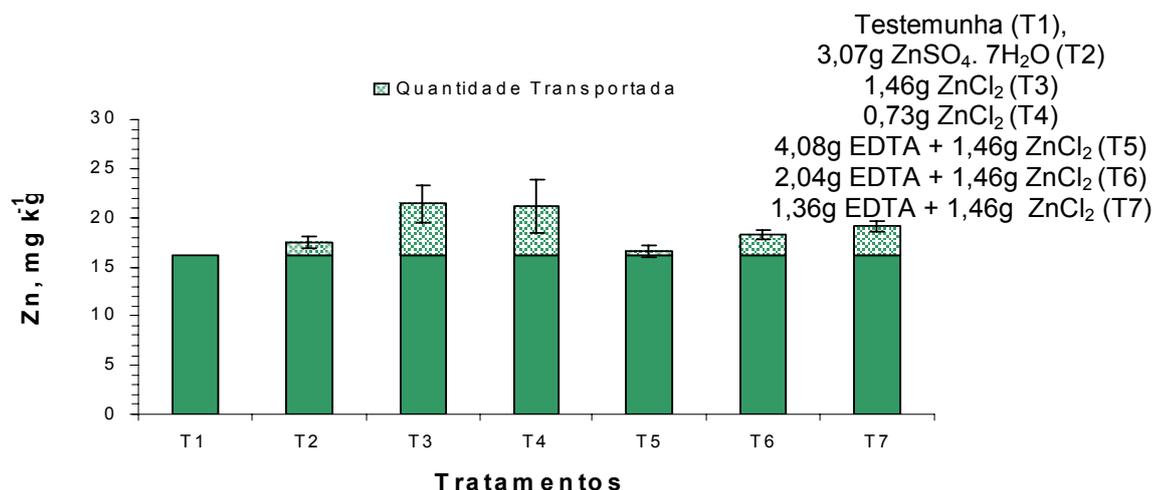


Figura 5 - Teor total e o acréscimo no teor (em relação à testemunha) devido a adubação foliar de Zn nas folhas emitidas após a adubação foliar (Fn, 1ª coleta).

Os tratamentos T3 e T4 foram os que tiveram maiores quantidades de Zn transportado para as folhas (Fn, 1ª coleta) emitidas após a adubação foliar. Pelos resultados apresentados na tabela 9, constata-se que a quantidade de Zn transportada do ramo que recebeu a adubação foliar para os ramos novos, foi inferior a 5% do Zn absorvido, para todas as fontes.

Os resultados, mostrados na tabela 9, mostram que do total de Zn absorvido, as fontes com EDTA apresentaram os maiores percentuais de Zn transportado. Ferrandon e Chamel (1988), verificaram maior mobilidade do Zn quelatizado na forma de Zn-EDTA do que na forma de sulfato. Sugeriram ainda que o EDTA funcionaria como carregador natural semelhante ao citrato de ferro no floema.

Tabela 9 - Porcentagem do Zn absorvido pelas folhas (Faf1, 2ª coleta) que é transportado para as folhas emitidas após a adubação foliar (Fn).

Tratamentos	Transporte ¹ %
3,07g ZnSO ₄ .7H ₂ O (T2)	2
1,46g ZnCl ₂ (T3)	1
0,73g ZnCl ₂ (T4)	1
4,08g EDTA + 1,46g ZnCl ₂ (T5)	2
2,04g EDTA + 1,46g ZnCl ₂ (T6)	4
1,36g EDTA + 1,46g ZnCl ₂ (T7)	2

¹Transportado (%) = (Quantidade de Zn transportada / Quantidade de Zn absorvida) 100

5.2 Aplicação foliar de Zn em diferentes estádios de crescimento do ramo e efeito na absorção e transporte de Zn (Experimento 2).

Pelos resultados apresentados na tabela 10, observa-se que as pulverizações, realizadas quando as folhas tinham cerca de 1/3 e 2/3 do tamanho final, proporcionaram aumentos foliares de 17 e 28 mg kg⁻¹, respectivamente, em relação a testemunha. Isto quer dizer que a adubação foliar aumentou o teor de Zn da faixa deficiente (20 mg kg⁻¹) para teores adequados (37 e 48 mg kg⁻¹), quando os ramos estavam em início de crescimento. No entanto, não houve diferença significativa entre os tratamentos, mas, pode-se dizer que a área das folhas, no momento da aplicação, tem influência no teor de Zn das folhas então totalmente desenvolvidas.

Tabela 10 - Concentração de Zn das folhas que receberam aplicação foliar em diferentes estádios de desenvolvimento.

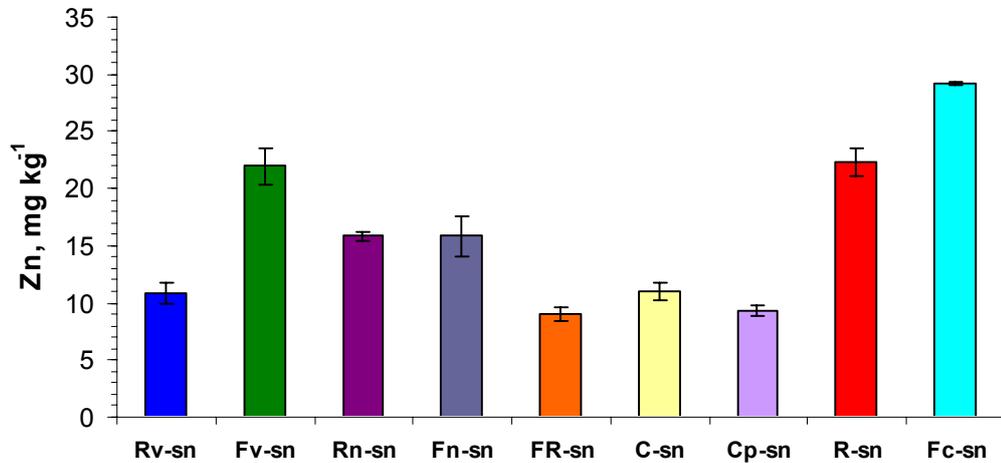
Tratamentos	-----mg kg ⁻¹ -----
Testemunha sem aplicação	20 b
Aplicação: as folhas com 1/3 do comprimento final	37 a
Aplicação: as folhas com 2/3 do comprimento final	48 a
C.V.(%)	22

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si na coluna (Tukey a 5%).

5.3 Redistribuição do Zn endógeno da laranjeira (Experimento 3).

Na Figura 6, verifica-se que, a maior concentração de Zn ocorre nas folhas caídas (Fc-sn) e folhas velhas (Fv-sn), sem considerar a raiz que ficou em contato com a solução nutritiva contendo Zn. As concentrações mais altas de Zn na Fc-sn e Fv-sn, quando comparada com as folhas novas (Fn-sn), evidenciam a restrita

mobilidade deste elemento.



Rv-sn - Ramos velhos e Fv-sn - Folhas velhas (todos da 1a e 2a brotações que já estavam presentes antes da aplicação de ⁶⁵Zn na solução nutritiva)
 Rn-sn - Ramos novos, Fn-sn - Folhas novas e FR-sn - Frutos (todos emitidos após a aplicação de ⁶⁵Zn na solução nutritiva)
 C-sn - Caule (já existente na muda)
 Cp-sn - Caule porta-enxerto
 R-sn - Raiz
 Fc-sn - Folhas velhas (que caíram logo após a aplicação de ⁶⁵Zn na solução nutritiva)

Figura 6 - Teor de Zn nas diferentes partes da planta (valores médios, ± o erro padrão da média).

Considerando que, em média, uma planta continha 5781 µg de Zn total no final do experimento, menos 662 µg planta⁻¹ (proveniente da solução nutritiva, calculado através do ⁶⁵Zn) tem-se que a planta continha no início do tratamento com ⁶⁵Zn, 5119 µg de Zn. Para as partes novas (ramos novos, folhas novas e frutos) foram redistribuídos 1080 µg planta⁻¹ dos 5119 µg planta⁻¹ de Zn endógeno, correspondendo a 21% do Zn existente na laranjeira antes de emitir novos fluxos.

Na Figura 7, observa-se que, os 21% do Zn redistribuído da reserva da planta representam 94% do Zn presente nas partes novas (ramos novos, folhas novas e frutos). O Zn proveniente da solução nutritiva corresponde a apenas 6% do Zn total da parte nova da planta. Este fato explica porque as plantas bem nutridas com Zn demoram a manifestar sintomas de deficiência quando cultivadas em

solução deficiente deste nutriente.

A quantidade de Zn absorvida da solução nutritiva, que foi em média 662 $\mu\text{g}/\text{vaso}$, correspondeu a 56% do total de Zn existente na solução nutritiva. Como ao longo do experimento não foi acrescentado Zn à solução nutritiva, este nutriente contribui com apenas 6% do total de Zn acumulado nas partes novas que nasceram após a adição de ^{65}Zn à solução nutritiva.

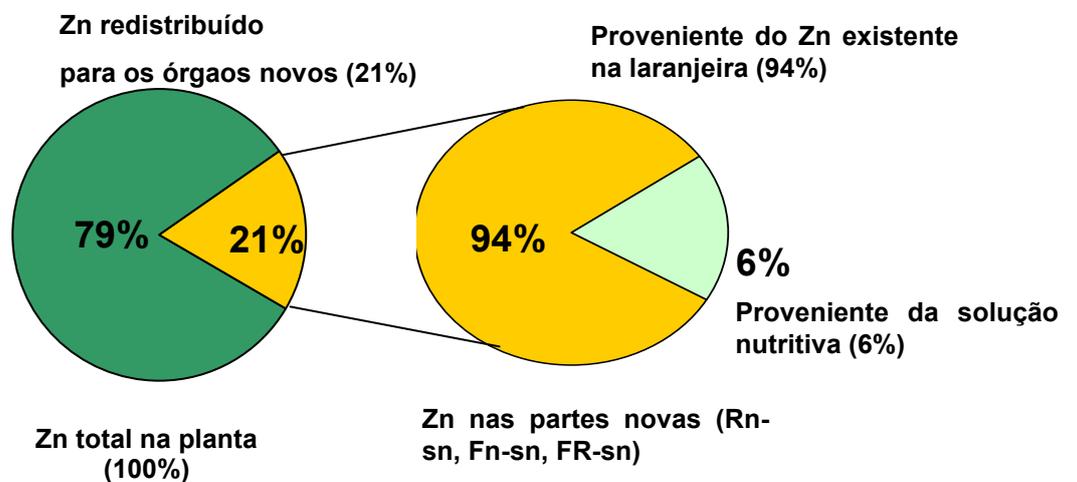
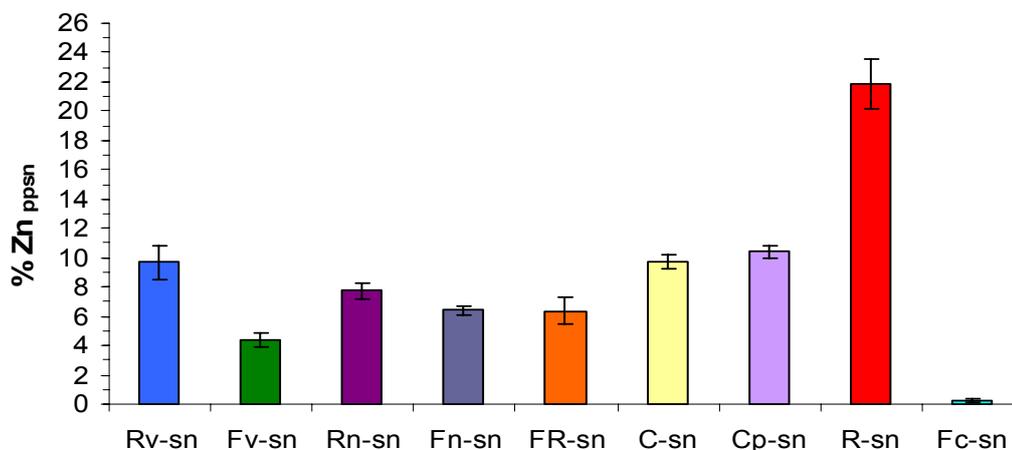


Figura 7 - Zn endógeno da laranjeira redistribuído para a parte nova.

Pela Figura 8, constata-se que, na parte aérea, o teor de Zn na planta proveniente da solução nutritiva ($\%Zn_{\text{ppsn}}$) é maior nas partes velhas lenhosas (caule e ramos velhos) da planta, onde representaram 10% do Zn_{Total} . Resultados semelhantes foram encontrados por Martinez et al. (2005) em feijoeiro e cafeeiro, onde os autores verificaram maiores teores de Zn no caule. Ainda na figura 8, verifica-se nas raízes que, 1/3 do Zn total é proveniente da solução nutritiva.

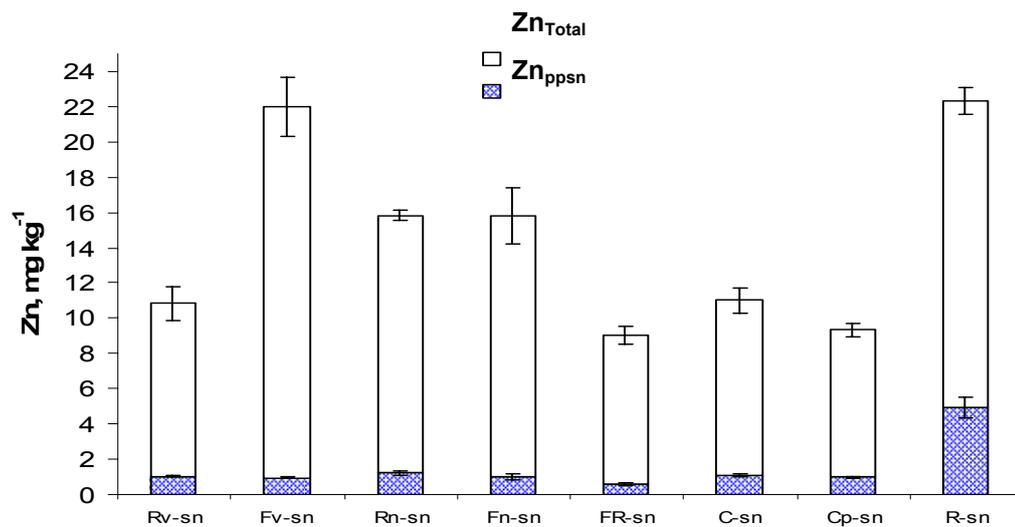


Rv-sn - Ramos velhos e Fv-sn - Folhas velhas (todos da 1^a e 2^a brotações que já estavam presentes antes da aplicação de ⁶⁵Zn na solução nutritiva)
 Rn-sn - Ramos novos, Fn-sn - Folhas novas e FR-sn - Frutos (todos emitidos após a aplicação de ⁶⁵Zn na solução nutritiva)
 C-sn - Caule (já existente na muda)
 Cp-sn - Caule porta-enxerto
 R-sn - Raiz
 Fc-sn - Folhas velhas (que caíram logo após a aplicação de ⁶⁵Zn na solução nutritiva)

Figura 8 - Partição do Zn_{ppsn} nos diversos órgãos da planta (valores médios, ± o erro padrão da média).

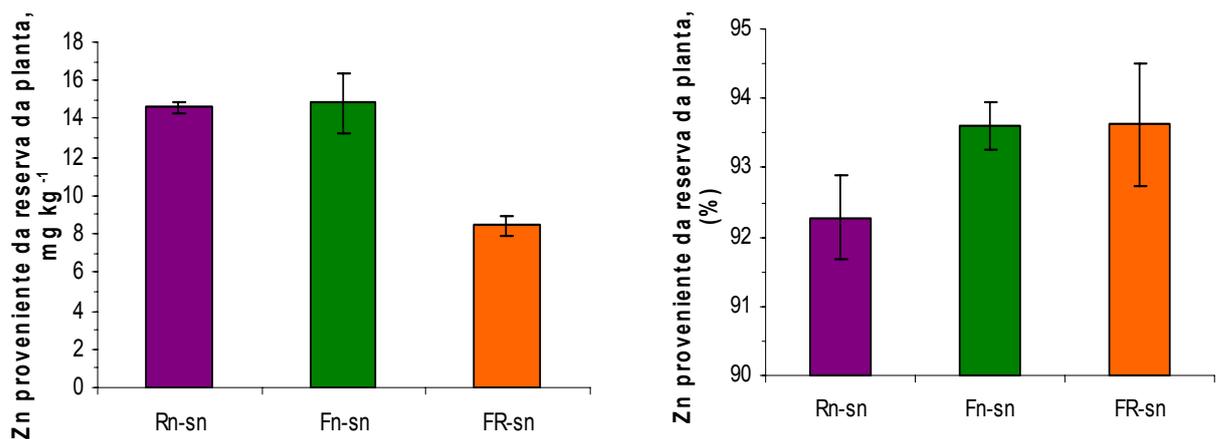
O Zn absorvido pelo sistema radicular foi distribuído de maneira eqüitativa entre os ramos velhos e os ramos novos, demonstrando assim que na disponibilidade de Zn no solo, o ramo velho continua a acumular o nutriente, o que pode ser comprovado pela técnica isotópica comparando a localização do Zn absorvido nas partes novas e velhas das plantas (Figura 9).

A porcentagem de Zn nos órgãos novos (ramos novos, folhas novas e frutos) da planta proveniente da reserva da planta chega a 94% do Zn total. A quantidade de Zn proveniente da reserva contribuiu com 15, 15 e 8 mg kg⁻¹ de Zn nas concentrações do ramo novo, folha nova e frutos, respectivamente (Figura 10).



Rv-sn - Ramos velhos e Fv-sn - Folhas velhas (todos da 1^a e 2^a brotações que já estavam presentes antes da aplicação de ⁶⁵Zn na solução nutritiva)
 Rn-sn - Ramos novos, Fn-sn - Folhas novas e FR-sn - Frutos (todos emitidos após a aplicação de ⁶⁵Zn na solução nutritiva)
 C-sn - Caule (já existente na muda)
 Cp-sn - Caule porta-enxerto
 R-sn - Raiz

Figura 9 - Teor de Zn_{Total} e Zn_{ppsn} (proveniente da solução nutritiva) nos diferentes órgãos da planta (valores médios, ± o erro padrão da média).



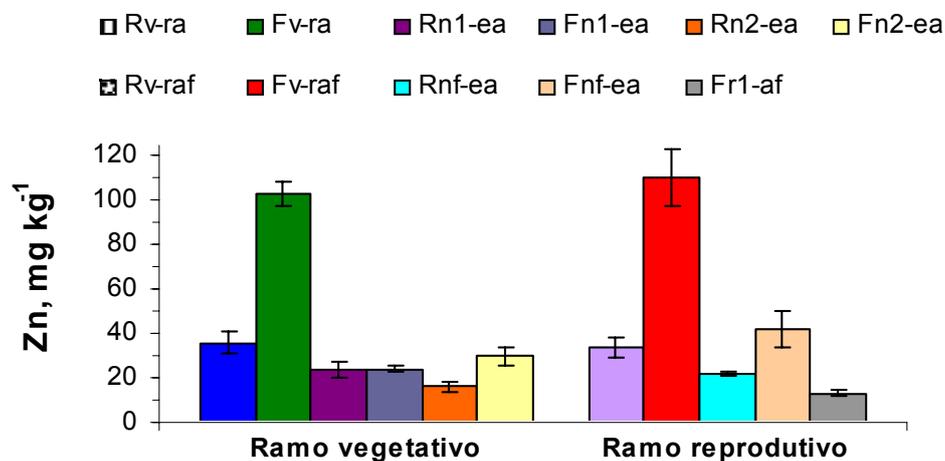
Rn-sn - Ramos novos, Fn-sn - Folhas novas e FR-sn - Frutos (todos emitidos após a aplicação de ⁶⁵Zn na solução)

Figura 10 - Contribuição da reserva de Zn da planta para as diferentes partes novas (valores médios, ± o erro padrão da média).

5.4 Adubação foliar com ^{65}Zn em duas fases fenológicas da laranjeira (Experimento 4).

5.4.1 Plantas que receberam aplicação de Zn durante o florescimento.

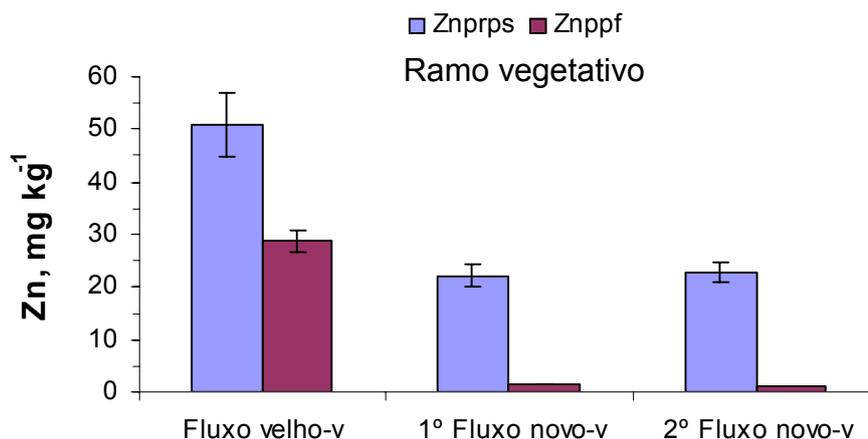
Os resultados apresentados na figura 11 mostram que a adubação foliar aumentou o teor de Zn das folhas que receberam a aplicação foliar, assim como nos experimentos anteriores. No ramo vegetativo, os ramos e folhas novos (Rn1-ea, Fn1-ea; Rn2-ea, Fn2-ea) apresentaram quase os mesmos teores de Zn. Já o ramo e folha novos com fruto (Rnf-ed, Fnf-ed) apresentaram teores maiores com relação aos ramos novos do ramo vegetativo, o que pode ser explicado pelo fato de o ramo e a folha novos com fruto (Rnf-ed, Fnf-ed) estarem presentes no momento da aplicação, porém poucos desenvolvidos. Os frutos apresentaram os menores teores de Zn.



Ramo vegetativo – Ramo (Rv-ra) e Folha velha (Fv-ra) que receberam aplicação foliar; Ramo (Rn1-ea) e Folha (Fn1-ea) novos emitidos após aplicação foliar; Ramo (Rn2-ea) e Folha (Fn2-ea) novos emitidos do Ramo (Rn1-ea) e Folha (Fn1-ea) novos emitidos após aplicação foliar; Ramo reprodutivo – Ramo (Rv-raf) e Folha velha (Fv-raf) que receberam aplicação com flor; Ramo (Rnf-ed) e (Fnf-ed) Folha novos, com fruto em desenvolvimento no momento da aplicação foliar; Fruto (Fr1-af) emitido após a aplicação foliar;

Figura 11 - Teor de Zn nas diferentes partes da laranjeira que recebeu aplicação foliar durante o florescimento (valores médios, \pm o erro padrão da média).

Os resultados apresentados na figura 12 mostram que a adubação foliar aumentou os teores de Zn no fluxo velho-v (Ramo (Rv-ra) e Folha velha (Fv-ra)), órgãos que receberam aplicação foliar. O Zn_{ppf} representa 36% do Zn total, sendo os outros 64% provenientes da reserva da planta e/ou do substrato. Os fluxos de crescimento (1º Fluxo Novo-v e 2º Fluxo Novo-v) emitidos após a aplicação foliar apresentaram 4,5 e 4,3% de Zn_{ppf} , comprovando assim, o restrito transporte deste elemento quando aplicado nas folhas e a necessidade de uma nova aplicação a cada fluxo emitido, fato já constatados nos experimentos anteriores quando as plantas estavam em outros estádios fenológicos.

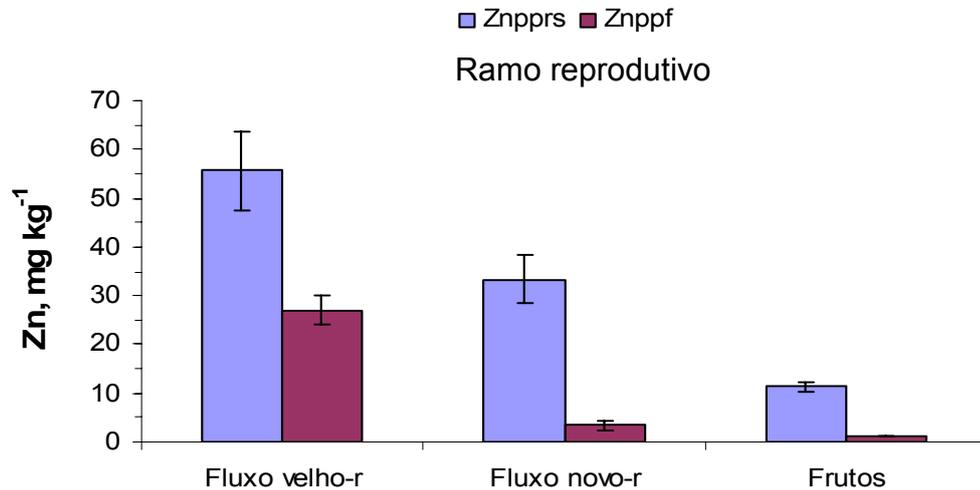


Fluxo Velho-v (Fluxo velho-vegetativo - Ramo (Rv-ra) e Folha velha (Fv-ra) que receberam aplicação foliar; 1º Fluxo Novo-v (Fluxo novo-vegetativo - Ramo (Rn1-ea) e Folha (Fn1-ea) novos emitidos após aplicação foliar); 2º Fluxo Novo-v (Fluxo novo-vegetativo - Ramo (Rn2-ea) e Folha (Fn2-ea) novos emitidos dos Ramo (Rn1-ea) e Folha (Fn1-ea) novos emitidos após aplicação foliar)

Figura 12 - Teor de Zn_{prps} (proveniente da reserva da planta e do substrato) e Zn_{ppf} (proveniente do fertilizante) nos diferentes fluxos de crescimento vegetativo da laranjeira que recebeu aplicação foliar durante o florescimento (valores médios, \pm o erro padrão da média).

Na figura 13, o Fluxo Velho-r (Ramo Velho (Rv-raf) e Folha Velha (Fv-raf)) apresentam os maiores teores de Zn_{ppf} , 27 mg kg⁻¹, seguidos do Fluxo Novo-r (Ramo

Novo (Rnf-ed) e Folha Nova (Fnf-ed) com 3 mg kg^{-1} . A contribuição da adubação foliar para com o teor de Zn do fruto foi de apenas 1 mg kg^{-1} .

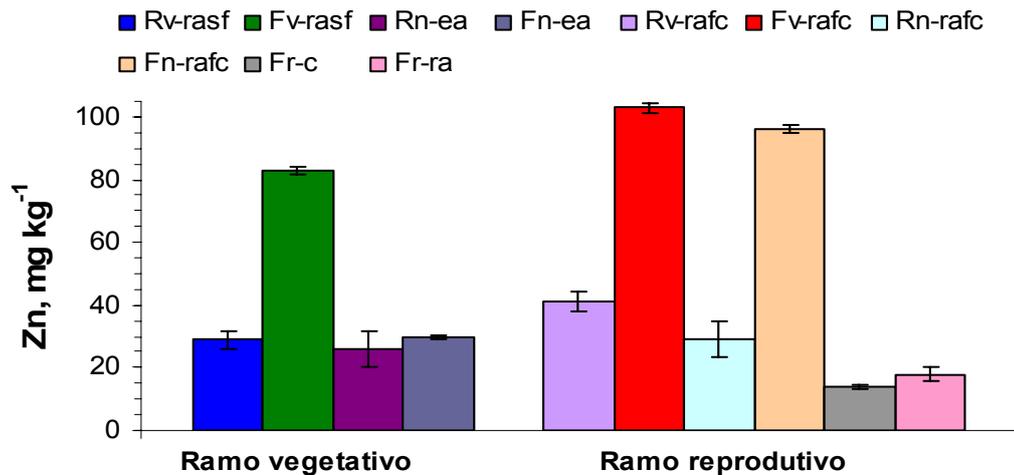


Fluxo Velho-r (Fluxo velho-reprodutivo - Ramo Velho (Rv-raf) e Folha Velha (Fv-raf) – desenvolvidos antes da aplicação foliar); Fluxo Novo-r (Fluxo novo-reprodutivo - Ramo Novo (Rnf-ed) e Folha Nova (Fnf-ed) – em início de desenvolvimento no momento da aplicação foliar); Frutos (Fr1-af) - (desenvolvidos após a aplicação foliar);

Figura 13 - Teor de Zn_{pprs} (proveniente da reserva da planta e do substrato) e Zn_{ppf} (proveniente do fertilizante) nos diferentes fluxos de crescimento reprodutivo da laranjeira que recebeu aplicação foliar durante o florescimento (valores médios, \pm o erro padrão da média).

5.4.2 Plantas que receberam aplicação de Zn nas folhas e frutos.

O ramo (Rn-rafc) e as folhas (Fn-rafc) novos apresentaram maiores teores de Zn total (apresentados na figura 14) em relação ao ramo (Rnf-ed) e folha (Fnf-ed) novos (apresentados na figura 11). Os maiores teores obtidos no Ramo (Rn-rafc) e Folha novos (Fn-rafc) são devidos ao fato de estarem mais desenvolvidos no momento da aplicação.

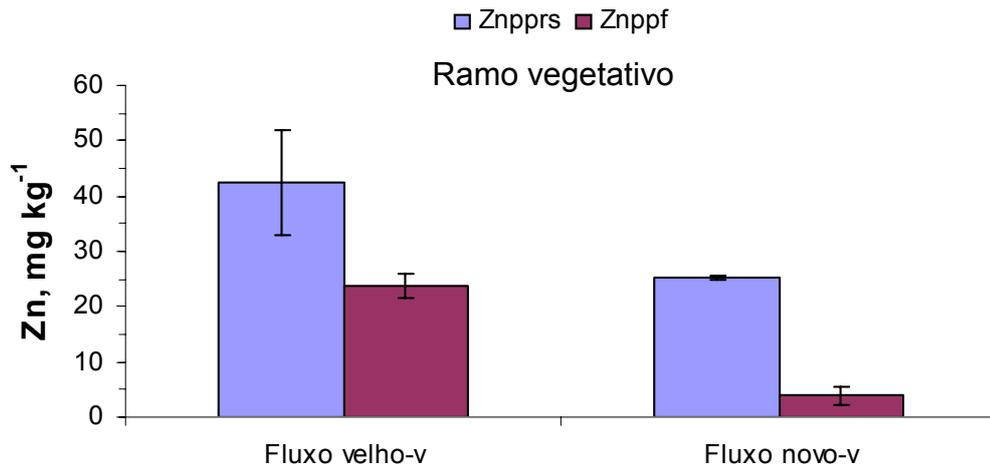


Ramos (Rv-rafc) e Folhas velhas (Fv-rafc) que receberam aplicação; Ramos (Rn-rafc) e Folhas novas (Fn-rafc) que receberam aplicação com fruto coberto; Fruto coberto (Fr-c); Fruto que recebeu aplicação (Fr-ra); Ramos (Rv-rasf) e Folhas velhas (Fv-rasf) que receberam aplicação; Ramos (Rn-ea) e Folhas novas (Fn-ea) emitidos após aplicação;

Figura 14 - Teor de Zn nas diferentes partes da laranjeira que recebeu aplicação foliar nas folhas e frutos (valores médios, \pm o erro padrão da média).

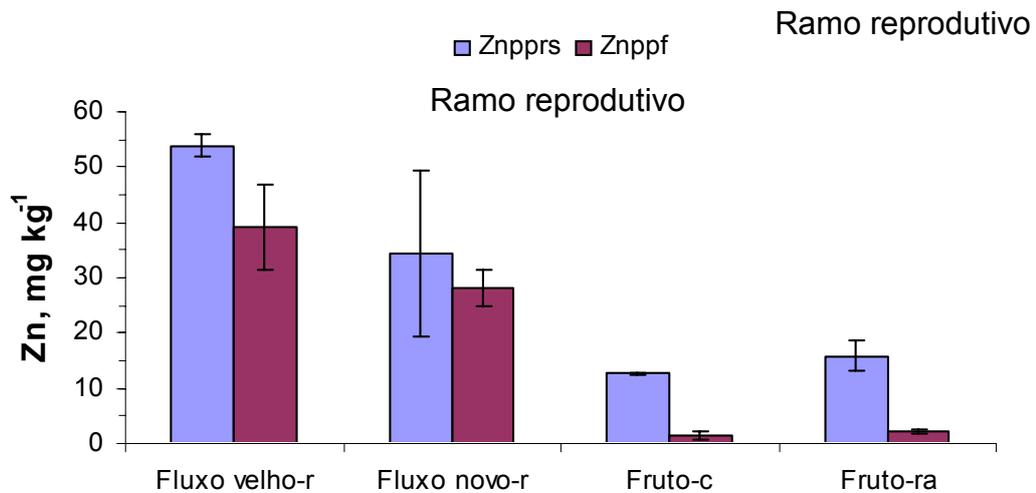
Os resultados da figura 15 comprovam novamente os da figura 13, e evidenciam que a adubação foliar é pouco eficaz em fornecer Zn aos órgãos emitidos após a adubação foliar. O teor de Zn_{ppf} no fluxo novo-v foi de 4 mg kg^{-1} , enquanto no ramo que recebeu aplicação foliar o teor foi de 24 mg kg^{-1} , portanto 6 vezes maior que o teor no fluxo novo-v.

Os frutos que receberam aplicação foliar (Fruto-ra) obtiveram acréscimo de 1 mg kg^{-1} no teor de Zn_{ppf} , o que corresponde a 8 % do Zn contido nos frutos (Figura 16).



Fluxo velho-v (Fluxo velho reprodutivo - Ramo (Rv-rasf) e Folha velha (Fv-rasf) que receberam aplicação); **Fluxo novo-v** (Fluxo novo reprodutivo - Ramo(Rn-ea) e Folha nova (Fn-ea) emitidos após aplicação)

Figura 15 - Teor de Zn_{prps} (proveniente da reserva da planta e do substrato) e Zn_{ppf} (proveniente do fertilizante) nos diferentes fluxos de crescimento vegetativo da laranjeira que recebeu aplicação foliar nas folhas e frutos (valores médios, \pm o erro padrão da média).



Fluxo velho-r (Fluxo velho reprodutivo - Ramo (Rv-rafc) e Folha velha (Fv-rafc) que receberam aplicação); Fluxo novo-r (Fluxo novo reprodutivo - Ramo (Rn-rafc) e Folha nova (Fn-rafc) que receberam aplicação com fruto coberto); Fruto-c (Fruto coberto); Fruto-ra (Fruto que recebeu aplicação);

Figura 16 - Teor de Zn_{prps} (proveniente da reserva da planta e do substrato) e Zn_{ppf} (proveniente do fertilizante) nos diferentes fluxos de crescimento reprodutivo da laranjeira que recebeu aplicação foliar nas folhas e frutos (valores médios, \pm o erro padrão da média).

5.5 Lavagem do ^{65}Zn aplicado nas folhas (Experimento 5).

Na literatura, diversos trabalhos, (QUAGGIO et al., 2003; VITTI et al., 1993), apresentam evidências de que parte do volume de solução aplicado nas folhas cai ao solo no momento da aplicação ou é lavado das folhas pelas águas das chuvas dias após a aplicação. Entretanto, a utilização da técnica isotópica possibilitou comprovar que 5% do Zn que é pulverizado sobre as folhas, pode ser retirado com uma chuva simulada de 2 mm, sem considerar a quantidade de adubo foliar que cai ao solo no momento da aplicação (Tabela 11).

Tabela 11 - Porcentagem de Zn aplicado as folhas que é lavado durante simulação de uma chuva (2mm).

Concentração de Zn da solução coletada mg L^{-1}	Quantidade de Zn aplicada mg	Zn lavado pela chuva %
0,7	20,17	5

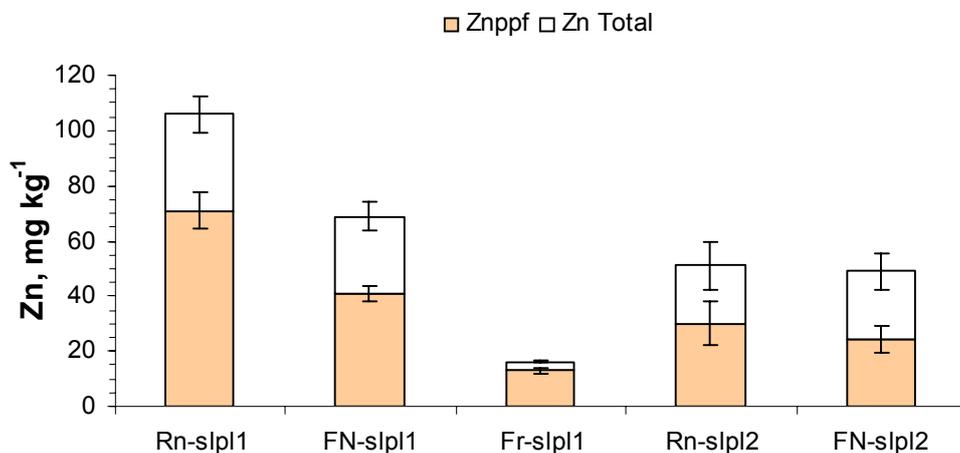
5.6 Absorção radicular de ^{65}Zn , aplicado no solo na cova plantio e em cobertura na superfície do solo (Experimento 6).

5.6.1 Aplicação de ^{65}Zn na cova no transplântio da muda

Pelos resultados apresentados na figura 17, pode-se observar que o Zn aplicado na cova de plantio foi absorvido e proporcionou aumento no teor total das folhas e de outros órgãos nascidos após a aplicação no solo. Nota-se ainda que houve efeito residual, pois foi constatada a presença do Zn proveniente da aplicação

na cova de plantio nos órgãos novos, da 2ª coleta. Em todos os órgãos que cresceram após a aplicação de Zn na cova de plantio verificou-se que mais da metade do teor total de Zn era proveniente do fertilizante (Zn_{ppf}). Os ramos e as folhas da 1ª coleta foram as partes que apresentaram maiores teores totais de Zn e os frutos os menores. Analisando a relação entre o Zn_{Total} e o Zn_{ppf} , percebe-se que esta relação é maior nos órgãos da 2ª coleta. Menor teor total de Zn nos órgãos da 2ª coleta pode ser explicado pela redução do teor de Zn disponível no solo.

Pavan (1998), estudando resposta da macieira à aplicação de Zn no solo, constatou que a correção da deficiência foliar depende do tempo decorrido da aplicação, do modo e da dose aplicada. O autor concluiu que a partir do 2º ano, as plantas que receberam Zn-incorporado apresentaram aumento nos teores foliares, os quais se mantiveram em condições adequadas para a produção de maçã por um período mínimo de cinco anos.



Rn-slpl 1 = Ramo novo, 1ª coleta;
Fr-slpl 1 = Frutos, 1ª coleta;
Fn-slpl 2 = Folha nova, 2ª coleta;

Fn-slpl 1 = Folha nova, 1ª coleta;
Rn-slpl 2 = Ramo novo, 2ª coleta;

Figura 17 - Teor de Zn_{Total} e Zn_{ppf} (proveniente do fertilizante) nos diferentes órgãos da laranjeira crescidos após a aplicação do fertilizante no sulco de plantio da laranjeira, 1ª e 2ª coletas (valores médios, \pm o erro padrão da média).

Os resultados apresentados na figura 18A mostram que houve contribuição do Zn_{ppf} na 1ª e 2ª coleta, sendo que, a maior contribuição de Zn_{ppf} foi verificada nos ramos e folhas da 1ª coleta que apresentaram 71 e 41 $mg\ kg^{-1}$ respectivamente. Ainda pela figura 18A, verifica-se que na 2ª coleta a contribuição de Zn_{ppf} foi praticamente a mesma para os ramos e folhas, os quais apresentaram 30 e 24 $mg\ kg^{-1}$ respectivamente.

Como pode ser visto pela figura 18B, a porcentagem de Zn_{ppf} nos frutos chega a 82% do teor de Zn_{Total} . Nos ramos e folhas da 2ª coleta a porcentagem de Zn_{ppf} diminui em comparação com os ramos e folhas da 1ª coleta, entretanto as folhas foram as partes que apresentaram menor porcentagem com 49% de Zn_{ppf} . Esses dados mostram que o Zn aplicado na cova de plantio neste determinado solo (Neossolo quartzarênico) é absorvido e transportado para as partes que cresceram após a aplicação.

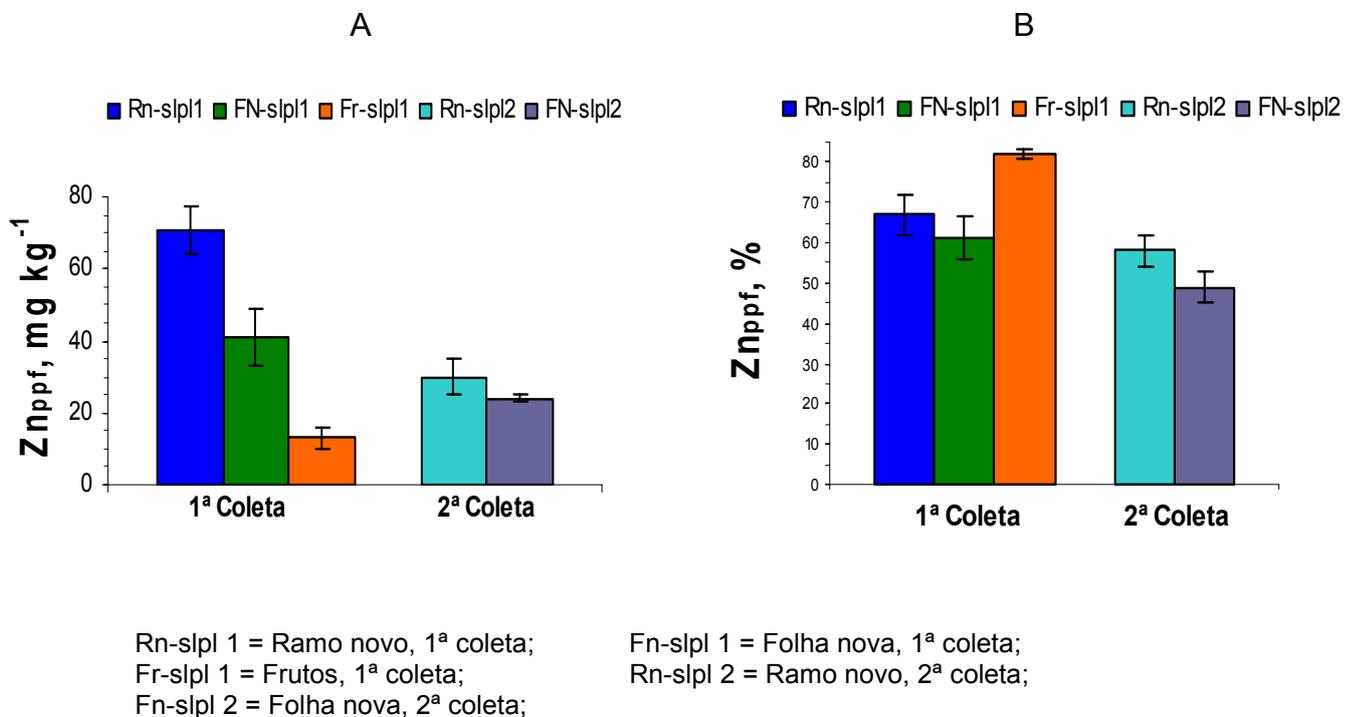
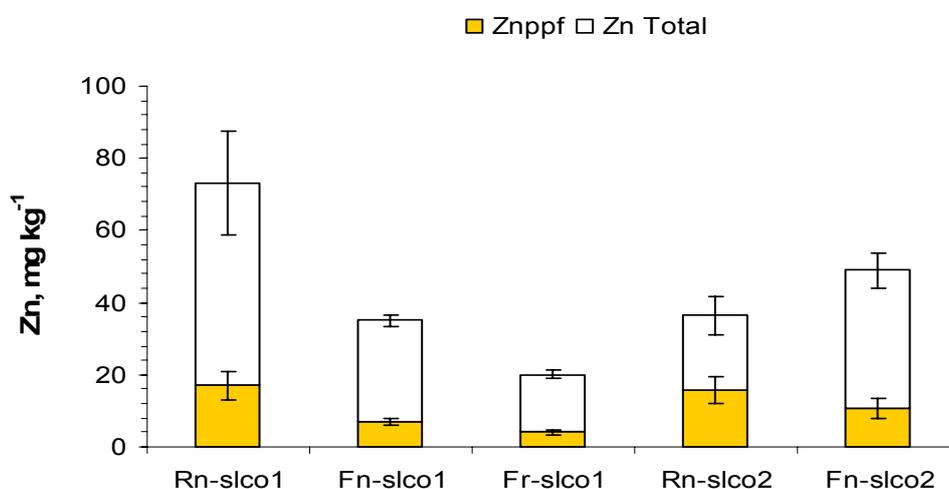


Figura 18 - Contribuição do Zn aplicado no solo durante o plantio para as diferentes partes novas da laranjeira (valores médios, \pm o erro padrão da média).

5.6.2 Aplicação de ^{65}Zn na superfície da terra do vaso, em cobertura.

Do mesmo modo que a aplicação de Zn na cova de plantio, a aplicação em cobertura aumentou o teor total de Zn nos órgãos crescidos após a aplicação, sendo o ramo (Rn-slco 1) a parte que apresentou maior teor total de Zn. A aplicação em cobertura também apresentou efeito residual.

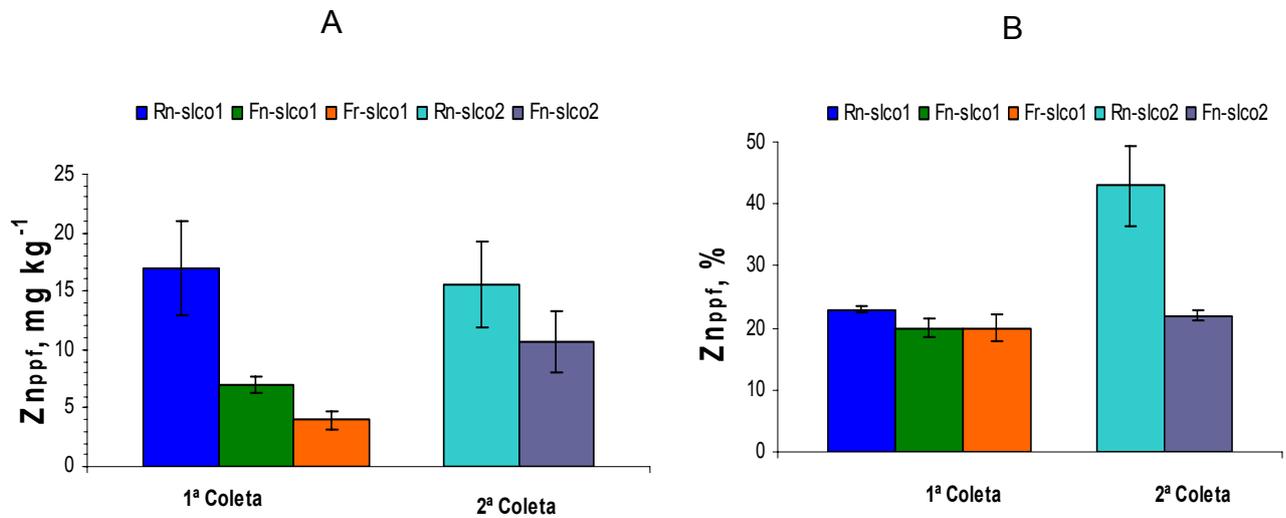


Rn-slco 1 = Ramo novo, 1ª coleta;
Fr-slco 1 = Frutos, 1ª coleta;
Fn-slco 2 = Folha nova, 2ª coleta;

Fn-slco 1 = Folha nova, 1ª coleta;
Rn-slco 2 = Ramo novo, 2ª coleta;

Figura 19 - Teor de Zn_{Total} e Zn_{ppf} (proveniente do fertilizante) nos diferentes órgãos da laranjeira crescidos após a aplicação do fertilizante em cobertura (valores médios, \pm o erro padrão da média).

Na figura 20A, os resultados apresentados mostram a contribuição do Zn aplicado no solo em cobertura para os ramos, folhas e frutos da 1ª e 2ª coleta. Na 1ª coleta a contribuição da adubação em cobertura foi de 17, 7 e 4 mg kg⁻¹ de Zn respectivamente para o ramo, folha e fruto. Valor muito próximo ao encontrado no ramo da 1ª coleta foi verificado também no ramo da 2ª coleta o qual apresenta 16 mg kg⁻¹ de Zn.



Rn-slco 1 = Ramo novo, 1ª coleta;
 Fn-slco 1 = Folha nova, 1ª coleta;
 Fr-slco 1 = Frutos, 1ª coleta;
 Fn-slco 2 = Folha nova, 2ª coleta;

Rn-slco 2 = Ramo novo, 2ª coleta;

Figura 20 - Contribuição do Zn aplicado no solo em cobertura para as diferentes partes novas da laranjeira provenientes da 1ª e 2ª coleta (valores médios, \pm o erro padrão da média).

Para as folhas da 2ª coleta (Figura 20A) verificou-se que houve aumento de 57% do Zn_{ppf} com relação às folhas da 1ª coleta, demonstrando assim o efeito residual.

Os resultados da contribuição do Zn aplicado no solo em cobertura para os órgãos nascidos após aplicação mostram maior porcentagem de Zn_{ppf} nos ramos da 2ª coleta (Figura 20B), nos demais órgãos a porcentagem de Zn_{ppf} foi praticamente a mesma.

5.7 Movimentação vertical do Zn aplicado em cobertura, na superfície da terra dos vasos (Experimento 7).

Os resultados apresentados na tabela 12 demonstram que o Zn aplicado na superfície do neossolo quartzarênico apresentou mobilidade vertical, muito embora, quase metade deste nutriente permaneceu na camada de 0 a 2,5 cm de profundidade.

Tabela 12 - Porcentagem de Zn aplicado em cobertura na camada de solo amostrada, 0 – 20 cm.

Profundidade (cm)	0 - 2,5	2,5 – 5	5 - 10	10 - 15	15 - 20
Porcentagem do total	49 ± 2,3	18 ± 1,0	15 ± 0,4	10 ± 0,9	8 ± 0,8

Brennan e McGrath (1988), utilizando radioisótopo ^{65}Zn , estudaram a movimentação vertical do Zn em solo arenoso com pH ácido, 4,7 e com baixa capacidade de troca catiônica. Neste experimento, o sulfato de Zn foi aplicado nas doses correspondentes a 22,5 e 68 kg ha⁻¹ e os resultados indicaram que, quando foi aplicado 22,5 kg ha⁻¹, 95% do Zn permaneceu nos primeiros 5 cm de solo, entretanto quando foi aplicado 68 kg ha⁻¹, 37% do Zn aplicado foi encontrado abaixo de 5 cm.

5.8 Adsorção de Zn em diferentes tipos de solos do Estado de São Paulo (Experimento 8).

As equações de Langmuir e Freundlich mostraram-se adequadas para estudos de adsorção de Zn em solos do Brasil (POMBO; KLAMT, 1986; MACHADO; PAVAN, 1987; CUNHA; CAMARGO; KINJO, 1994; NASCIMENTO; FONTES, 2004).

Apesar de ambas as equações foram adequadas para descrever a adsorção de Zn aos solos, foi escolhido o modelo de Langmuir para ser discutido, por este modelo ter representado melhor a adsorção.

Os Neossolos I e II foram os que menos adsorveram Zn, tendo como valores de adsorção máxima obtida pela equação de Langmuir 96 e 135 mg kg⁻¹ respectivamente. Os baixos valores de argila e matéria orgânica juntamente com a baixa CTC explicam a baixa adsorção nos dois solos. Os resultados mostram que a aplicação de Zn no solo pode ser recomendada, pois ficou evidente a baixa adsorção do elemento nestes solos (Tabela 13). A baixa adsorção do elemento no solo leva a crer que o mesmo possa estar disponível na solução, de onde pode ser absorvido pelas raízes.

O Argissolo, o Gleissolo, o Cambissolo e o Chernossolo apresentaram os maiores valores de adsorção máxima. O comportamento destes solos pode estar relacionado ao fato destes apresentarem os maiores valores de CTC. O Argissolo apresentou pH de 6,5, o que pode ter contribuído com a adsorção, do mesmo modo, o elevado teor de matéria orgânica (18,1%) para Gleissolo. Valores de adsorção máxima foram encontrados no Cambissolo e Chernossolo.

A comparação de solos com diferentes valores de adsorção máxima demonstrou que quanto maior a capacidade de adsorção maior será a quantidade a ser adicionada no sistema para se obter uma mesma concentração de equilíbrio, quando comparado com solo de menor poder adsortivo. Do ponto de vista prático, solos com maior capacidade adsortiva devem receber maior quantidade do elemento.

O LVE e o Nitossolo apresentaram comportamento muito semelhante com relação à adsorção máxima. Comportamentos diferentes foram observados para o

LVA e o LVE. O LVE com maior teor de argila adsorveu menos que o LVA, assim sendo, fica evidente que não somente a quantidade, mas também o tipo de argila é um fator que interfere na adsorção. Outro fato que deve ser levado em conta é o valor de pH do LVA, superior ao LVE.

Tabela 13 - Isotermas de Langmuir (L) linearizadas, e coeficientes de correlação, ajustadas aos dados de adsorção de Zn das equações em nove solos.

Solo	Isoterma	Equação	R	K_L L mg ⁻¹	b_L mg kg ⁻¹
LVE	L	$C/x/m = 0,0693 + 0,003C$	0,96*	0,04	333
LVA	L	$C/x/m = 0,0111 + 0,0014C$	0,96*	0,13	714
NITO	L	$C/x/m = 0,0582 + 0,0024C$	0,97**	0,04	416
ARGI	L	$C/x/m = 0,0036 + 0,0009C$	0,98**	0,25	1111
CAMB	L	$C/x/m = 0,0052 + 0,0011C$	0,95*	0,21	909
NEO I	L	$C/x/m = 0,1346 + 0,0104C$	0,99**	0,08	96
NEO II	L	$C/x/m = 0,4433 + 0,0074C$	0,96*	0,02	135
CHERNO	L	$C/x/m = 0,0277 + 0,0011C$	0,94*	0,04	909
GLEI	L	$C/x/m = 0,0759 + 0,0009C$	0,93*	0,01	1111

* e ** significativo a 5% e 1% a probabilidade, respectivamente, pelo teste F. K_L : energia de ligação;

b_L : capacidade máxima de adsorção.

Para os valores de K_L , relativos à energia de ligação, os maiores valores apresentados indicam uma retenção mais forte de Zn.

Os valores de adsorção máxima (tabela 13) ordenados em ordem decrescente são: GLEI = ARGI > CHERNO = CAMB > LVA > NITO > LVE > NEO II > NEO I, sendo a mais alta quantidade adsorvida, 1111 mg kg⁻¹, encontrada em GLEI e ARGI, os quais apresentaram maior complexo adsorvido. Também foi possível estabelecer três grupos de solos de acordo com a adsorção máxima de Zn: < 500 mg (LVE, NITO, NEO I e II); 500 a 1000 mg (LVA, CAMB e CHERNO) e > 1000 mg (ARGI e GLEI).

Apesar do ARGI e do GLEI apresentarem a mesma adsorção máxima

(Tabela 13), na figura 21 pode ser observado que, para uma mesma concentração de equilíbrio a adsorção de Zn em ARGI é três vezes maior que em GLEI. O ARGI e o CAMBI apresentam isotermas de adsorção semelhante nas concentrações estudadas (Figura 21).

A figura 22 mostra o comportamento semelhante do CHERNO e do LVA, porém o LVA apresenta maior adsorção numa mesma concentração de equilíbrio.

O NITO, o LVE, o NEO II e o NEO I foram os solos que apresentaram menor adsorção. Do ponto de vista prático estes solos têm maior probabilidade de fornecer o elemento para as plantas.

Nas isotermas de adsorção (Figuras 22 e 23) a adsorção de Zn é maior no LVA do que no LVE. Um dos fatores que pode explicar esse comportamento é o tipo de argila, pois argilas do tipo 2:1 tendem a adsorver mais que argilas do tipo 1:1.

Natale et al. (2004) verificaram que a aplicação de calcário em substrato para produção de mudas de maracujazeiro, o pH passou de 4,4 para 5,7 e conseqüentemente reduziu a disponibilidade de Zn de $0,2 \text{ mg dm}^{-3}$ para $0,1 \text{ mg dm}^{-3}$ de Zn após a calagem.

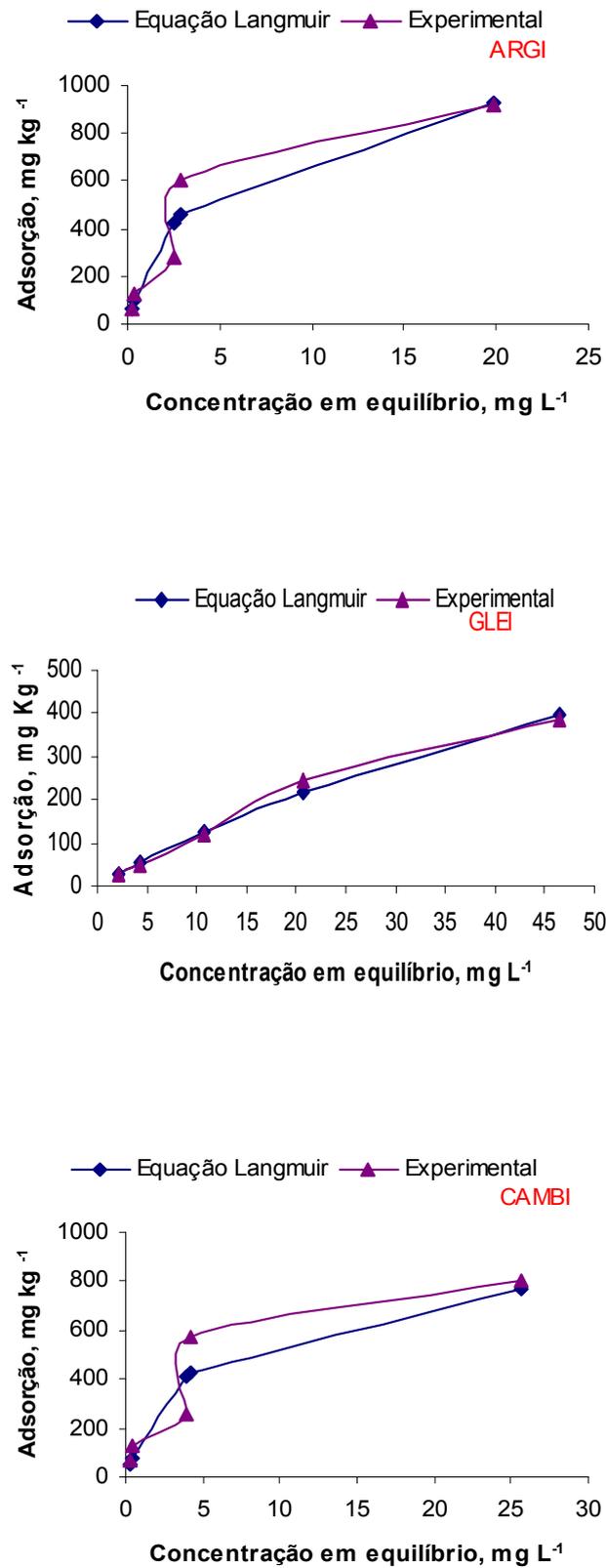


Figura 21 - Isothermas de adsorção de Zn para Argissolo (ARGI), Gleissolo (GLEI) e Cambissolo (CAMBI).

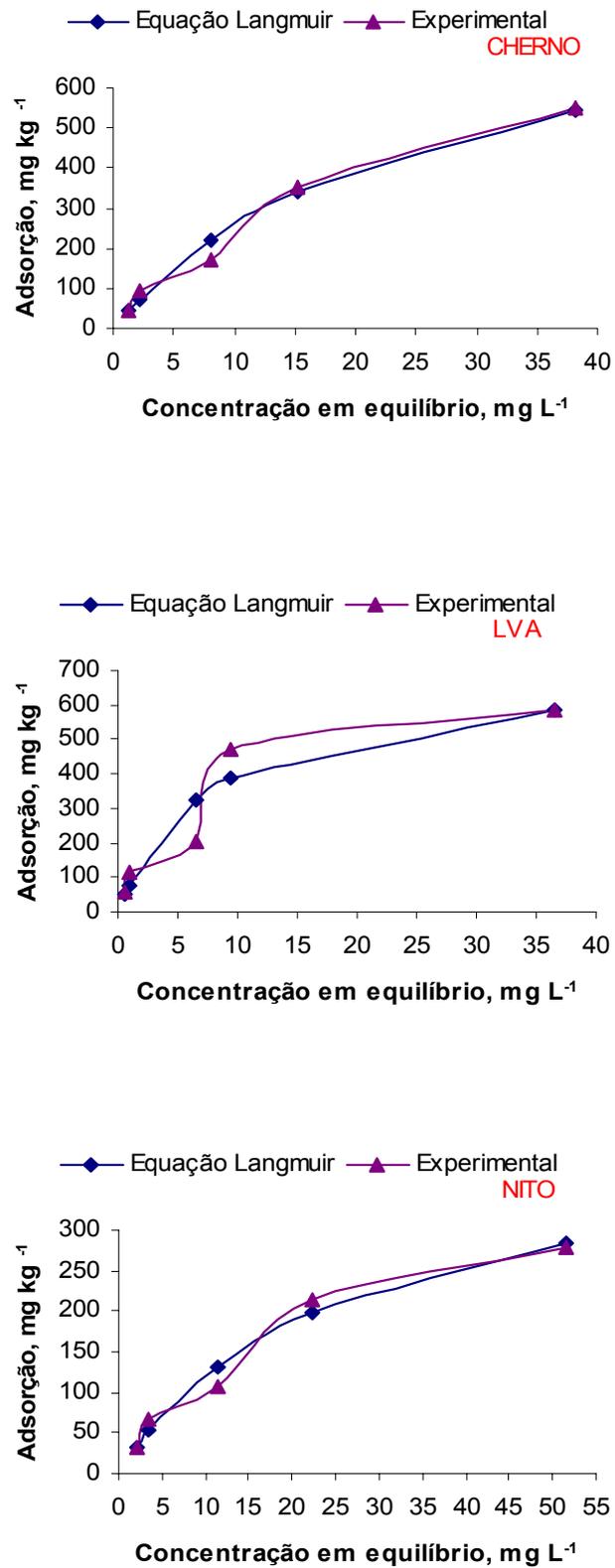


Figura 22 - Isothermas de adsorção de Zn para Chernossolo (CHERNO), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Nitossolo (NITO).

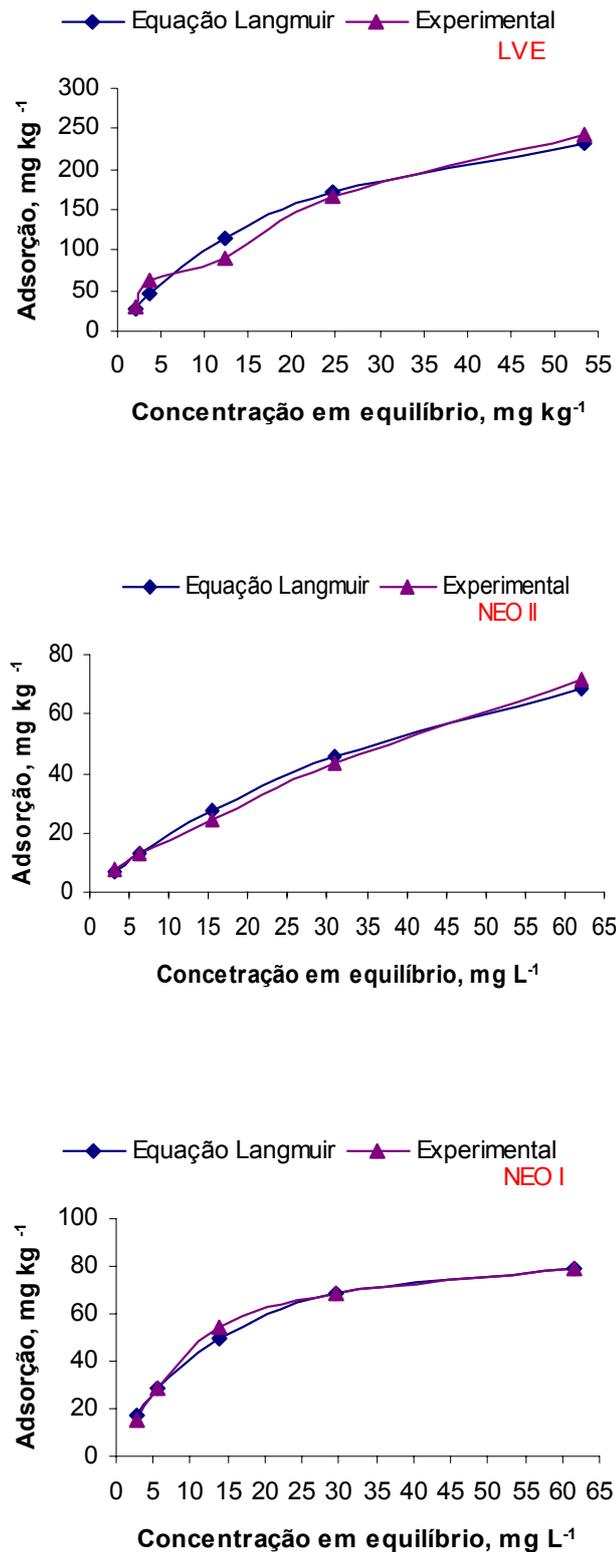


Figura 23 - Isothermas de adsorção de Zn para Latossolo vermelho eutroférico (LVE), Neossolo II (NEO II) e Neossolo I (NEO I).

A retenção de elementos pelo solo é resultante da interação de vários processos, entretanto, é possível estabelecer correlações significativas entre os parâmetros de retenção com as características dos solos (ALCÂNTARA; CAMARGO, 2001).

Os resultados apresentados nas tabelas 14 e 15 demonstram a importância do pH e da CTC nas reações de retenção de Zn no solo. A CTC e o pH apresentaram correlações positivas com a adsorção máxima. Esse resultado difere do encontrado por Nascimento e Fontes (2004), que obtiveram melhores correlações com os teores de argila e baixas correlações com a CTC.

O maior coeficiente de correlação obtido para a CTC ($r = 0,87$) mostra que a adsorção não específica seria o mecanismo preferencial de adsorção de Zn. Para a energia de ligação o coeficiente de correlação com o pH foi alto ($r = 0,88$), evidenciando a relação direta entre a energia de ligação e o pH.

Tabela 14 - Correlações entre constantes da isoterma de Langmuir (L) com algumas características dos solos.

Característica	Constantes	
	K_L	b_L
MO	- 0,40 ^{ns}	0,50 ^{ns}
Argila	0,31 ^{ns}	0,43 ^{ns}
CTC	0,06 ^{ns}	0,87 ^{**}
pH	0,88 ^{**}	0,39 ^{ns}

^{ns, *, **} não significativo, e significativo a 5 e 1 % respectivamente.
 K_L : energia de ligação; b_L : capacidade máxima de adsorção.

Tabela 15 - Análises de regressão entre os atributos dos solos e a adsorção máxima.

Equação de regressão*
$b_L = -1278,57 + 223,46 (\text{pH}) + 5,75 (\text{CTC})$
*parâmetros significativos a 5%

Para todos os solos estudados, os valores de ΔG_0 foram negativos, o que mostra que a reação de adsorção de Zn foi termodinamicamente espontânea, ou seja, a quantidade de Zn em equilíbrio na solução foi sempre inferior à quantidade adicionada. Pode-se observar, na figura 24 que o decréscimo da energia livre proporcionou aumento na concentração de Zn em equilíbrio, indicando que, com o aumento da concentração de Zn em equilíbrio, há uma diminuição na força de retenção. Petruzzeli, Guidi e Lubrano (1985), estudando a adsorção de metais pesados no solo, verificaram que, com o aumento da concentração do metal na solução, os sítios de adsorção se saturam diminuindo assim a afinidade do solo pelo metal.

Os maiores valores de ΔG_0 da reação de adsorção dos solos teve a seguinte ordem ARG1 > CAMB > LVA > CHERNO > NITO > GLEI > LVE > NEO I > NEO II.

Tabela 16 - Correlações entre os valores médios de energia livre e atributos do solo.

	Característica			
	MO	Argila	CTC	pH
Energia livre	0,2 ^{ns}	0,47 ^{ns}	0,35 ^{ns}	0,76 ^{**}

^{ns, *, **} não significativo, e significativo a 5 e 1% respectivamente

A atividade do Zn na solução do solo decresce cem vezes para cada unidade de pH aumentada (CAMARGO, 2006). Dentre os atributos do solo correlacionados com os valores médios de energia livre somente o pH apresentou significância ao nível de 5%, mostrando a dependência do pH na energia de retenção de Zn (Tabela 16).

Os neossolos tiveram os menores valores médios de energia livre, sendo 380 J mol^{-1} para o NEO I e 180 J mol^{-1} para o NEO II. O maior valor de energia livre do NEO I pode ser explicado pela diferença de pH entre os solos.

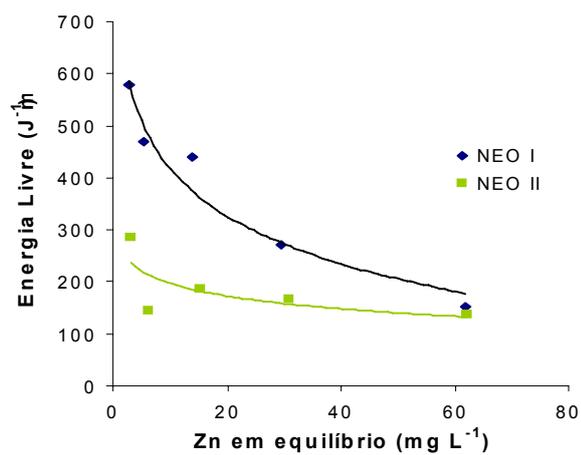
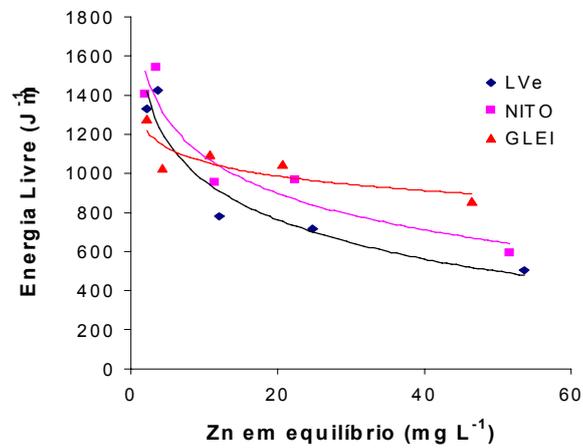
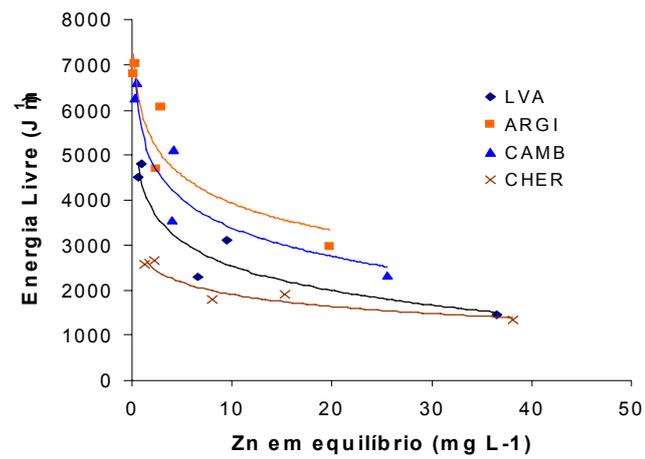


Tabela 17 - Valores de energia livre, em modulo, das reações de adsorção de Zn em nove solos do estado de São Paulo.

6 CONCLUSÕES

Com relação à absorção foliar de Zn:

1 - A adubação foliar da laranjeira com adubos contendo Zn é eficiente para aumentar o teor de Zn das folhas que receberam à aplicação foliar, com diferenças entre as fontes. A absorção de Zn, avaliada pela porcentagem absorvida em relação à quantidade depositada nas folhas, variou de 0,5% a 57%, dependendo da fonte.

2 - O cloreto de Zn foi mais eficiente que o sulfato de Zn em fornecer este micronutriente às folhas que receberam a adubação foliar, contudo, deve-se tomar o devido cuidado quanto à concentração da solução daquela fonte a ser aplicada para não causar dano às folhas. A concentração de cloreto de Zn na solução deve ser no máximo $0,73 \text{ g L}^{-1}$, correspondendo a $0,35 \text{ g L}^{-1}$ de Zn, enquanto que a de sulfato de Zn pode ser o dobro desta.

3 - A quelatização do Zn do cloreto pelo EDTA diminuiu drasticamente a absorção de Zn depositado nas folhas, a qual variou de 0,5% (100% quelatizado), 4% (33% quelatizado) e 57% (sem quelatização).

4 - Quanto mais desenvolvidos estavam os ramos novos no momento da aplicação, devido a maior área foliar, maior foi a contribuição da adubação foliar ao teor de Zn das folhas desenvolvidas.

5 - A contribuição da adubação foliar, feita nas épocas do florescimento ou quando os frutos estavam em desenvolvimento (2 a 3 cm de diâmetro), ao teor total de Zn total dos frutos desenvolvidos foi de no máximo 1 mg kg^{-1} , ou seja 8% do total.

6 - O Zn aplicado nas folhas pode ser posteriormente lavado para o solo

pela chuva, mesmo quando esta é pouco intensa.

Com relação ao transporte de Zn absorvido pelas folhas ou raízes:

7 - O transporte do Zn absorvido pelas folhas que receberam a solução para os órgãos das brotações emitidas após a adubação foi menor que 5% do total absorvido e foi independente das fontes deste nutriente (cloreto, sulfato e quelatizado com EDTA).

8 – O sulfato de Zn aplicado na cova de transplântio contribuiu com mais de 50% do Zn acumulado nos órgãos das duas brotações (florífera e vegetativa) subseqüentes à aplicação. O Zn aplicado em cobertura no solo teve efeito similar nas duas brotações subseqüentes à adubação, sendo a contribuição ao redor de 20% do Zn acumulado nos órgãos novos.

9 – A aplicação de Zn no solo contribuiu com grande parte do Zn acumulado nos órgãos nascidos no primeiro ano após a aplicação, enquanto que a contribuição da adubação foliar ao Zn acumulado nas partes novas foi quase nula. Evidenciou-se assim o efeito residual do Zn aplicado no solo, o que não aconteceu quando o Zn foi aplicado nas folhas.

10 – O Zn aplicado no solo arenoso movimentou-se da superfície do solo para as camadas mais profundas, atingindo a profundidade de 20 cm, num período de um ano após a aplicação.

11 – Com base na adsorção de Zn ao solo, que foi maior quanto maiores foram a CTC e o pH do solo, evidenciou-se que a aplicação de Zn no solo tem possibilidade de surtir efeito na nutrição da laranjeira, mas o tipo solo deve ser um fator a ser considerado no estabelecimento das doses a serem recomendadas.

Quanto à redistribuição do Zn:

12 - As laranjeiras redistribuíram 21% do Zn acumulado nas partes velhas

para os órgãos novos (ramos, folhas e frutos), o que representou 94% do Zn aí acumulado, evidenciando que, apesar de ser classificado como pouco móvel, o Zn endógeno é uma fonte importante para fornecer este micronutriente aos órgãos em formação.

REFERÊNCIAS

ALAM, S. M.; RAZA, S. Micronutrient fertilizers. **Pakistan Journal of Biological Sciences**, Faisalabad, v. 4, p. 1446-1450, 2001.

ALCÂNTARA, M. A. K.; CAMARGO, O. A. Isotermas de adsorção de Freundlich para o crômio (III) em Latossolos. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 58, n. 3, p.567-572, 2001.

ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 55, n. 3, p. 379-387, 1998.

ALLOWAY, B. J. **Zinc in soils and crop nutrition**. Brussels: International Zinc Association, 2003. 114 p. Disponível em: <<http://www.zinc-crops.org>>. Acesso em: 11 out. 2006.

ANDRE, E. M. et al. Frações de zinco em solo arenoso e suas relações com disponibilidade para *Cynodon spp* cv. Tifton-85. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 3, p. 451-459, 2003.

BOARETTO, A. E.; MURAOKA, T. Adubação foliar: problemas e perspectivas. In: Fertilizantes: Insumo básico para agricultura e combate a fome, 1994, Petrolina. **Anais...** Petrolina: EMBRAPA, CPATSA; CBCS, 1995. p. 124-165.

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

BOARETTO, A. E.; MURAOKA, T.; OLIVEIRA, M. W. Adubação foliar corretiva e

preventiva em citros. **Laranja**, Cordeirópolis, v. 20, n. 1, p. 233-250, 1999.

BOARETTO, A. E. et al. Absorption and translocation of ^{65}Zn applied to common bean leaves. **Journal of Nuclear Agriculture and Biology**, New Delhi, v. 27, n. 4, p. 225-230, 1998.

BOARETTO, A. E.; ROSOLEM, C. A. Adubação foliar: Conceituação e prática. In: _____. **Adubação foliar**. Campinas: Fundação Cargill, 1989. v. 2, p. 301-320.

BOARETTO, A. E. et al. Foliar micronutrient application effects on citrus fruit yield and on soil and foliage Zn concentrations and ^{65}Zn mobilization within plant. **Acta Horticulturae**, Merano, n. 594, p. 203-209, 2002.

BRENNAN, R. F.; MCGRATH, J. F. The vertical movement of zinc on sandy soils in southern Western Australia. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 26, n. 1, p. 211-216, 1988.

BUKOVAC, M. J.; WITTEWER, S. H. Absorption and mobility of foliar applied nutrients. **Plant Physiology**, Rockville, v. 32, p. 428-435, 1957.

CAETANO, A. A. **Estudo da eficiência de várias fontes dos micronutrientes, zinco, manganês e boro aplicados em pulverização na laranjeira Valência (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck)**. 1982. 46 f. Dissertação (Mestrado - Agronomia) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1982.

CAMARGO, O. A. Reações e interações de micronutrientes no solo. **Infobibos** – Informações Tecnológicas, 2006. Disponível em: <http://www.infobibos.com/Artigos/2006_3/micronutrientes/Index.htm>. Acesso em:

24 nov. 2006.

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos. In: FERREIRA, M. E. et al. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. cap. 5, p. 89-124.

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

CERDA, A.; CARO, M.; SANTA CRUZ, F. Redistribuição de nutrientes em limonero verna determinados por um método indireto. **Anales de Edafología y Agrobiología**, Madrid, v. 41, n. 3, p. 697-704, 1982.

CHANDLER, W. H. Zinc as a nutrient for plants. **Botanical Gazette**, Chicago, v. 98, n. 4, p. 625-646, 1937.

CUNHA, R. C. de A.; CAMARGO, O. A.; KINJO, T. Aplicação de três isotermas na adsorção de zinco em oxissolos, alfissolos e ultissolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 18, p. 15-20, 1994.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL - DNPM. Disponível em: <<http://www.dnmp.gov.br/assets/galeriadocumento/sumariomineral2005/ZINCO%202005rev.doc>>. Acesso em: 23 fev. 2007.

EPSTEIN, E.; BLOOM, A. J. Nutrition and growth. In: EPSTEIN, E.; BLOOM, A. J. **Mineral nutrition of plants: principles and perspectives**. 2. ed. Sunderland: Sinauer Associates, 2005. p. 243-273.

FÁVARO, J. R. A. **Crescimento e produção de *Coffea arábica* L. em resposta à**

nutrição foliar de zinco na presença de cloreto de potássio. 1992. 91 f. Dissertação (Mestrado em Fisiologia Vegetal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1992.

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

FURLANI, A. M. C. Nutrição mineral. In: KERBAUY, G. B. **Fisiologia vegetal**. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan, 2004. p. 40-75.

GRASSI FILHO, H. **Nutrição mineral de plantas**. Botucatu: UNESP, Faculdade de Ciências Agrônomicas, 1999. (Disciplina do Curso de Pós Graduação em Agronomia).

GRILLO, J. M. **Aplicação de zinco no solo: sua movimentação e absorção por mudas de cafeeiro (*Coffea arabica*, L.)**. 1984. 100 f. Dissertação (Mestrado – Agronomia), Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras, 1984.

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

HAAS, A. R. C. Some nutritional aspects in mottle-leaf and other physiological diseases of citrus. **Hilgardia**, Berkeley, v. 6, p. 483-559, 1932.

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

HOAGLAND, R.; CHANDLER, W. H.; HIBBARDP, L. Little-leaf or rosette of fruit trees. V. Effect of zinc on the growth of plants of various types in controlled soil and water culture experiments. **Proceedings of the American Society for Horticultural Science**, Geneva, v. 33, p. 131-141, 1936.

HOAGLAND, R.; CHANDLER, W. H.; STOUTP, R. Little-leaf or rosette of fruit trees. VI. Further experiments bearing on the cause of the disease. **Proceedings of the American Society for Horticultural Science**, Geneva, v. 34, p. 210-212, 1937.

KIEKENS, L. Zinc. In: ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. 2. ed. London: Blackie Academic and Professional, 1995. p. 284-305.

LABANAUSKAS, C. K.; PUFFER R. E. Effects of foliar application of manganese, zinc and urea on valencia orange yield and foliage composition. **Proceedings of the American Society for Horticultural Science**, Geneva, v. 84, p. 158-164, 1964.

LIMA FRANCO, I. A. de. **Translocação e compartimentalização de Zn em cafeeiro e feijoeiro, aplicado via raízes e folhas**. 1997. 66 f. Tese (Doutorado em Fitotecnia) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1997.

LIMA FRANCO, I. A. de et al. Translocação e compartimentalização de Zn aplicado via $ZnSO_4$ e Zn EDTA nas folhas de cafeeiro e feijoeiro. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 35, n. 2, p. 332-339, 2005.

LONERAGAN, J. F.; KIRK, G. J.; WEBB, J. Translocation and function of zinc in roots. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v. 10, n. 9-16, p. 1247-1254, 1987.

LONGNECKER, N. E.; ROBSON, A. D. Distribution and transport of zinc in plants. In ROBSON, A. D. **Zinc in soils and plants**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers,

1993. p. 79-91.

MACHADO, P. L. O. A.; PAVAN, M. A. Adsorção de zinco por alguns solos do Paraná. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 11, p. 253-256, 1987.

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

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

MALAVOLTA, E.; VIOLANTE NETTO, A. Adubação mineral. In: MALAVOLTA, E. **Nutrição mineral, calagem, gessagem e adubação dos citros**. 1. ed. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1989. p. 70-120.

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

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

MARTENS, D. D.; WESTERMANN, D. T. Fertilizer applications for correcting micronutrient deficiencies. In: MICHELSON, S. H. **Micronutrients in agriculture**. 2. ed. Madison: SSSA, 1991. p. 549-584.

MARTINEZ, H. E. P. Translocação e compartimentalização de Zn em função de doses aplicadas em feijoeiro e cafeeiro via radicular. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.35, n.3, p. 491-497, 2005.

MATTOS JUNIOR, D.; BATAGLIA, O. C.; QUAGGIO, J. A. Nutrição dos citros. In:

MATTOS JUNIOR, D. et al. **Citros**. 1. ed. Campinas: Instituto Agronômico, 2005. p. 197-219.

MENGEL, K.; KIRKBY, E. A. **Principles of plant nutrition**. Bern: International Potash Institute, 1987. 687 p.

MOREIRA, C.S. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos**. 2004. 108 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

NASCIMENTO, C. W. A.; FONTES, R. L. F. Correlação entre características de latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, n. 6, p. 965-971, 2004.

NATALE, W. et al. Efeitos da aplicação de zinco no desenvolvimento, no estado nutricional e na produção de matéria seca de mudas de maracujazeiro. **Revista Brasileira Fruticultura**, Jaboticabal, v. 26, n. 2, p. 310-314, 2004.

PAVAN, M. A. Respostas da macieira à aplicação de zinco no solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 33, n. 8, p. 1255-1260, 1998.

PEARSON, J. N.; RENGEL, Z.; JENNER, C. F.; GRAHAM, R. D. Transport of zinc and manganese to developing wheat grains. **Physiologia Plantarum**, Kobenhavn, v. 95, p. 449-455, 1995.

PETRUZZELI, G.; GUIDI, G.; LUBRANO, L. Ionic strength effect on heavy metal adsorption by soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 16, p. 971-986, 1985.

POMBO, L. C. A.; KLAMT, E. Adsorção de zinco e cobre de dois solos do estado de

Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 10, p. 191-194, 1986.

QUAGGIO, J. A.; PIZA JUNIOR, C. T. Frutíferas tropicais. In: FERREIRA, M. E. et al. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. cap. 18, p. 459-492.

QUAGGIO, J. A. et al. Fertilização com boro e zinco no solo em complementação à aplicação via foliar em laranjeira Pêra. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 38, n. 5, p. 627-634, 2003.

RACHINSKII, V. V. Curso básico de Física Atômica aplicada. Moscou: Academia Agrícola K.A. Timiriazev, 1974. 391 p.

RAIJ, B. van et al. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. 285 p.

SANTOS, G. C. G. et al. Pó-de-aciaria como fonte de zinco para o milho e seu efeito na disponibilidade de metais pesados. **Bragantia**, Campinas, v. 61, n. 3, p. 257-266, 2002.

SANTOS, H. C. et al. Adubos foliares quelatizados e sais na absorção de boro, manganês e zinco em laranjeira 'pera'. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 56, n. 4, p. 999-1004, 1999.

SARRUGE, J. R. Soluções nutritivas. **Summa Phytopatologica**, Jaguariúna, v. 1, n. 3, p. 231-233, 1975.

SAS INSTITUTE INC. **SAS/STAT**. SAS statistical analysis system user's guide, Stat, version 6.11. Cary: SAS Institute Inc, 1996. 1 CD-ROM.

SENA, K. C. M.; PEDROSA, L. F. C. Efeitos da suplementação com zinco sobre o crescimento, sistema imunológico e diabetes. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 18, n. 2, p. 251-259, 2005.

SEXTON, R. Abscission. In: PESSARAKLI, M. (Ed.). **Handbook of plant and crop physiology**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2001. p. 205-222.

SINGH, M. Retention of added copper by two soils as affected by organic matter, CaCO₃ and exchangeable ions. **Geoderma**, Amsterdam, v. 5, p. 219-227, 1971.

SOARES, C. R. F. S. **Toxidez de zinco, cobre, cádmio e chumbo para o eucalipto em solução nutritiva**. 1999. 132 f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição Mineral de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1999.

SOMMER, A. L. The search for elements essential in only small amounts for plant growth. **Science**, Washington, v. 66, p. 482-484, 1927.

SOMMER, A. L. Further evidence of the essential nature of zinc for the growth of higher green plants. **Plant Physiology**, Rockville, v. 3, p. 217-221, 1928.

SOMMER, A. L.; LIPMAN, C. B. Evidence on the indispensable nature of zinc and boron for higher green plants. **Plant Physiology**, Rockville, v. 1, p. 231-249, 1926.

SOUZA, E. C. A.; FERREIRA, M. E. Zinco no solo. In: SIMPÓSIO SOBRE MICRONUTRIENTES NA AGRICULTURA, 1988, Jaboticabal. **Anais...** Jaboticabal: UNESP, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinária, 1988. p. 279-317.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 1995. p. 23-51.

SPARKS, D. L. Kinetics and mechanisms of chemical reactions at the soil mineral/water interface. In: _____. **Soil physical chemistry**. 2. ed. New York: CRC Press, 1999. cap. 4, p. 135-192.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 277 p.

STEFFENS, J. C. The heavy metal-binding peptides of plants. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, Palo Alto, v. 41, p. 553-575, 1990.

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

WALLIHAN, E. F.; HEYMANN-HERSCHBERG, L. Some factors affecting absorption and translocation of zinc in citrus plants. **Plant Physiology**, Rockville, v. 31, p. 199-294, 1956.

WANG, J.; EVANGELOU, V. P. Metal tolerance aspects of plant cell walls and vacuoles. In: PESSARAKLI, M. (Ed.). **Handbook of plant and crop physiology**. New York: Marcel Dekker, 1995. p. 695-717.

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

WIKIPÉDIA, a enciclopédia livre. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Zinco>>
Acesso em: 05 mar. 2007.

YURI, J. E. et al. Produção de alface-americana em função de doses e épocas de

aplicação de zinco. **Ciência Agrotécnica**, Lavras, v. 30, n. 4, p. 665-669, 2006.

ZEKRI, M.; OBREZA, T. A. **Micronutrient deficiencies in citrus**: iron, zinc, and manganese. Gainesville: University of Florida, IFAS, 2003. (Soil and Water Science Dept. Ext. Pub., SL204).

ZINC CROPS 2007. Istanbul: International Zinc Association, 2007. 1 CD-ROM.