



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

RAIMUNDO DE OLIVEIRA CRUZ NETO

**DISPONIBILIDADE DE ZINCO E COBRE PELOS EXTRATORES HCI, MEHLICH-1,
MEHLICH-3 E DTPA EM SOLOS DO ESTADO DA PARAÍBA.**

AREIA
2024

RAIMUNDO DE OLIVEIRA CRUZ NETO

**DISPONIBILIDADE DE ZINCO E COBRE PELOS EXTRATORES HCI, MEHLICH-1,
MEHLICH-3 E DTPA EM SOLOS DO ESTADO DA PARAÍBA.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência do Solo. Linha de Pesquisa: Solos e Nutrição de Plantas

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Paiva da Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Adailson Pereira de Souza

**AREIA
2024**

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

C957d Cruz Neto, Raimundo de Oliveira.

Disponibilidade de zinco e cobre pelos extratores
HCl, MEHLICH-1, MEHLICH-3 e DTPA em solos do Estado da
Paraíba / Raimundo de Oliveira Cruz Neto. -
Areia:UFPB/CCA, 2024.

78 f. : il.

Orientação: Alexandre Paiva da Silva.
Coorientação: Adailson Pereira de Souza.
Tese (Doutorado) - UFPB/CCA-AREIA.

1. Ciência do Solo. 2. Sorghum bicolor. 3.
Correlação. 4. Nível crítico. 5. Taxa de recuperação.
I. Silva, Alexandre Paiva da. II. Souza, Adailson
Pereira de. III. Título.

UFPB/CCA-AREIA

CDU 631.4(043.2)

RAIMUNDO DE OLIVEIRA CRUZ NETO

DISPONIBILIDADE DE ZINCO E COBRE PELOS EXTRATORES HCI, MEHLICH-1,
MEHLICH-3 E DTPA EM SOLOS DO ESTADO DA PARAÍBA.

Aprovada em: 30/09/2022

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Alexandre Paiva da Silva
PPGCS/CCA/UFPB – Orientador



Prof. Dr. Adailson Pereira de Souza
PPGCS/CCA/UFPB – Co-orientador



Prof. Dr. Josinaldo Lopes Araujo Rocha
UAGRA/CCTA/UFCG – Examinador



Dr. Gilvan Barbosa Ferreira
EMBRPAPA/CNPA– Examinador

A blue ink handwritten signature, appearing to be 'Walter', written over a horizontal line.

Prof. Dr. Walter Esfrain Pereira
DSER/CCA/UFPB – Examinador

A blue ink handwritten signature, appearing to be 'Roberto Wagner C. Raposo', written over a horizontal line.

Prof. Dr. Roberto Wagner C. Raposo
DCFS/CCA/UFPB – Examinador

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal Paraíba (UFPB), ao Departamento de Solos e Engenharia Rural (DSER) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo (PPGCS), pela oportunidade;

À CAPES pela concessão de bolsa de estudos;

Aos Professores Alexandre Paiva da Silva e Adailson Pereira de Souza pela orientação e apoio;

Aos Professores Josinaldo Lopes Araujo Rocha, Roberto Wagner Cavalcanti Raposo, Walter Esfrain Pereira, e ao Dr. Gilvan Barbosa Ferreira pelas contribuições e sugestões que enriqueceram este trabalho;

Aos demais professores do Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo pela formação e ensinamentos;

A todos os professores e funcionários do Departamento de Solos e Engenharia Rural com os quais mantive contato, obtive conhecimentos e partilhei experiências durante a realização do Curso;

Aos funcionários dos Laboratórios de Química e Fertilidade do Solo e de Análise de Tecido Vegetal do DSER/CCA pelo apoio durante a realização das análises laboratoriais, em especial à técnica Priscila Maria de Aquino Pessoa pela motivação;

À Secretaria do PPGCS/CCA, na pessoa de Rosa Cláudia dos Santos, pelo acompanhamento das atividades acadêmicas durante o curso;

Aos meus familiares, pela confiança, incentivos e incondicional apoio;

Aos pós-graduandos do PPGCS, Bruno Soares, Samuel Inocêncio e Rafael Zarate pela amizade e convívio.

A todos, que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho. Em especial à equipe da EMBRAPA-Algodão pelo auxílio.

RESUMO

Pouco tem sido feito com relação à seleção de métodos de extração de micronutrientes em solos paraibanos, prevalecendo a utilização do extrator Mehlich-1 e adoção de classes de disponibilidade geradas em outras regiões do País. Assim, objetivou-se com o presente trabalho avaliar o desempenho dos extratores HCl, Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA a pH 7,3 na avaliação da disponibilidade de Zn e Cu em solos representativos do Estado da Paraíba. Foram conduzidos dois experimentos, um para cada micronutriente, com os tratamentos arranjados em esquema fatorial 8 x 5, correspondendo a oito solos e cinco doses de Zn ou Cu, no delineamento de blocos casualizados, com três repetições. A unidade experimental constou de um vaso plástico, contendo 1,5 dm³ de solo e duas plantas de sorgo (*Sorghum bicolor* L.) cv. BRS Ponta Negra. Foram utilizados materiais da camada subsuperficial de quatro solos mais intemperizados (Latosolo Vermelho-Amarelo – LA; Argissolo Vermelho-Amarelo – PVA; Argissolo Vermelho – PV e Neossolo Regolítico - RR) e de quatro menos intemperizados (Neossolo Litólico – RL; Planossolo Háptico – SX; Luvisolo Crômico - TC e Vertisolo Háptico – VX). Foram avaliadas as doses de 0,0; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 mg dm⁻³ de Zn, na forma de sulfato de zinco, e de 0,0; 1,0; 2,0; 4,0 e 6,0 mg dm⁻³ de Cu, na forma de sulfato de cobre. As doses de Zn e Cu foram incubadas nos solos durante 15 dias. Nesse mesmo período, realizou-se adubação básica para experimentos em casa de vegetação, sem zinco e cobre, com os demais macro e micronutrientes. Após esse período de incubação foram retiradas subamostras de 0,1 dm³, para avaliação dos teores de Zn e Cu pelos extratores HCl, M-1, M-3 e DTPA, sendo o volume de solo restante acondicionado novamente nos vasos para o cultivo do sorgo. Aos 45 dias de cultivo foi avaliada a massa da matéria seca da raiz (MSR), da parte aérea (MSPA) e total (MST), bem como os teores e acúmulos de Zn e Cu na parte aérea das plantas. Os dados obtidos foram analisados estatisticamente por meio análises de variância, regressão e correlação Zn e o Cu recuperados pelos extratores HCl, M-1, M-3 e DTPA aumentam linearmente com o aumento das doses desses nutrientes aplicadas aos solos, havendo, com exceção do M-1, pouca influência da capacidade tampão do solo. A capacidade de extração de Zn e Cu dos solos obedece a seguinte ordem decrescente: M-3 > HCl > M-1 > DTPA. Com exceção do solo VX, os extratores HCl, M-1, M-3 e DTPA são altamente correlacionados entre si. Excetuando-se os solos PV e VX (M-3 e DTPA) e o solo SX (nenhum dos extratores), os quatro extratores são adequados para estimar a disponibilidade de Zn no solo; por outro lado, a disponibilidade de Cu nos solos LA, RR, RL e TC pode ser adequadamente avaliada por qualquer um dos quatro extratores, sendo os mesmos inadequados nos solos PVA, PV, SX e VX. Os NC de Zn e Cu para os extratores HCl, M-1, M-3 e DTPA são 3,4 e 0,95; 3,0 e 0,60; 5,9 e 1,45; 3,0 e 0,75 mgdm⁻³, respectivamente; com exceção do DTPA para Cu, houve pouca influência do fator capacidade tampão sobre os NC de Zn e Cu nos solos.

Palavras-chave: *Sorghum bicolor*; correlação; nível crítico; taxa de recuperação.

ABSTRACT

Little has been done with the choice of micronutrients extractors in soil of the Paraíba state, prevailing the use of the Mehlich-1 extractor and the adoption of availability classes generated in other regions of the country. Thus, the objective of this work was to evaluate the performance of extractors HCl, Mehlich-1, Mehlich-3 and DTPA at pH 7.3 in the evaluation of the availability of Zn and Cu in representative soils of the State of Paraíba. Two experiments were carried out, one for each micronutrient, with treatments arranged in an 8 x 5 factorial scheme, corresponding to eight soils and five doses of Zn or Cu, in a randomized block design, with three replications. The experimental unit consisted of a plastic pot, containing 1.5 dm³ of soil and two sorghum plants (*Sorghum bicolor* L.) cv. BRS Ponta Negra. Materials from the subsurface layer of four more weathered soils (Red-Yellow Latosol - LA; Red-Yellow Argisol - PVA; Red Argisol - PV and Regolithic Neosol - RR) and four less weathered soils (Litholic Neosol - RL; Haplic Planosol - SX; Chromic Luvisol - TC and Haplic Vertisol - VX). Doses of 0.0; 1.0; 2.0; 4.0 and 8.0 mg dm⁻³ of Zn, in the form of zinc sulfate, and 0.0; 1.0; 2.0; 4.0 and 6.0 mg dm⁻³ of Cu, in the form of copper sulfate. The doses of Zn and Cu were incubated in the soil for fifteen days. In the same period, basic fertilization was carried out for tests in a greenhouse, without zinc and copper, with the other macro and micronutrients. After this incubation period, subsamples of 0.1 dm³ were taken to evaluate the levels of Zn and Cu by the extractors HCl, M-1, M-3 and DTPA, and the remaining soil volume was placed back in the pots for the cultivation of sorghum. At 45 days of cultivation, the production of root dry matter (MSR), shoot (MSPA) and total dry matter (MST) was analyzed, as well as the contents and accumulation of Zn and Cu in the shoots of the plants. The data obtained, analyzed statistically by analysis of variance, regression and correlation, allowed the following conclusions to be drawn: the Zn and Cu recovered by the extractors HCl, M-1, M-3 and DTPA increase linearly with increasing doses of these nutrients applied to soils; with the exception of M-1, there was little influence of the soil's buffering capacity. The extraction capacity of Zn and Cu from soils follows the following decreasing order: M-3 > HCl > M-1 > DTPA. With the exception of VX soil, the extractors HCl, M-1, M-3 and DTPA are highly correlated with each other. With the exception of PV and VX soils (M-3 and DTPA) and SX soil (none of the extractors), the four extractors are adequate to estimate the availability of Zn in the soil; on the other hand, the availability of Cu in soils LA, RR, RL and TC can be adequately evaluated by any of the four extractors, being the same inadequate in soils PVA, PV, SX and VX. The NC of Zn and Cu for extractors HCl, M-1, M-3 and DTPA are 3.4 and 0.95; 3.0 and 0.60; 5.9 and 1.45; 3.0 and 0.75 mg/dm³, respectively; with the exception of DTPA for Cu, there was little influence of the buffer capacity factor on the NC of Zn and Cu in the soils.

Keywords: *Sorghum bicolor*; correlations assays; critical level; recovery rate.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação, localidade, material de origem dos solos avaliados	26
Tabela 2 – Caracterização química, granulométrica dos solos avaliados	27
Tabela 3 – Teores de Zn disponível pelos extratores HCl, Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA em função das doses de Zn aplicadas.....	33
Tabela 4 – Equações de regressão ajustadas para os teores de Zn (mg/dm^3) recuperados pelos extratores HCl, Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA, como variável dependente das doses de Zn.....	34
Tabela 5 – Coeficientes de correlação linear entre as declividades das equações de Zn adicionado e recuperado pelos extratores HCl, Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA, com algumas características que refletem o fator capacidade do solo	36
Tabela 6 – Coeficientes de correlação linear entre os teores de Zn extraídos pelos extratores HCl, M-1, M-3 e DTPA, teor e conteúdo de Zn na planta	39
Tabela 7 – Teores e conteúdos de Zn na parte aérea de plantas de sorgo em função das doses de Zn aplicadas.....	41
Tabela 8 – Equações de regressão ajustadas para teores (mg kg^{-1}) e acúmulos (mg vaso^{-1}) de Zn na parte aérea de plantas de sorgo em função das doses de Zn aplicadas aplicadas	42
Tabela 9 – Matéria seca de raiz (MSRZ), da parte aérea (MSPA) e total (MST) de plantas de sorgo em função das doses de Zn aplicadas.....	44
Tabela 10 – Equações de regressão ajustadas entre produção de matéria seca (mg vaso^{-1}) e doses de Zn aplicadas em cada solo, 90% da produção máxima e dose recomendável.....	45
Tabela 11 – Níveis críticos de Zn (mg dm^{-3}) estimados para os extratores HCl, Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA nos oito solos avaliados	46
Tabela 12 – Coeficientes de correlação linear entre níveis críticos de Zn definidos pelos extratores HCl, Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA, com algumas características dos solos estudados	47
Tabela 13 – Teores de Cu disponível pelos extratores HCl, Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA em função das doses de Cu aplicadas	50
Tabela 14 – Equações de regressão ajustadas para os teores de Cu (mg/dm^3) recuperados pelos extratores HCl, Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA como variável dependente das doses de Cu aplicadas	51

Tabela 15 – Coeficientes de correlação linear entre as declividades das equações de Cu adicionado e recuperado pelos extratores HCl, Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA, com algumas características que refletem o fator capacidade do solo	53
Tabela 16 – Coeficientes de correlação linear entre os teores de Cu extraídos pelos extratores HCl, M-1, M-3 e DTPA, teor e conteúdo de Cu na planta.....	54
Tabela 17 – Teores e conteúdos de Cu na parte aérea de plantas de sorgo em função das doses de Cu aplicadas	58
Tabela 18 – Equações de regressão ajustadas para teores (mg kg^{-1}) e acúmulos (mg vaso^{-1}) de Cu na parte aérea de plantas de sorgo em função das doses de Cu aplicadas	59
Tabela 19 - Matéria seca de raiz (MSRZ), da parte aérea (MSPA) e total (MST) de plantas de sorgo em função das doses de Cu aplicadas	61
Tabela 20 – Equações de regressão ajustadas entre produção de matéria seca (mg vaso^{-1}) e doses de Cu aplicadas em cada solo, 90% da produção máxima e dose recomendável	62
Tabela 21 – Níveis críticos de Cu (mg dm^{-3}) estimados para os extratores HCl, Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA nos oito solos avaliados	63
Tabela 22 – Coeficientes de correlação linear entre níveis críticos de Cu definidos pelos extratores HCl, Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA, com algumas características dos solos que refletem a capacidade tampão	64

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 REVISÃO DE LITERATURA	13
2.1 Zinco no solo e na planta	13
2.2 Cobre no solo e na planta	14
2.3 Principais fatores que influenciam a disponibilidade de micronutrientes no solo	16
2.3.1 pH do solo	17
2.3.2 Matéria orgânica do solo	18
2.3.3 Teor e mineralogia da fração argila	19
2.3.4 CTC	20
2.4 Extratores de Zn e Cu disponível	21
3 MATERIAL E MÉTODOS	27
3.1 Seleção e coleta de solos	27
3.2 Localização e classificação dos solos	27
3.3. Caracterização dos solos	28
3.4 Planta indicadora	28
3.5 Delineamento estatístico	30
3.6 Instalação e condução do experimento	30
3.7 Variáveis avaliadas	31
3.7.1 No solo	31
3.7.2 Na planta	31
3.8 Análises Estatísticas	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1 Zinco	34
4.1.1 Teores de Zn recuperados pelos extratores	34
4.1.2 Zn recuperado pelas plantas	42
4.1.3 Respostas das plantas de sorgo a aplicação de Zn	45
4.1.4 Níveis críticos de Zn no solo	48
4.2 Cobre	51
4.2.1 Teores de Cu recuperados pelos extratores	51
4.2.2 Cu recuperado pelas plantas	60
4.2.3 Respostas das plantas a aplicação de Cu	62
4.2.4 Níveis críticos de Cu no solo	66
5 CONCLUSÃO	70
REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

O território paraibano apresenta grande diversidade de fatores de formação, o que determina a existência de solos com amplos espectros de evolução pedogenética. Contudo, prevalecem na maior parte do Estado solos menos evoluídos pedologicamente (Neossolos Litólicos - 39%; Luvisolos - 26%; Neossolos Regolíticos e Planossolos - 10 %), sendo a ocorrência de solos mais evoluídos pedologicamente (Argissolos -15% e Latossolos – 1%) restrita aos domínios da Mesorregião da Mata Paraibana e, ocasionalmente, às regiões de Serras e Brejos de altitude das Mesorregiões do Agreste Paraibano e Sertão (SILVA; ABRANTES, 2019).

Os solos paraibanos são, em sua maioria, originários a partir de rochas que remontam ao Pré-Cambriano, com predominância de material granítico-gnáissico e pequenas inserções de material máfico (BRASIL, 1972). Em razão disso, existem diferenças nos teores naturais e na disponibilidade de macro e de micronutrientes em relação aos solos das demais regiões do País (MEDEIROS et al., 2010; ALMEIDA JUNIOR et al., 2016).

A deficiência de micronutrientes nos cultivos agrícolas é um fenômeno crescente, mundialmente disperso e associado a diversos fatores: a) aumento da intensidade dos cultivos; b) implantação de cultivos em solos de fertilidade marginal; c) introdução de variedades melhoradas geneticamente, mais produtivas e com maior demanda nutricional; d) utilização de fertilizantes fontes de N, P e K com elevado grau de pureza e em altas doses; e) diminuição do uso de resíduos orgânicos e aumento das perdas da matéria orgânica do solo; f) supercalagem; g) erosão e degradação física do solo; e h) aprimoramento das análises de solo e de plantas como instrumentos de diagnose (BORTOLON; GIANELLO, 2009; RENGEL, 2015).

As deficiências de Zn nos cultivos são mais frequentes do que as de Cu (BORTOLON; GIANELLO, 2009); todavia, ambas afetam negativamente a produção e a qualidade dos produtos, podendo acarretar ainda deficiências nutricionais para as espécies humanas e animais (RENGEL, 2015; DAPKEKAR et al., 2018).

A disponibilidade de micronutrientes no solo é o resultado da interação entre os fatores material de origem, processos pedogenéticos e práticas de manejo, os quais determinam o conteúdo e a dinâmica dos mesmos (PEGORARO et al., 2006).

Ademais, a disponibilidade depende da interação entre os fatores Intensidade (I), Quantidade (Q) e Capacidade (Q/I) (ALVAREZ V., 1996; ABREU et al., 2000). O conhecimento dessa disponibilidade é de fundamental importância para uma recomendação de adubação adequada, evitando, assim, problemas de deficiência e, ou, de toxidez (MILAGRES et al., 2007). Assim, o uso de extratores químicos são fundamentais para dar base ao manejo correto da adubação visando corrigir deficiências e aumentar a produtividade econômica das lavouras sem contaminar o solo.

Os extratores químicos para a avaliação da disponibilidade de micronutrientes catiônicos no solo são classificados em cinco diferentes classes: água, soluções salinas, soluções ácidas, reagentes complexantes/quelantes e reagentes oxidantes/redutores (McBRIDE, 1994; ABREU et al., 2007). Contudo, as soluções ácidas (HCl 0,1 mol L⁻¹ e Mehlich-1 ver/citar a composição e concentrações dos ácidos), de efeito misto (Mehlich-3) e as soluções complexantes (EDTA – traduzir a sigla e dar a composição e concentração e DTPA a pH 7,3) são os extratores comumente mais empregados nas pesquisas e nos laboratórios de solos do País (ABREU et al., 2007; MENEZES et al., 2010).

Grande parte dos trabalhos de correlação de extratores para micronutrientes no Brasil foi realizada com solos de maior grau de desenvolvimento pedogenético, geralmente cauliniticos e com forte influência de óxidos, nos quais os fenômenos de adsorção são mais expressivos (PEGORARO et al., 2006; MILAGRES et al., 2007; VENDRAME et al., 2007); as informações para solos de menor grau de desenvolvimento pedogenético são comparativamente mais escassas (SOBRAL et al., 2013).

No Estado da Paraíba, muito pouco tem sido feito com relação à seleção de métodos de extração de micronutrientes nos solos, prevalecendo a adoção do extrator Mehlich-1 (decantação de 16h), mais por conveniência do que embasamento científico. Adicionalmente, não se dispõe de classes de interpretação de disponibilidade, sendo adotados valores de referências gerados nos estados vizinhos (Pernambuco e Ceará) e, ou, em outras regiões do País.

Pelo exposto e considerando que a dinâmica e a disponibilidade de micronutrientes no solo varia em função do micronutriente avaliado e das características do solo, objetivou-se com o presente trabalho avaliar o desempenho

dos extratores HCl, Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA a pH 7,3 na avaliação da disponibilidade de Zn e Cu em solos representativos do Estado da Paraíba.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Zinco no solo e na planta

O teor total de Zn nos solos (não adubados e não contaminados) depende da composição química e do grau de intemperização do material de origem. Em rochas magmáticas os teores de Zn variam de 40 a 120 mg/kg, enquanto que nas rochas sedimentares os teores variam de 80 a 120 g/kg em argilitos, de 15 a 30 mg/kg em arenitos e de 10 a 25 mg/kg de Zn em calcários e dolomitas (NOULAS et al., 2018).

Nos solos agrícolas, os teores de Zn total variam de 10 a 300 mg/kg, com média entre 50 e 55 mg/kg, sendo os menores teores encontrados em solos arenosos e os maiores em solos orgânicos ou calcários, nos quais o teor médio de Zn total pode alcançar 64 mg/kg (ALLOWAY, 2008). Contudo, apenas uma pequena fração do Zn total é considerada trocável ou solúvel (NOULAS et al., 2018).

Biondi et al. (2011) relataram menores teores de Zn total em solos de Pernambuco em relação aos de outras regiões do País, fato atribuído à predominância de rochas metamórficas e sedimentares de caráter félsico do Terciário. Em solos da Paraíba, Almeida Júnior et al. (2016) reportaram variação nos teores de Zn total de 16,9 a 44,4 mg/kg, prevalecendo maiores teores nos Cambissolos, Argissolos, Planossolos e Luvisolos e menores teores nos Latossolos.

O Zn total do solo compreende cinco compartimentos principais: a) Zn solúvel em água, presente na solução do solo; b) Zn trocável, adsorvido as partículas do solo por meio de cargas elétricas; c) Zn ligado à matéria orgânica, na forma de quelantes ou complexos com ligantes orgânicos; d) Zn não trocável, adsorvido à argilominerais e óxidos metálicos insolúveis; e) Zn mineral, na estrutura cristalina de minerais primários (NASCIMENTO et al., 2002; MENEZES et al., 2010).

O Zn encontra-se no solo em diversos minerais como sulfetos, silicatos, carbonatos e óxidos. Encontra-se, ainda, como cátion trocável, na solução do solo, e na matéria orgânica. O Zn é também fortemente adsorvido a óxidos e carbonatos de Ca e Mg (NASCIMENTO et al., 2002).

Na solução do solo, a forma predominante de Zn em condições normais de pH é Zn^{2+} , acima de pH 7,7 ocorre como $ZnOH^+$, e apenas acima de pH 9,1 ocorre na forma neutra de Zn $(OH)_2$ (ABREU et al., 2001). Apesar de ocorrer principalmente

como Zn^{2+} , a maior parte do Zn em solução apresenta-se na forma de quelatos orgânicos e não como cátions livres. Por outro lado, grande parte do Zn associado à matéria orgânica está na fração húmica e mais fortemente adsorvido, podendo reduzir sua disponibilidade (NOULAS et al., 2018).

O Zn disponível para as plantas corresponde ao Zn presente na solução do solo mais o Zn adsorvido em formas lábeis à fase sólida (facilmente dissolvido) (NASCIMENTO et al., 2002). Os fatores do solo que afetam a disponibilidade de Zn são os mesmos que controlam a quantidade de Zn na solução do solo e o equilíbrio entre Zn em solução e Zn adsorvido, os quais incluem: pH, matéria orgânica, teor de argila, teor de carbonatos, teor de Zn total, potencial redox, umidade do solo, atividade microbiana na rizosfera, teores de macro e micronutrientes, dentre outros (CAMARGO et al., 2001; ALLEONI et al., 2005; SOUZA et al., 2008).

O Zn desempenha várias funções-chaves na fisiologia das plantas, sobretudo na atividade enzimática, sendo o único metal atuante na ativação das seis classes de enzimas necessárias ao metabolismo vegetal (hidrolases, transferases, liases, ligases, isomerases e oxidorreduções) (KACHINSKI et al., 2020). O Zn participa ainda de outros processos metabólicos importantes, a saber: regulação e expressão gênica, síntese de proteínas, metabolismo de carboidratos, fotossíntese, atuação de fitohormônios, fertilidade, regulação de crescimento, produção de sementes e defesa contra doenças (BROADLEY et al., 2012- Não referenciada; SADEGHZADEH, 2013; KACHINSKI et al., 2020).

O Zn é absorvido pelas raízes e transportado para a parte aérea na forma de Zn^{2+} , mas em caso de solos de reação alcalina, a absorção de Zn também ocorre na forma de $ZnOH^+$ (MALAVOLTA, 2006). A mobilidade de redistribuição do Zn na planta é muito pequena, de forma que se encontra concentrado em grande parte na raiz, enquanto, nos frutos, seu conteúdo é sempre menor (DECHEN; NACHTIGALL, 2007).

2.2 Cobre no solo e na planta

O teor médio de Cu na crosta terrestre é de, aproximadamente, 55 mg/kg, havendo diferenças quanto ao material de origem. Em rochas magmáticas, os teores variam de 10 a 100 mg/kg, no granito e basalto, respectivamente; enquanto que, nas rochas sedimentares, os teores médios são de 4 mg/kg nas rochas calcárias, de 30

mg/kg nos arenitos e de 45 mg/kg em argilitos (RAIJ et al., 1991; ABREU et al., 2007).

O teor total de Cu nos solos apresenta uma ampla faixa de variação (de 2 a 340 mg/kg), onde se encontra, principalmente, na forma de cátion divalente Cu^{2+} ; a qual é predominante como constituinte das estruturas cristalinas dos minerais primários e secundários (FERREIRA; CRUZ, 1991).

Em solos da Paraíba, Almeida Júnior et al. (2016) reportaram ampla variação nos teores de Cu total, em função da região fisiográfica e da ordem de solos: foram registrados teores médios de 3,3; 9,8; 10,12 e 14,32 mg kg^{-1} para solos das regiões Litoral, Agreste, Borborema e Sertão, respectivamente, sendo os menores teores do Litoral associados à natureza sedimentar do material de origem e a influência da pedogênese. Por outro lado, a comparação entre as ordens de solos evidenciou que os teores de Cu obedeceu a seguinte ordem: Luvisolo > Planossolo > Cambissolo > Neossolo > Argissolo > Latossolo, evidenciando teores inferiores de Cu nos solos mais intemperizados.

O Cu total do solo compreende cinco compartimentos principais: a) Cu na solução do solo; b) Cu trocável; c) Cu ocluso na matéria orgânica; d) Cu adsorvido especificamente; e) Cu mineral na estrutura cristalina de minerais (NASCIMENTO et al., 2002; MENEZES et al., 2010).

Apesar dos baixos teores, o Cu em solução representa o principal sítio de aquisição do nutriente pelas plantas, ocorrendo, principalmente, na forma complexada com moléculas orgânicas. Assim como o Zn, o Cu é fortemente retido aos sítios de carga variável da fração coloidal, com forte interação com a fração orgânica do solo (ALLEONI et al., 2009).

O pH do solo é apontado como um dos fatores mais importante no controle da disponibilidade de Cu no solo. Em geral, a elevação do pH diminui a disponibilidade de Cu no solo, devido a diminuição da solubilidade do elemento na forma de óxidos, aumento da quantidade adsorvida sobre superfícies ou precipitada, e ainda, aumento da estabilidade das ligações com a matéria orgânica (FERREIRA; CRUZ 1991). Conforme, Lindsay (1978), abaixo de pH 8 as formas Cu^{2+} , Cu^+ e CuOH^+ são as mais comuns na solução do solo, sendo que a primeira é encontrada em maior proporção abaixo de pH 7,3

Outro importante fator regulador da disponibilidade de Cu no solo é a interação do micronutriente com a matéria orgânica do solo, uma vez que esse micronutriente forma complexos estáveis com as frações ácidos húmicos e fúlvicos. Conforme Santos Neto (2003), os ácidos húmicos ligam-se mais fortemente ao Cu do que os ácidos fúlvicos, deixando-o solúvel no solo, uma vez que a força de ligação do Cu aos ácidos húmicos diminui com o aumento do pH, com o grau de humificação e com as doses de Cu aplicadas.

No Brasil, os teores de formas disponíveis de Cu normalmente encontrados nos solos variam de $< 0,1$ a $26,5 \text{ mg/dm}^3$, sendo mais frequentes teores entre $0,1$ e $10,0 \text{ mg/dm}^3$ (FERREIRA; CRUZ, 1991).

O Cu é constituinte de várias enzimas (oxidase do ácido ascórbico, citocromo-oxidase, plastocianina, fenoloxidase, etc), atuando, portanto, em praticamente todas as vias metabólicas do vegetal, especialmente no metabolismo de carboidratos, de N e na síntese de lignina. O Cu apresenta também importante papel na fotossíntese, respiração, transpiração, metabolismo do C e N e proteção contra o estresse oxidativo (EPSTEIN; BLOOM, 2006).

O Cu pode ser absorvido pelas plantas, preferencialmente, na forma de Cu^{2+} ou de Cu-quelato (BROADLEY et al., 2012). A absorção de Cu pelas plantas ocorre via processo ativo, sendo o seu movimento no interior das plantas dependente da sua concentração e da interação com outros íons, especialmente o Zn (DECHEN; NACHTIGALL, 2007).

Os teores de Cu nas plantas variam de 2 a 75 mg/kg^{-1} de matéria seca, considerando teores entre 5 e 20 mg/kg como adequados ao crescimento normal das plantas. Plantas deficientes em Cu apresentam normalmente teores inferiores a 4 mg/kg , enquanto que sintomas de toxidez podem ocorrer com teores maiores do que 20 mg/kg de matéria seca (DECHEN; NACHTIGALL, 2007; BROADLEY et al., 2012).

2.3 Principais fatores que influenciam a disponibilidade de micronutrientes no solo

Os principais fatores que influenciam a disponibilidade de micronutrientes catiônicos no solo são: pH, teor de matéria orgânica, teor e mineralogia da fração argila, CTC e reações de oxirredução (FAGERIA et al., 2002; ABREU et al., 2007;

MENEZES et al., 2010); entretanto, este último possui maior importância na disponibilidade de Mn e Fe em relação as de Cu e Zn (ABREU et al., 2007; BRUNETTO et al., 2014).

2.3.1 pH do solo

O pH do solo influencia diretamente a disponibilidade de micronutrientes catiônicos, devido ao relacionamento entre este e as diversas reações que governam a disponibilidade destes elementos no solo (ABREU et al., 2007).

O aumento do pH, principalmente quando este alcança valores superiores a faixa de 5,0 - 5,5, diminui a disponibilidade de Zn e Cu às plantas, tanto pela intensificação das reações de precipitação, em especial para Fe e Mn, quanto pelo aumento da adsorção específica de Zn e Cu na superfície de argilas e compostos orgânicos (CAMARGO, 1991); MCBRIDE, 1989).

O pH tem papel importante sobre os complexos metálicos solúveis, orgânicos e inorgânicos, sendo que a diminuição do pH favorece a formação de cátions metálicos livres e a protonação dos ânions; por outro lado, à medida que o pH aumenta, a formação de complexos metálicos com ânions CO_3^{2-} e OH^- é favorecida (AMARAL SOBRINHO et al., 2009). Soares e Casagrande (2009) citam as faixas de pH entre 5,4 e 6,9, para Cu, e de 5,2 a 8,3, para Zn, como aquelas onde esses metais passam para formas precipitadas como hidróxidos.

Outro fator importante do pH é sua relação com as reações de superfície coloidal, o tipo e a densidade de sítios de carga responsáveis pela adsorção de cátions metálicos, principalmente em solos contendo minerais com sítios de carga variável, a exemplo da caulinita, goethita, gibbsita e hematita (MCBRIDE, 1994). Com o aumento do pH ocorre maior expressão de sítios de caráter negativo, responsáveis pela adsorção dos cátions metálicos (CASAGRANDE et al., 2004; SOARES et al., 2006; SOUZA et al., 2006).

A liberação de n prótons H^+ é descrita como uma das características da adsorção específica de um cátion com n valência em um sítio de carga variável nas superfícies coloidais, sendo a carga expressa na superfície o resultado da atividade de prótons em solução (MCBRIDE, 1989; SOARES et al. 2006). A forte tendência para presença de carga líquida positiva em superfícies coloidais ricas em minerais com carga variável e a própria competição com os cátions metálicos, beneficiam a

presença de cátions metálicos bivalentes em solução, aumentando a disponibilidade destes elementos.

A adsorção específica de metais justifica o uso de variáveis relacionadas com o poder tampão dos solos para avaliar a disponibilidade de Zn e Cu no solo, sendo que solos com elevadas capacidades de adsorção específicas de ânions também apresentam elevada capacidade de adsorção específica de cátions, diferindo apenas quanto aos valores de pH do solo (MCBRIDE, 1989; ALVAREZ et al., 2000).

Assim, ao influenciar a espécie química presente em solução, o pH também influencia a adsorção de cátions; o Zn, por exemplo, apresenta maior atividade na forma do radical catiônico ZnOH^+ , intensificando a adsorção do elemento por unidade de massa (AMARAL SOBRINHO et al., 2009).

2.3.2 Matéria Orgânica do solo

Em geral, a matéria orgânica do solo constitui o principal compartimento da fração lábil de micronutrientes no solo, afetando ainda a ciclagem destes elementos, a distribuição de ligantes de ocorrência natural, a especiação e a forma (orgânica ou inorgânica) do elemento em solução e a estabilidade de complexos entre micronutrientes e substâncias húmicas (MCBRIDE, 1989; FAGERIA et al., 2002).

Desse modo, a matéria orgânica do solo afeta a disponibilidade de micronutrientes catiônicos, principalmente pela adsorção e formação de complexos organometálicos. Tais complexos podem ser benéficos ou não à disponibilidade, a depender de sua natureza, principalmente o tamanho de sua massa molar e do grau de afinidade entre o composto orgânico e a forma do elemento metálico presente no solo (CAMARGO, 1991; SOUZA et al., 2006).

Katyal e Sharma (1991) descreveram o efeito da matéria orgânica sobre a disponibilidade de micronutrientes através da correlação entre o teor de carbono orgânico e do teor disponível de Fe, Mn, Zn e Cu em solos indianos.

A alta afinidade de Cu com certos grupamentos químicos da matéria orgânica é responsável pelo fato deste elemento estar em sua maior parte ligado à fração orgânica no solo, estando presente sua forma iônica numa fração diminuta na solução do solo (GROHSKOPF et al., 2016).

2.3.3 Teor e mineralogia da fração argila

O teor de argila é um dos principais fatores envolvidos na disponibilidade de micronutrientes catiônicos, devido às reações de superfície que interferem na disponibilidade de micronutrientes, a exemplo da adsorção não-específica e específica de elementos químicos (CAMARGO et al., 2001; SOUZA et al., 2006). Ademais, a mineralogia da fração argila também influencia a disponibilidade de micronutrientes no solo (KATYAL; SHARMA, 1991).

As propriedades eletroquímicas das partículas constituintes da fase sólida inorgânica influenciam diretamente o comportamento dos elementos químicos no ambiente edáfico, especialmente a composição da solução do solo e a biodisponibilidade desses elementos (ALLEONI et al., 2009).

A composição mineralógica do solo é resultado do grau de intemperismo e de evolução pedológica do mesmo. Em geral, solos de regiões temperadas e áridas apresentam menor desenvolvimento pedológico, com menor participação de óxidos metálicos e maior presença de minerais silicatados, além de maior grau de cristalinização dos óxidos presentes (MCBRIDE, 1989).

Solos ricos em minerais silicatados, principalmente os minerais 2:1, apresentam predominância das reações de adsorção não-específica em relação à específica devido à natureza de seus sítios de carga superficial e, conseqüentemente, sua capacidade de troca de cátions (AMARAL SOBRINHO et al., 2009; SOARES; CASAGRANDE, 2009).

Os grupos funcionais podem ocorrer nas superfícies orgânicas e inorgânicas, como, por exemplo, os grupos hidroxilados da superfície de colóides orgânicos e de (óxi)hidróxidos de Fe, Al e Mn e de bordas quebradas de alguns filossilicatos, como a caulinita (CASAGRANDE et al., 2004; SOARES; CASAGRANDE, 2009). Estes últimos são constituintes minerais comuns da fração argila em solos tropicais (MCBRIDE, 1989).

Dada à importância dos óxidos de Fe, Mn e Al como agentes na retenção de micronutrientes catiônicos, o estudo destes componentes da fração argila é de suma importância para a caracterização do comportamento destes metais no solo (AMARAL SOBRINHO et al., 2009).

2.3.4 CTC

A adsorção é o principal processo para o entendimento da disponibilidade de Cu e Zn no solo, sendo um indicativo da solubilidade e mobilidade desses elementos e de sua consequente disponibilidade para as plantas. Este fenômeno varia entre solos e pode ser influenciado pelas seguintes propriedades: pH, teor de matéria orgânica, composição mineralógica e textura ou pela competição entre íons pelas superfícies adsorventes (NASCIMENTO; FONTES, 2004).

Dois tipos de ligação ocorrem no processo de adsorção, as de caráter permanente e as de caráter variável (SOARES; CASAGRANDE, 2009). As de caráter variável ocorrem por meio de reações de grupos funcionais superficiais com íons da solução aquosa, notadamente com os íons determinadores de potencial (H^+ e OH^-). Um grupo funcional de superfície é uma unidade molecular quimicamente ativa e ligada à periferia da estrutura de uma superfície sólida, de modo que a porção reativa dessa unidade molecular fique exposta a solução do solo.

A adsorção específica é comum entre os metais pesados, principalmente Cu, Zn, Co, Pb e Cd, o que se deve ao pequeno raio iônico e a grande quantidade de cargas elétricas no núcleo atômico (SOARES; CASAGRANDE, 2009).

A capacidade de troca de cátions, CTC, é responsável pela adsorção de Zn e Cu à superfície dos coloides orgânicos e inorgânicos do solo. Como suas formas iônicas de maior frequência na solução do solo (Zn^{2+} , Cu^{2+} , $ZnOH^+$ e Cu^+) são apontadas como íons determinadores de potencial, passíveis de serem retidos nos sítios de troca em complexos de esfera interna, o Zn e o Cu têm sua adsorção influenciada pelo tipo de carga e o radical ao qual se ligam.

Sítios de caráter permanente adsorvem estes cátions de maneira menos estável, devido ao caráter não-específico desta ligação, enquanto sítios de carga variável podem reter ambos os íons em reações de menor reversibilidade, fenômenos altamente dependentes da mineralogia do solo e presença de matéria orgânica (AMARAL SOBRINHO et al., 2009; SOARES; CASAGRANDE, 2009); para Zn e Cu a adsorção não específica apresenta pouca importância à disponibilidade dos elementos por representar uma pequena fração do elemento no solo (NASCIMENTO; FONTES, 2004).

A importância da adsorção específica de Zn e Cu, e o vínculo deste fenômeno

com a adsorção de outros íons como o H_2PO_4^- justifica a utilização de metodologias como a adoção do método P remanescente (P-rem), utilizado como medida correlacionada com a adsorção de P e de S e como estimativa da quantidade e qualidade da argila em solos (ALVAREZ V., 2000, NASCIMENTO; FONTES, 2004),

Cobre e zinco são adsorvidos por ligações físico-químicas cuja labilidade é dependente do ligante (minerais de argila; óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn; carbonatos e matéria orgânica), do pH do solo, da capacidade de troca de cátions (CTC) e da composição da matéria orgânica. Comumente, a adsorção desses micronutrientes ocorre primeiramente nos sítios de ligação mais ávidos, formando sobretudo complexos de esfera interna com a superfície dos óxidos de Fe; em seguida são redistribuídos em frações retidas com menor energia, por consequência, de maior disponibilidade e mobilidade (BRUNETTO et al., 2014).

2.4 Extratores de Zn e Cu disponível

Um extrator é uma solução ou substância capaz de “extrair” do solo, através de reações de dissolução, dessorção/troca de cátions, redução/oxidação e complexação/quelatação, concentrações do elemento analisado (MCLAUGHLIN et al., 2000).

McLaughlin et al. (2000) citam que um bom extrator deve apresentar as seguintes características: (a) ser relativamente simples e de baixo custo; (b) ser calibrado sobre condições de campo em diferentes solos; (c) considerar o maior número de fatores ambientais que reconhecidamente influenciam as concentrações dos nutrientes nas culturas; e (d) ser preditivo, ou seja, além de avaliar a disponibilidade atual, ele deverá prever a disponibilidade do nutriente durante o desenvolvimento da cultura.

Nas reações de determinação, os extratores reagem com as frações constituintes do solo que retêm o elemento-alvo. Esse processo é dependente da interação entre os fatores reguladores da disponibilidade de nutrientes: Fator Intensidade (I), Fator Quantidade (Q) e o Fator Capacidade (C), sendo os dois primeiros as principais fontes de nutrientes disponíveis às plantas, com destaque para Q, enquanto C representa a capacidade de cessão de um nutriente de sua reserva (Q) para uma forma prontamente disponível (I), se correlacionando com a capacidade de armazenamento e retenção de um dado nutriente (ALVAREZ V.,

1996; ABREU et al., 2002).

A alta correlação ($r > 0,90$ e estatisticamente significativo) dos teores de nutrientes obtidos pelos extratores com a produção de biomassa e/ou acúmulo de nutrientes no tecido vegetal valida o extrator como apto à avaliação da disponibilidade de nutrientes em solos agrícolas (ALVAREZ V., 1996). Isso se deve à ineficácia da utilização do teor total do nutriente no solo na avaliação da disponibilidade de micronutrientes às plantas, pois nem todo nutriente existente no solo está prontamente disponível para planta durante seu ciclo e tem pouca ou nenhuma correlação com o conteúdo do nutriente absorvido pela planta durante seu ciclo. Contudo, considerando que os extratores baseiam-se na medida de frações extraíveis ou "lábeis" de nutrientes, os mesmos fornecem pouca base para relacionar a extração de nutrientes com as suas formas químicas no solo (MCBRIDE, 1989; ALLEONI et al., 2005).

Um bom extrator deve ser também sensível aos fatores que influenciam a disponibilidade do nutriente à planta. Fatores como estado de oxirredução, pH, teor de matéria orgânica e de argila influenciam a capacidade de extração de certos extratores. Assim, em ensaios de correlação, tais fatores são utilizados em conjunto com análises multivariadas, visando aumentar a capacidade preditiva dos extratores (ABREU et al., 2001).

Os extratores químicos podem ser classificados em seis diferentes categorias: (1) água ou extrato de saturação; (2) soluções salinas; (3) soluções ácidas; (4) soluções complexantes; (5) oxidantes/redutoras e; (6) combinados – tendo em sua composição dois ou mais reagentes representantes das categorias anteriores (ABREU et al, 2002). Tais categorias são baseadas no mecanismo principal de ação do extrator e apresentam maior ou menor eficiência para um determinado nutriente a depender de suas características químicas e de sua interação com o solo (ABREU et al, 2007).

Diversas soluções extratoras, incluindo ácidos diluídos, soluções de sais, tamponadas ou não, agentes quelantes e complexos, são empregadas na caracterização da disponibilidade de micronutrientes catiônicos em solos brasileiros (RAIJ; BATAGLIA, 1991; ABREU et al., 2001).

Os extratores químicos mais estudados no Brasil para avaliação dos teores de Zn e Cu disponíveis no solo são as soluções ácidas HCl 0,1 mol L⁻¹ e Mehlich-1; a solução mista Mehlich-3; as soluções salinas NH₄NO₃ e NH₄OAc, e os agentes

quelantes EDTA e DTPA a pH 7,3, com destaque para as soluções ácidas HCl 0,1 mol L⁻¹ e Mehlich-1, a solução mista Mehlich-3, e o agente quelante DTPA a pH 7,3 (ABREU et al., 2002).

Os mecanismos de ação destes extratores são bastante distintos. As soluções ácidas HCl 0,1 mol L⁻¹ e Mehlich-1 atuam por dissolução de formas precipitadas e dessorção de cátions da superfície adsorvente. A ação da solução mista Mehlich-3 (mistura de ácidos, sais e quelante) se baseia no pH na faixa de 2,5, na presença dos ânions fluoreto e nitrato, e do quelato EDTA que tem a função de complexar os micronutrientes. Por outro lado, o extrator complexante DTPA a pH 7,3 reage com a fração do micronutriente catiônico considerada lábil, sem dissolver formas não-lábeis no solo (ABREU et al., 2000).

Os teores extraídos de Zn obtidos por extratores ácidos (Mehlich-1 e HCl e Mehlich-3) em solos brasileiros, geralmente são superiores àqueles obtidos pelos agentes quelantes EDTA e DTPA-pH 7,3 (NASCIMENTO et al., 2002; ARAÚJO; NASCIMENTO, 2005; CUNHA et al., 2008) e relacionam-se com os mecanismos de atuação dos extratores, com maior recuperação de Zn pelos extratores que atacam os colóides por dissolução ácida. Os teores extraídos pelos agentes quelantes (EDTA e DTPA) são mais variáveis de acordo com a modificação do pH, teor de argila e poder tampão do solo, sendo mais sensíveis a esses fatores (CUNHA et al., 2008).

Para o Cu, os teores extraídos por agentes quelantes e Mehlich-3 são apontados como próximos ou mesmo superiores àqueles obtidos pelos extratores de reação ácida. O teor de matéria orgânica, assim como o teor de argila são características do solo que podem afetar a eficiência dos extratores utilizados (BORTOLLON; GIANELLO, 2009).

Sumarizando resultados de 15 trabalhos de pesquisa (de 1982 a 2004) com diferentes culturas, extratores e solos, Abreu et al. (2007) resumiram o comportamento dos referidos extratores para avaliação da disponibilidade de Zn da seguinte forma: (1) os coeficientes de correlação são baixos, se comparados com aqueles obtidos nos trabalhos de correlação com macronutrientes; (2) os coeficientes de correlação estão muito próximos uns dos outros, o que impossibilita concluir qual seria o melhor extrator; (3) os extratores ácidos, ao contrário do DTPA,

não têm discriminado satisfatoriamente a influência do pH, o que tem diminuído sua eficiência em solos que receberam calagem.

Para avaliação do desempenho de diferentes extratores de Cu disponível no solo, Abreu et al. (2007) compilaram resultados de 14 trabalhos de correlação com diferentes culturas, extratores e solos, publicados entre os anos de 1985 e 2004, extraíndo as seguintes conclusões: (1) o comportamento do extratores de Cu do solo é bastante parecido e os valores de correlação (r) são muito próximos entre si: (de 0,58 a 0,96 para HCl; de 0,19 a 0,96 para M-1; de 0,51 a 0,87 para M-3; de 0,44 a 0,97 para DTPA); (2) considerando os valores dos coeficientes muito próximos, recomendam o uso do HCl em condições de rotina pela facilidade operacional deste método em relação aos outros extratores.

Diante da maior atenção dispensada às diferentes filosofias de adubação com micronutrientes, associada ao interesse crescente pela adoção de extratores multielementares nos laboratórios de rotina, tem crescido na última década o número de trabalhos de seleção de extratores para avaliar a disponibilidade de Zn e Cu no solo.

Ao avaliarem a capacidade de extração de micronutrientes catiônicos em solos do Rio de Janeiro, Pereira et al. (2001) constataram que o extrator HCl 0,1 mol/L apresentou a maior capacidade de extração dos micronutrientes avaliados, tendo o Mehlich-1 extraído as menores quantidades de Cu e o DTPA as menores quantidade de Zn.

Cancela et al. (2002) observaram correlações significativas entre os teores de Cu e Zn, extraídos pelos extratores M-3 e DTPA, apenas quando as amostras de solos foram separadas em solos ácidos e não ácidos.

Santos Neto (2003) determinaram as taxas de recuperação de Zn e Cu pelos extratores M-1, M-3 e DTPA em quinze solos dos estados Bahia e de Minas Gerais, na ausência e presença de calagem. O Zn e o Cu recuperado pelos três extratores aumentaram linearmente com a elevação as doses desses nutrientes, observando-se capacidade de extração de Zn e Cu na seguinte ordem: $M-1 > M-3 > DTPA$. Os extratores M-3 e DTPA foram mais sensíveis à capacidade tampão do solo, com as taxas de recuperação sendo influenciadas pelos teores de matéria orgânica, quantidade e qualidade de argila. Os extratores M-1, M-3 e DTPA foram altamente correlacionados entre si.

Nascimento et al. (2006) realizaram o fracionamento e avaliaram a disponibilidade de Zn e Cu da camada superficial de solos de referência de Pernambuco pelos extratores M-1, M-3, EDTA e DTPA. Verificaram, por meio da extração sequencial, que a matéria orgânica foi a mais importante fração de retenção de Zn e Cu nos solos estudados. A taxa de recuperação de Cu foi maior para o extrator M-1, seguido pelo EDTA, M-3 e DTPA, enquanto que para Zn a sequência de extração foi EDTA > M-1 > M-3 > DTPA. O extrator M-1 foi mais eficiente na predição da disponibilidade de Zn, devido às correlações com as frações trocável ($r = 0,64^{**}$) e orgânica ($r = 0,52^{**}$). Os extratores M-3 e DTPA foram mais eficientes na avaliação a disponibilidade de Cu, devido as maiores correlações com a fração matéria orgânica ($r = 0,73^{**}$ e $0,71^{**}$, respectivamente).

Bortolon e Gianello (2009) avaliaram o desempenho dos extratores HCl, M-1 e M-3 na avaliação dos teores de Zn e Cu disponíveis em solos representativos do estado do Rio Grande do Sul, utilizando o milho e a soja como plantas indicadoras, em cultivos sucessivos. Verificaram que os extratores foram altamente correlacionados entre si, mas apresentaram baixa capacidade preditiva na avaliação da disponibilidade de Zn e Cu. Os coeficientes de determinação obtidos entre as quantidades de Cu absorvida pelas plantas e o extraído pelos diferentes métodos foram: HCl = $0,56^{**}$, M1 = $0,35^{*}$; M3 = $0,46^{**}$ para as plantas de milho; e HCl = $0,66^{**}$, M1 = $0,43^{*}$, M3 = $0,93^{**}$ para as de soja. Para o Zn absorvido pelas plantas e o extraído pelos diferentes métodos, foram: HCl = $0,18^{*}$, M1 = $0,32^{**}$, M3 = $0,10^{*}$ e HCl = $0,37^{*}$, M1 = $0,36^{**}$, M3 = $0,31^{*}$, respectivamente para as plantas de milho e de soja.

Silva et al. (2009) avaliaram a eficiência dos extratores M-1 (relação 1:5 e 1:10), M-3 e DTPA na avaliação dos teores de Zn e Cu disponíveis em solos do Estado do Paraná. Observaram-se que os maiores teores de Zn e Cu foram obtidos com o extrator M-1 seguido pelos extratores M-3 e DTPA. Os extratores foram correlacionados entre si tanto para Zn ($r = 0,72^{*}$ para M-1 x M-3 e $r = 0,75^{**}$ para M-1 x DTPA) quanto para Cu ($r = 0,98^{**}$ para M-1 x M-3 e $r = 0,77^{**}$ para M-1 x DTPA).

Sobral et al. (2012) avaliaram o desempenho dos extratores M-1, M-3 e DTPA na avaliação da disponibilidade de Cu e Zn na camada superficial (0-0,20m) de Argissolos e Latossolos da região de Tabuleiros Costeiros Nordestinos. Os teores de Cu e Zn extraídos pelos três extratores foram significativamente correlacionados

entre si (Cu: $r = 0,65^*$ para M-1 x M-3 e $r = 0,84^{**}$ para M-1 x DTPA; Zn: $r = 0,77^{**}$ para M-1 x M-3 e $r = 0,89^{**}$ para M-1 x DTPA). O extrator M-3 extraiu maiores quantidades de Zn e Cu em relação aos extratores M-1 e DTPA. Com exceção do teor de Zn extraído por DTPA, os teores de Zn e Cu extraídos pelos demais extratores se correlacionaram com o acúmulo de Zn e Cu na planta (Zn: $r = 0,69^*$ para M-1; $0,68^*$ para M-3 e $0,49^{ns}$ para DTPA; Cu: $r = 0,77^*$ para M-1; $0,81^*$ para M-3 e $0,85^*$ para DTPA).

Recentemente, Oliveira et al. (2018) avaliaram a variabilidade espacial e a disponibilidade de Zn e Cu, avaliada pelo extrator M-1, nas camadas superficiais e subsuperficiais de solos do Estado do Ceará. Constataram teores de Zn e Cu mais elevados nas camadas superficiais e subsuperficiais, respectivamente. Registraram-se, na camada superficial, correlações positivas e significativas entre os teores de Zn e de matéria orgânica ($r = 0,65^{**}$) e entre os teores de Cu e de argila ($0,67^{**}$). Na camada subsuperficial os maiores coeficientes de correlação foram obtidos com os valores de pH ($r = 0,48^{**}$ para Zn e $r = 0,47$ para Cu).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Seleção e coleta de solos

Para a realização deste estudo, foram selecionadas e coletadas amostras de oito diferentes classes de solos do Estado da Paraíba. A seleção foi realizada com base no Levantamento dos teores naturais e totais de metais nos solos do Estado da Paraíba efetuado por Almeida Junior et al. (2016), incluindo-se apenas solos não cultivados.

Foram coletadas amostras de solo dos horizontes diagnósticos e os pontos de amostragem identificados quanto ao município, localização, cobertura vegetal e relevo. Após coletadas, as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos, etiquetadas, levadas ao Departamento de Solos e Engenharia Rural (DSER) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), secas ao ar, destorroadas, passadas em peneiras de 2 mm de malha e retiradas subamostras para análises físicas e químicas. O restante das amostras de solo foi destinado para o experimento em casa de vegetação.

3.2 Localização e classificação dos solos

Na Tabela 1 são apresentadas as informações sobre a classificação, de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS), localização e formação geológica/material de origem dos solos a serem estudados.

Tabela 1. Classificação, localidade e material de origem dos solos avaliados.

Solo	Município	Material de Origem/Geologia
Latossolo Amarelo - LVA	Cuité	Sedimentos/Barreiras
Argissolo Vermelho-Amarelo - PVA	Sapé	Sedimentos/Serra do Martins
Argissolo Vermelho - PV	Areia	Sedimentos/Serra do Martins
Neossolo Regolítico - RR	Esperança	Granito e gnaiss/Pré-Cambriano (CD)
Neossolo Litólico - RL	Picuí	Granito e gnaiss/Pré-Cambriano (CD)
Planossolo Háptico - SX	B. Sta Rosa	Gnaiss metas./ Pré-Cambriano (CD)
Luvissolo Crômico - TC	Pombal	Gnaiss e biotita/Pré-Cambriano (CD)
Vertissolo Háptico - VX	Sousa	Sedimentos/Cretáceo

3.3 Caracterização dos solos

Com a terra fina seca ao ar (TFSA), foram realizadas as análises de caracterização química e física nos Laboratórios de Química e Fertilidade do Solo (LQFS) e Física do Solo (LFS), respectivamente, do Centro de Ciências Agrárias (CCA/UFPB). Todas as determinações foram realizadas conforme metodologias descritas em EMBRAPA (2006), indicadas a seguir.

A caracterização física das amostras constou de análise granulométrica pelo método da pipeta, densidade do solo pelo método da proveta e densidade de partículas pelo método do balão volumétrico.

A caracterização química constou das seguintes determinações: pH em água; C orgânico, P disponível extraído por Mehlich-1, bases trocáveis (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), Al^{3+} e $H + Al$. A partir destes valores foram estimados os valores de soma de bases (SB), CTC efetiva (t) e potencial (T), saturação por bases (V%) e por alumínio (m%).

3.4 Planta indicadora

Como planta indicadora foi usada o sorgo forrageiro (*Sorghum bicolor* L.) cv. BRS Ponta Negra, com 110 dias de ciclo (precoce), 2,20 m de altura média, 60-70 dias para o início da floração, lançada no mercado em 2007 pela Embrapa Milho e Sorgo – Sete Lagoas - MG, tolerante à seca e adaptada às condições climáticas do semiárido nordestino.

Tabela 2. Caracterização química e granulométrica^{1/} dos solos avaliados

Solo	pH	MOS g dm ⁻³	P mg dm ⁻³	Ca	Mg	K	Na	Al	H+Al	t	T	V %	Fe	Cu	Mn mg dm ⁻³	Zn	Ar	Si g kg ⁻¹	Arg
LA	4,2	2,0	1,3	0,5	0,3	0,04	0,09	0,62	3,08	1,54	4,01	23,1	21,9	0,24	0,54	0,46	430	395	175
PVA	5,9	2,9	1,2	2,1	1,1	0,37	0,22	0,00	1,93	3,82	5,75	66,5	33,3	1,74	8,45	1,13	514	342	144
PV	6,2	6,8	1,4	1,9	1,8	0,94	0,56	0,00	1,27	5,32	6,59	80,8	74,4	1,56	38,6	1,28	516	227	257
RR	5,4	9,0	3,3	1,9	1,3	0,14	0,23	0,18	3,44	3,79	7,05	51,2	150,5	0,39	1,43	1,44	677	213	111
RL	4,8	2,6	7,7	3,7	7,8	0,20	0,98	0,23	1,71	12,86	14,3	88,1	34,8	0,39	8,74	0,92	707	171	122
SX	6,4	4,1	18,5	1,9	1,1	0,08	4,99	0,00	0,80	8,06	8,86	91,0	128,9	0,76	36,7	2,20	696	196	109
TC	5,2	3,8	2,4	3,8	4,7	0,15	0,07	0,10	2,06	8,88	10,8	81,0	19,2	0,41	3,14	0,56	638	145	217
VX	7,6	6,1	241,5	20,9	12,2	0,73	27,0	0,00	0,00	60,96	60,9	100,0	4,3	0,36	2,1	0,14	273	336	390

1/ pH em água 1:2,5; MOS (matéria orgânica do solo) – Walkley-Black; P, K, Cu, Fe, Mn e Zn - Mehlich-1; Ca²⁺, Mg⁺² e Al³⁺ - KCl 1,0 mol L⁻¹; H + Al – Acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹ a pH 7; T (CTC a pH 7) de acordo com Tedesco (1995).

3.5 Delineamento e tratamentos

Foram realizados, simultaneamente, dois experimentos, um para cada micronutriente. Em cada experimento, o delineamento experimental adotado foi o de blocos ao acaso, com os tratamentos arranjados em esquema fatorial 8×5 (solos $\times$ doses) e três repetições, totalizando 120 unidades experimentais em cada experimento e 240 no total. A unidade experimental constou de um vaso plástico, contendo $1,5 \text{ dm}^3$ de solo.

As doses de Zn avaliadas foram 0, 1, 2, 4, 8 mg dm^{-3} de Zn, utilizando-se como fonte sulfato de zinco ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Por outro lado, foram avaliadas as doses 0, 1, 2, 4, 6 mg dm^{-3} de Cu, aplicadas na forma de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

3.6 Instalação e condução do experimento

Inicialmente, amostras dos oito solos foram incubadas com as doses de Zn e Cu avaliadas e mantidas em sua capacidade de campo durante sete dias. Após este período, as amostras foram secas, peneiradas (2 mm) e dispostas em vasos para a semeadura.

Em cada unidade experimental foram semeadas oito sementes de sorgo. Decorridos cinco dias após a semeadura foi feito o primeiro desbaste, deixando-se apenas cinco plantas por vaso. Um segundo desbaste foi realizado sete dias após a semeadura, mantendo-se apenas duas plantas por vaso.

As parcelas experimentais foram constituídas por vasos de $1,5 \text{ dm}^3$ contendo o mesmo volume de solo. Nestes oito sementes de sorgo da variedade BRS “Ponta Negra”, cedidas pela EMBRAPA Algodão foram semeadas, sofrendo o primeiro desbaste cinco dias após a germinação, sendo mantidas no máximo cinco plântulas por vaso.

Além das doses de Zn e Cu, os vasos receberam adubação básica para ensaios em casa de vegetação, aplicados 14 dias antes da semeadura, conforme as seguintes doses e fontes: 180 mg dm^{-3} de P; 40 mg dm^{-3} de K; 0,4 mg de B; 2,2 mg dm^{-3} de Cu; 8 mg dm^{-3} de Fe; 6 mg dm^{-3} de Mn; 6 mg dm^{-3} de Zn e 0,15 mg de Mo, na forma de fosfato monoamônico ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), cloreto de potássio, H_3BO_3 , $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, solução de FeSO_4 -EDTA, MnSO_4 , MnSO_4 e $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$,

respectivamente. Aos 15 dias após o desbaste foram aplicados 50 mg dm⁻³ de K e 60 mg dm⁻³ de N, na forma KCl e ureia, respectivamente (NOVAIS et al.,1991).

A irrigação dos vasos foi feita diariamente, por meio de pesagens dos vasos e aplicação de água deionizada, mantendo-se a umidade do solo em torno de 70 % da capacidade de campo.

Quarenta e cinco dias após o plantio, a raiz e a parte aérea das plantas foram coletadas, acondicionadas em sacos de papel e encaminhadas ao Laboratório de Análise de Tecido Vegetal da Universidade Federal da Paraíba. No laboratório, o material vegetal foi lavado em solução de HCl a 0,2% para remoção de impurezas, seguida de dupla lavagem com água destilada; em seguida, o material foi secado em estufa com circulação forçada de ar a 70° C, até peso constante, ocasião em que foi pesado, moído e estocado para análise,

3.7 Variáveis avaliadas

3.7.1. No solo

Após a incubação das doses de Zn e Cu, foram retirados 100 cm³ de solo de cada unidade experimental para determinação dos teores de Zn e Cu obtidos pelos seguintes extratores:

i) Mehlich-1 (HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹), na relação solo:solução 1:5, com 5 minutos de agitação (EMBRAPA, 2017);

ii) Mehlich-3: [CH₃COOH 0,2 mol L⁻¹; NH₄NO₃ 0,25 mol L⁻¹; NH₄F 0,015 mol L⁻¹; HNO₃ 0,013 mol L⁻¹ EDTA (ácido etileno diamino tetraacético 0,001 mol L⁻¹, pH 2,5)] na relação solo:solução 1:10, com 5 minutos de agitação (MEHLICH, 1984);

iii) DTPA-TEA (ácido dietileno triamino penta-acético + trietanolamina) tamponado a pH 7,3, na relação solo:solução de 1:2, com duas horas de agitação (LINDSAY; NORVELL, 1978); e

iv) HCl 0,01 mol L⁻¹ (NELSON et al., 1959).

3.7.2. Na planta

a) Matéria seca (MS) - a produção de matéria seca da raiz e da parte aérea da planta, determinada em glvaso, foi obtida após secagem em estufa de circulação forçada de ar a 70°C, até peso constante.

b) Teor de Zn e Cu na planta - com a matéria seca da parte aérea da planta indicadora, após moída em moinho tipo Wiley e passada em peneira de 0,84 mm de abertura, foram preparados os extratos através da digestão nítrico-perclórica e determinados os teores de Zn e Cu por espectrofotometria de absorção atômica (TEDESCO et al., 1995).

c) Acúmulo de Zn e Cu na planta - os acúmulos de Zn e Cu foram estimados multiplicando-se o teor de Zn e Cu (mg kg^{-1}) pela massa da matéria seca da parte aérea de cada unidade experimental.

3.8 Análises estatísticas

Os dados foram submetidos às análises de variância, regressão e correlação, adotando-se em todos os procedimentos o nível de significância de 10 % com auxílio do programa SAEG 9.1 (SAEG, 2007).

Inicialmente, foram ajustadas equações de regressão linear simples para estimar os teores de Zn e Cu recuperados pelos extratores HCl, Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA pH 7,3 como variável dependente das doses dos respectivos nutrientes aplicadas.

As declividades das equações de Zn e Cu recuperados em função do adicionado foram correlacionadas com algumas características químicas e físicas dos solos, objetivando avaliar a sensibilidade dos extratores a outras características que refletem a capacidade tampão.

Os níveis críticos de Zn e Cu no solo foram obtidos substituindo-se as doses recomendáveis nas equações que relacionam, para cada extrator, o Zn e Cu recuperados em função do adicionado.

Adicionalmente, os teores de Zn e Cu no solo obtidos pelos quatro extratores avaliados, em cada solo, foram correlacionados entre si e com as variáveis teor e acúmulo de Zn e Cu na massa da matéria seca da parte aérea.

Foram ajustadas também equações de regressão para os teores e conteúdos de Zn e Cu, como variáveis dependentes das doses de Zn e Cu aplicadas. Pela substituição das doses de Zn e Cu nessas equações, foram obtidos os teores e conteúdos críticos de Zn e Cu na planta.

As doses recomendáveis de Zn e Cu, consideradas como aquelas responsáveis pela obtenção de 90% da produção máxima, para cada solo, foram definidas ajustando-se modelos de regressão linear, quadrático e raiz quadrada. Para os modelos de regressão linear, adotou-se como dose para a produção máxima as maiores doses de Zn e Cu avaliadas.

O critério de escolha dos modelos de regressão baseou-se na significância dos estimadores dos parâmetros de regressão, até o nível de 10% de probabilidade e nos valores de R^2 .

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Zinco

4.1.1. Teores de Zn recuperados pelos extratores

Os teores de Zn recuperados pelos quatro extratores avaliados aumentaram linearmente com o incremento das doses de Zn, tendo o extrator M-3 apresentado maior extração de Zn em todos os solos. Por outro lado, com exceção dos solos PV (extrator M-1) e RL (extrator HCl), o extrator DTPA apresentou menor capacidade de extração na maioria dos solos (Tabelas 3 e 4).

As diferenças encontradas nos teores de Zn recuperados pelos extratores se devem às variações nas características químicas, físicas e mineralógicas dos solos, bem como nos mecanismos de ação dos extratores (MENEZES et al., 2010).

Em geral, os extratores de reação ácida como M-3, M-1 e HCl possuem maior poder de extração pelo seu efeito sobre frações pouco lábeis como aquelas adsorvidas especificamente a óxidos (NASCIMENTO, 2001; ABREU et al., 2004); adicionalmente, atuam no deslocamento de cátions adsorvidos, na dissolução de carbonatos e hidróxidos de baixo grau de cristalização, bem como na dissolução parcial de minerais de argila silicatadas (PICKERING, 1981; MENEZES et al., 2010).

Avaliando a disponibilidade de Zn extraível em solos indianos, Behera et al. (2011) também reportaram maior capacidade de extração dos métodos M-1 e M-3 em relação ao DTPA, corroborando, assim, com os resultados obtidos no presente trabalho. Resultados semelhantes foram reportados por Sobral et al. (2013) ao avaliarem o desempenho dos extratores M-3, M-1 e DTPA em solos de Tabuleiros Costeiros do Nordeste brasileiro.

A taxa de recuperação de Zn também variou entre solos e com o grau de evolução pedológica dos mesmos. Em termos médios, a recuperação de Zn, considerando todos os solos, obedeceu a seguinte ordem decrescente: [M-3 (4,30) > HCl (2,05) > M-1 (1,94) > DTPA (1,90)]. A sequência para solos mais intemperizados foi: M-3 (4,04) > HCl (2,50) > DTPA (2,00) > M-1 (1,95), enquanto que para solos menos intemperizados observou-se a seguinte sequência: M-3 (4,60) > M-1 (1,94) > DTPA (1,80) > HCl (1,60)] (Tabela 4).

Tabela 3. Teores de Zn disponível pelos extratores HCl, Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA em função das doses de Zn aplicadas

Solo	Dose	HCl	M-1	M-3	DTPA
-----mg dm ⁻³ -----					
LA	0	1,21	0,65	2,92	1,46
	1	2,13	1,55	3,69	1,75
	2	3,13	2,08	4,82	2,12
	4	5,39	3,74	6,24	3,60
	8	9,70	7,09	9,79	5,83
	Média	4,31	3,02	5,49	2,95
PVA	0	3,07	1,58	3,60	2,52
	1	4,34	2,46	4,48	3,29
	2	5,24	3,11	5,58	3,87
	4	6,59	3,96	7,05	4,56
	8	10,75	6,52	10,45	7,15
	Média	6,00	3,53	6,23	4,28
PV	0	2,45	1,38	3,95	1,71
	1	3,30	2,49	4,66	1,79
	2	4,92	2,91	5,37	2,34
	4	6,70	4,95	6,66	3,30
	8	11,58	8,06	10,65	5,74
	Média	5,79	3,96	6,26	2,98
RR	0	2,18	3,31	4,87	2,42
	1	3,08	4,01	5,62	3,11
	2	3,71	4,46	7,28	3,76
	4	4,84	5,91	8,52	5,00
	8	7,45	9,10	11,93	7,78
	Média	4,25	5,36	7,64	4,41
RL	0	2,47	2,27	3,70	1,57
	1	3,54	2,95	4,73	2,46
	2	2,79	3,54	5,67	3,32
	4	4,22	4,89	7,81	4,83
	8	7,03	7,67	11,33	7,32
	Média	4,01	4,26	6,65	3,90
SX	0	2,28	2,60	4,30	2,26
	1	3,08	3,29	5,29	3,00
	2	4,84	4,25	6,26	4,10
	4	6,18	5,32	8,29	4,97
	8	8,95	7,16	11,65	7,52
	Média	5,06	4,53	7,16	4,37
TC	0	0,80	1,69	3,38	1,08
	1	1,62	2,12	3,96	1,66
	2	2,57	2,97	4,39	1,82
	4	4,69	3,35	8,57	3,01
	8	7,98	3,74	11,60	4,94
	Média	3,53	2,77	6,38	2,50
VX	0	0,78	1,09	7,08	1,61
	1	0,62	1,10	7,18	2,62
	2	0,61	1,10	8,62	3,38
	4	0,77	1,13	10,65	4,82
	8	0,94	0,85	12,27	6,96
	Média	0,74	1,05	9,16	3,88

Tabela 4. Equações de regressão ajustadas para os teores de Zn (mg/dm³) recuperados pelos extratores HCl, Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA, como variável dependente das doses de Zn

Solo	Equação	R ²
HCl		
LA	$\hat{y} = 1,098 + 1,0712^{***}\text{Zn}$	0,99***
PVA	$\hat{y} = 2,359 + 1,1427^{***}\text{Zn}$	0,99***
PV	$\hat{y} = 3,206 + 0,9301^{***}\text{Zn}$	0,99***
RR	$\hat{y} = 2,326 + 0,6418^{***}\text{Zn}$	0,99***
Mais Intemp.	$\hat{y} = 2,516 + 0,7548^{***}\text{Zn}$	0,77***
RL	$\hat{y} = 2,353 + 0,5520^{***}\text{Zn}$	0,92***
SX	$\hat{y} = 2,579 + 0,8280^{***}\text{Zn}$	0,99***
TC	$\hat{y} = 0,803 + 0,9102^{***}\text{Zn}$	0,99***
VX	$\hat{y} = 0,646 + 0,0316^{***}\text{Zn}$	0,56***
Menos Intemp.	$\hat{y} = 1,595 + 0,5805^{***}\text{Zn}$	0,43***
Todos	$\hat{y} = 2,055 + 0,6676^{***}\text{Zn}$	0,54***
Mehlich-1		
LA	$\hat{y} = 0,617 + 0,80103x^{***}\text{Zn}$	0,99***
PVA	$\hat{y} = 1,465 + 0,83085x^{***}\text{Zn}$	0,99***
PV	$\hat{y} = 1,744 + 0,59380x^{***}\text{Zn}$	0,99***
RR	$\hat{y} = 3,180 + 0,72570x^{***}\text{Zn}$	0,99***
Mais Intemp.	$\hat{y} = 1,950 + 0,5961x^{***}\text{Zn}$	0,66***
RL	$\hat{y} = 2,235 + 0,675600^{***}\text{Zn}$	0,99***
SX	$\hat{y} = 2,837 + 0,56265x^{***}\text{Zn}$	0,98***
TC	$\hat{y} = 1,542 + 0,70610x^{***}\text{Zn}$	0,99***
VX	$\hat{y} = 1,140 + 0,02935x^{***}\text{Zn}$	0,66***
Menos Intemp.	$\hat{y} = 1,938 + 0,4788x^{***}\text{Zn}$	0,41***
Todos	$\hat{y} = 1,944 + 0,53742x^{***}\text{Zn}$	0,51***
Mehlich-3		
LA	$y = 2,925 + 0,85530^{***}\text{Zn}$	0,99***
PVA	$y = 3,755 + 0,83395^{***}\text{Zn}$	0,99***
PV	$y = 3,686 + 0,849^{***}\text{Zn}$	0,99***
RR	$y = 5,015 + 0,87640^{***}\text{Zn}$	0,99***
Mais Intemp.	$y = 4,047 + 0,7099^{***}\text{Zn}$	0,99***
RL	$y = 3,777 + 0,95603^{***}\text{Zn}$	0,99***
SX	$y = 4,395 + 0,92010^{***}\text{Zn}$	0,99***
TC	$y = 3,069 + 1,1031^{***}\text{Zn}$	0,96***
VX	$y = 7,074 + 0,69470^{***}\text{Zn}$	0,94***
Menos Intemp.	$y = 4,579 + 0,9185^{***}\text{Zn}$	0,82***
Todos	$y = 4,313 + 0,81417^{***}\text{Zn}$	0,73***
DTPA		
LA	$y = 1,245 + 0,56862^{***}\text{Zn}$	0,99***
PVA	$y = 1,407 + 0,52347^{***}\text{Zn}$	0,98***
PV	$y = 2,607 + 0,55668^{***}\text{Zn}$	0,99***
RR	$y = 2,412 + 0,66695^{***}\text{Zn}$	0,99***
Mais Intemp.	$y = 2,017 + 0,50815^{***}\text{Zn}$	0,69***
RL	$y = 1,763 + 0,71185^{***}\text{Zn}$	0,99***
SX	$y = 2,441 + 0,64295^{***}\text{Zn}$	0,99***
TC	$y = 1,052 + 0,48355^{***}\text{Zn}$	0,99***
VX	$y = 1,914 + 0,65415^{***}\text{Zn}$	0,99***
Menos Intemp.	$y = 1,792 + 0,62312^{***}\text{Zn}$	0,84***
Todos	$y = 1,905 + 0,56564^{***}\text{Zn}$	0,76***

ns, °, *, **, *** não significativo e significativos a 10; 5; 1 e 0,1, respectivamente.

A variação das taxas de recuperação entre os extratores pode ser explicada pelas diferenças na composição química e nos mecanismos de atuação dos extratores. A maior capacidade dos extratores M-3, M-1 e HCl na extração de Zn ocorre devido à solubilização de formas de Zn pouco lábeis, as quais o DTPA, por apresentar reação alcalina, não as solubiliza (SILVA et al., 2009).

Considerando a média das declividades de todos os solos, verifica-se que a recuperação de Zn pelo extrator M-3 foi 210, 222 e 226 % maior em relação aos extratores HCl, M-1 e DTPA, respectivamente. Todavia, registraram-se diminuições desses percentuais nos solos mais intemperizados e aumentos naqueles mais intemperizados (Tabela 4).

Maiores taxas de recuperação de Zn pela solução mista com quelante M-3 em relação aos extratores ácidos (HCl e M-1) e ao extrator com quelante DTPA foram também reportados por Sobral et al. (2003). Contudo, nos trabalhos de Oliveira et al. (1999), Nascimento (2001) e Santos Neto (2003) o extrator M-3 recuperou menor quantidade de Zn em relação aos extratores ácidos e ao DTPA.

O mecanismo de extração do extrator M-3 envolve tanto a dissolução quanto a formação de quelatos metálicos, o que aumenta a sua eficiência em relação aos demais extratores (SOBRAL et al., 2013). Ademais, a presença de ácido acético, um ácido orgânico com pKa de 4,75, e, portanto, com menor grau de dissociação em relação ao HCl e H_2SO_4 , constituintes dos extratores M-1 e HCl, potencializa o efeito do M-3 devido a menor depleção do mesmo pela adsorção de H^+ na superfície coloidal (MEHLICH, 1984).

Por outro lado, os extratores do tipo quelantes, a exemplo do DTPA, atuam no deslocamento de Zn de sítios de troca por meio da formação de complexos solúveis, reduzindo a atividade de íons em solução, sem alterações significativas do pH dos solos, impedindo, assim, que ocorra a solubilização de outras formas de Zn (NORVELL, 1991; MENEZES et al., 2010).

Ainda com base nas declividades das equações ajustadas entre Zn adicionado e recuperado pelos extratores observaram-se, nos solos menos intemperizados, reduções nas taxas de recuperação pelos extratores HCl e M-1 e aumentos para os extratores M-3 e DTPA em relação às dos solos mais intemperizados. Verificou-se também que, com exceção do extrator DTPA, houve

redução da capacidade preditiva dos modelos ajustados para solos menos intemperizados em relação aos mais intemperizados (Tabela 4).

Observaram-se poucas correlações significativas entre as declividades de Zn recuperado em função do adicionado com as características relacionadas ao fator capacidade. O extrator M-1 apresentou o maior número de correlações significativas, seguido pelos extratores HCl e M-3; por outro lado, as correlações obtidas para o extrator DTPA foram não significativas (Tabela 5).

Tabela 5. Coeficientes de correlação linear entre as declividades das equações de Zn adicionado e recuperado pelos extratores HCl, Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA, com algumas características que refletem o fator capacidade do solo.

Característica	HCl	M-1	M-3	DTPA
pH	-0,57 ^{ns}	0,81*	-0,57 ^{ns}	0,14 ^{ns}
Argila	0,07 ^{ns}	0,13 ^{ns}	-0,73*	0,14 ^{ns}
C orgânico	-0,32 ^{ns}	-0,26 ^{ns}	0,04 ^{ns}	0,01 ^{ns}
Al ³⁺	0,25 ^{ns}	0,41 ^{ns}	0,10 ^{ns}	0,05 ^{ns}
H + Al	0,52 ^{ns}	0,78*	0,35 ^{ns}	0,16 ^{ns}
CTC	-0,88***	-0,95***	0,57 ^{ns}	0,33 ^{ns}

^{ns}, °, *, **, *** efeitos não significativos e significativos a 10; 5; 1 e 0,1, respectivamente.

O maior número de correlações significativas para o M-1 demonstra maior sensibilidade desse extrator à capacidade tampão do solo, tendo em vista que a eficiência desse extrator é dependente da atividade de H⁺ no solo (SOBRAL et al., 2013). Com base nos coeficientes de correlação obtidos verifica-se que o aumento do pH do solo e dos valores de acidez potencial aumentou, enquanto a elevação da CTC diminuiu a taxa de recuperação de Zn pelo extrator M-1 (Tabela 5).

O efeito positivo do pH na taxa de recuperação de Zn está provavelmente associado com o aumento da dessorção de Zn²⁺ aplicado do complexo sortivo e solubilização de formas precipitadas de Zn²⁺ na solução do solo (NORVELL, 1991). Lyndsay e Cox (1988) obtiveram incrementos na capacidade preditiva do método M-1 com a inclusão do pH; Behera et al. (2011) também registraram aumento na extração de Zn com a elevação do pH do solo, concordando com a tendência observada neste trabalho.

Por outro lado, especula-se que a diminuição na taxa de recuperação de Zn com o aumento da CTC pode ser explicada pela menor acidez potencial em solos menos evoluídos pedologicamente, a exemplo dos solos VX, TC e RX; ademais,

solos com maior CTC apresentam maior capacidade de retenção de Zn (BEHERA et al., 2011).

O VX possui elevada CTC, com cerca de 7,4 vezes a média dos demais solos, é possível que esta característica tenha resultado na baixa taxa de recuperação do Zn aplicado pelos extratores ácidos, demonstrado pelos valores obtidos para HCL (taxa de 0,0316) e para M-1e (taxa de 0,02935) provavelmente por forte retenção dos cátions nas cargas permanentes ou nas entrecamadas da vermiculita existentes nestes solos. Entretanto, o alto poder de quelatação Zn^{2+} dos componentes dos extratores M-3 (taxa de 0,69470) e DTPA (taxa de 0,65415) superou o problema e conseguiu extrair com eficiência o Zn adsorvido de forma trocável no solo VX.

A correlação negativa entre as declividades de Zn recuperado em função do adicionado com o teor de argila para o extrator M-3 indica a diminuição da eficiência desse método com o aumento do teor de argila, o que se deve, provavelmente, ao aumento da superfície de troca com consequente incremento na adsorção de Zn (MOSSA et al., 2021). Soares e Casagrande (2000) descrevem a necessidade de substituição de dois mols de carga na forma de prótons H^+ para que haja dessorção de Zn^{2+} ligado especificamente a sítios de carga variável.

A ausência de correlações significativas entre as características relacionadas à capacidade tampão com as declividades de Zn recuperado em função do adicionado para o extrator DTPA indicam menor e, ou, virtual ausência de influência do meio sobre a capacidade de atuação desse extrator. É possível que o caráter levemente alcalino (pH 7,3) do DTPA diminua a capacidade solubilizadora do extrator, tendo o mesmo baixa capacidade de promover a dessorção e, ou, solubilização de formas pouco lábeis de Zn no solo (LYNDSAY, 1972; ABREU; RAIJ, 1996; SOBRAL et al. 2013).

Apesar das diferenças nos teores de Zn extraídos e nas taxas de recuperação, observa-se ao avaliar os solos individualmente ou agrupados por grau de evolução pedogenética, que os quatro extratores estão correlacionados entre si. No entanto, as correlações dos extratores M-3 e HCl com os demais extratores no PV e RL, respectivamente, foram apenas moderadas ($r < 0,90$); ademais, no solo VX houve correlação apenas entre os extratores M-3 e DTPA (Tabela 6) devido à sua

capacidade de quelatação do Zn que o extrai eficientemente de solos ricos em argila 2:1.

Considerando o conjunto de solos, verifica-se que o extrator M-1, considerado o extrator padrão dos laboratórios da Paraíba, não se correlacionou com os demais extratores avaliados, possivelmente devido a ausência de correlações do extrator M-1 com os demais extratores no solo VX. Tais resultados indicam que, independentemente da natureza do extrator, ácido ou quelante, a capacidade de extração dos quatro extratores avaliados, com exceção do VX, mostrou-se similar na quantificação do teor de Zn no solo (Tabela 6).

Nos trabalhos de correlação, o fato de um extrator recuperar teores maiores ou menores de um determinado nutriente não significa que ele é melhor ou pior, pois o que interessa é que essas variações na produção ou no conteúdo do nutriente sejam proporcionais aos teores extraídos pelo método de análise (ALVAREZ V., 1996). Assim, a seleção do extrator mais adequado deverá recair sobre aquele cujos teores extraídos se correlacionem significativamente com algum indicador da planta (SIMÕES NETO et al., 2015).

Ao avaliar as correlações com base no grau de evolução pedológica, verificou-se que com exceção do extrator M-3 no solo PV, os teores de Zn extraídos pelos quatro extratores se correlacionaram de forma positiva e altamente significativa ($p \leq 0,01$) com os teores e acúmulos de Zn na planta nos solos mais intemperizados. Nos solos menos intemperizados, entretanto, as correlações foram mais baixas e de menor significância ($p \leq 0,10$) nos solos RL e TC; no solo VX as correlações foram significativas apenas para os extratores M-3 e DTPA, sendo as correlações obtidas para o solo SX não significativas (Tabela 6). O alto teor inicial de Zn no solo ($2,20 \text{ mg dm}^{-3}$) que impediu resposta de acúmulo linear na planta de Zn e falta de correlação entre os teores estimados pelos extratores e os acumulados na planta.

Considerando-se todos os solos, observaram-se correlações moderadas e significativas apenas dos extratores HCl, M-3 e DTPA com a variável teor; com a variável conteúdo as correlações foram muito baixas ($r < 0,50$) e significativas ($p \leq 0,10$) apenas para os extratores M-3 e DTPA; os teores de Zn extraídos pelo extrator M-1 não se correlacionaram com o teor e o conteúdo de Zn na planta no conjunto dos oito solos (Tabela 6).

Tabela 6. Coeficientes de correlação linear entre os teores de Zn extraídos pelos extratores HCl, M-1, M-3 e DTPA, teor e conteúdo de Zn na planta

	Mehlich - 3	DTPA	HCl	Teor	Conteúdo
LA					
Mehlich – 1	0,90***	0,98***	0,97***	0,98***	0,91***
Mehlich – 3	-	0,90***	0,91***	0,93***	0,84***
DTPA		-	0,98***	0,97***	0,91***
HCl			-	0,97***	0,91***
Teor				-	0,96***
PV					
Mehlich – 1	0,65***	0,98***	0,99***	0,83***	0,75***
Mehlich – 3	-	0,56***	0,64***	0,49 ^o	0,21 ^{n.s.}
DTPA		-	0,98***	0,85***	0,73***
HCl			-	0,97***	0,74***
Teor				-	0,51 ^o
PVA					
Mehlich – 1	0,97***	0,97***	0,98***	0,96***	0,79***
Mehlich – 3	-	0,96***	0,98***	0,94***	0,81***
DTPA		-	0,98***	0,95***	0,71***
HCl			-	0,97***	0,99***
Teor				-	0,99***
RR					
Mehlich – 1	0,99***	0,99***	0,97***	0,82***	0,79***
Mehlich – 3	-	0,99***	0,96***	0,83***	0,81***
DTPA		-	0,95***	0,82***	0,82***
HCl			-	0,79***	0,77***
Teor				-	0,93***
RL					
Mehlich – 1	0,94***	0,99***	0,86***	0,94***	0,95***
Mehlich – 3	-	-	0,84***	0,85***	0,91***
DTPA		-	0,88***	0,92***	0,94***
HCl			-	0,75***	0,78***
Teor				-	0,93***
SX					
Mehlich - 1	0,99***	0,99***	0,99***	0,24 ^{n.s.}	0,56 ^{n.s.}
Mehlich - 3	-	0,99***	0,99***	0,27 ^{n.s.}	0,58 ^{n.s.}
DTPA		-	0,98***	0,28 ^{n.s.}	0,55 ^{n.s.}
HCl			-	0,25 ^{n.s.}	0,57 ^{n.s.}
Teor				-	0,12 ^{n.s.}
TC					
Mehlich - 1	0,94***	0,99***	0,99***	0,75***	0,49 ^o
Mehlich - 3	-	0,94***	0,95***	0,76***	0,55*
DTPA		-	0,98***	0,71***	0,47 ^o
HCl			-	0,72***	0,48 ^o
Teor				-	0,87***
VX					
Mehlich - 1	-0,10 ^{ns}	-0,28 ^{ns}	0,05 ^{ns}	-0,15 ^{ns.}	-0,25 ^{ns}
Mehlich - 3	-	0,96***	0,12 ^{ns}	0,64*	0,59*
DTPA		-	0,10 ^{ns}	0,72*	0,60*
HCl			-	-0,20 ^{ns}	-0,01 ^{ns}
Teor				-	0,34 ^{ns}
Todos os Solos					
Mehlich - 1	-0,05 ^{ns}	-0,01 ^{ns}	-0,07 ^{ns}	0,03 ^{ns}	-0,01 ^{ns}
Mehlich - 3	-	0,77***	0,60***	0,60***	0,18 ^o
DTPA		-	0,75***	0,72***	0,17 ^o
HCl			-	0,66***	-0,11 ^{ns}
Teor				-	0,07 ^{ns}

ns, ^o, *, **, *** não significativo e significativos a 10; 5; 1 e 0,1, respectivamente.

De forma geral, com exceção dos solos RL e SX, os coeficientes de correlação entre os teores de Zn extraídos pelos quatro extratores avaliados com as variáveis indicadoras da planta foram maiores quando se utilizou a variável teor (Tabela 6). Em geral, o teor do nutriente na planta é uma variável sujeita a superestimação (efeito de concentração ou “consumo de luxo”) ou subestimação (efeito de diluição), razão pela qual o conteúdo do nutriente é mais adequado para estabelecer correlações visando selecionar os métodos de extração (CANTARUTTI et al., 2007).

Analisando o desempenho dos extratores, dentro de cada solo, observou-se que houve, independentemente da variável indicadora da planta, melhor desempenho dos extratores ácidos (M-1 e HCl) nos solos LA, PV, PVA e RL, do extrator M-3 nos solos RR e TC e do extrator DTPA no solo VX; no solo SX as correlações foram baixas e não significativas (Tabela 6) devido à alta concentração inicial do Zn no solo. Segundo Galvão (1996) teores de Zn acima de 1,5 são considerados altos no solo e a probabilidade de resposta das plantas à sua aplicação é baixa ou nula.

Apesar disso e considerando-se como adequados os coeficientes de correlação superiores a 70% ($r > 0,70$) infere-se que a disponibilidade de Zn nos referidos solos, com exceção dos solos PV, SX e VX, pode ser avaliada por qualquer um dos extratores avaliados; para os solos PV e VX os extratores M-3 e DTPA são os mais indicados; para o solo SX, os quatro extratores se mostraram inadequados para avaliar o Zn disponível para o desenvolvimento de plantas de sorgo devido aos altos teores iniciais no solo (acima de $2,2 \text{ mg dm}^{-3}$).

4.1.2 Zn recuperado pelas plantas

Os teores e conteúdos de Zn na parte aérea das plantas de sorgo variaram conforme os solos e o grau de evolução pedológica dos mesmos. Com exceção dos conteúdos de Zn na planta para os solos RR e SX, nos demais solos houve incrementos lineares dos teores e conteúdos em função das doses de Zn aplicadas (Tabelas 7 e 8). Com exceção do solo SX, as equações de regressão ajustadas para teores e acúmulos de Zn na planta no grupo de solos mais intemperizados apresentaram maiores valores de R^2 em relação ao grupo de solos menos intemperizados (Tabela 8).

Tabela 7. Teores e conteúdos de Zn na parte aérea de plantas de sorgo em função das doses de Zn aplicadas

Solo	Dose mg dm ⁻³	Teor mg kg ⁻¹	Conteúdo µg vaso ⁻¹
LA	0	2,1	8,4
	1	3,1	16,4
	2	3,8	16,1
	4	6,7	26,3
	8	10,1	36,9
	Média	5,2	20,8
PVA	0	3,6	13,9
	1	4,1	25,4
	2	4,9	37,9
	4	5,9	44,6
	8	7,2	44,4
	Média	5,2	33,2
PV	0	3,2	18,7
	1	3,9	28,3
	2	5,1	34,7
	4	5,3	39,6
	8	7,7	47,5
	Média	5,1	33,8
RR	0	3,2	18,9
	1	3,7	27,3
	2	4,1	28,1
	4	4,9	36,9
	8	6,5	42,4
	Média	4,5	30,7
RL	0	4,2	26,9
	1	4,9	33,3
	2	4,9	36,0
	4	6,9	44,8
	8	11,0	60,4
	Média	6,4	40,3
SX	0	3,9	8,2
	1	5,6	34,9
	2	*	*
	4	4,6	27,8
	8	6,2	28,7
	Média	5,2	24,9
TC	0	2,3	5,4
	1	3,9	17,3
	2	4,6	21,1
	4	7,1	28,6
	8	5,7	12,1
	Média	4,7	16,9
VX	0	2,3	0,4
	1	5,2	0,7
	2	3,9	1,1
	4	6,5	1,5
	8	6,7	1,7
	Média	4,9	1,1

Tabela 8. Equações de regressão ajustadas para teores (mg kg^{-1}) e acúmulos (mg vaso^{-1}) de Zn na parte aérea de plantas de sorgo em função das doses de Zn aplicadas.

Solo	Equações	R ²
Teor		
LA	$y = 2,088 + 1,0268^{***}\text{Zn}$	0,99***
PVA	$y = 3,438 + 0,5368^{***}\text{Zn}$	0,97***
PV	$y = 3,908 + 0,4299^{***}\text{Zn}$	0,97***
RR	$y = 3,788^{***} + 0,8621^{***}\text{Zn}$	0,97***
RL	$y = 3,235 + 0,4119^{***}\text{Zn}$	0,99**
SX	$y = 4,437^{***} + 0,1946^{***}\text{Zn}$	0,46**
TC	$y = 3,535^{***} + 0,4022^{***}\text{Zn}$	0,50°
VX	$y = 3,488 + 0,4753^{\circ}\text{Zn}$	0,65°
Conteúdo		
LA	$y = 0,010 + 0,0037^{***}\text{Zn}$	0,99***
PVA	$y = 0,021 + 0,0040^{**}\text{Zn}$	0,98***
PV	$y = 0,021 + 0,0034^{*}\text{Zn}$	0,91**
RR	$y = 0,029 + 0,0070^{***}\text{Zn} - 0,0072^{**}\text{Zn}^{0,5}$	0,99***
RL	$y = 0,022 + 2,7276^{*}\text{Zn}$	0,89*
SX	$y = 0,0095 + 0,0073^{**}\text{Zn} - 0,0006^{*}\text{Zn}^2$	0,99***
TC	$y = 0,0010 + 0,00003375^{***}\text{Zn}$	0,51*
VX	$Y = 0,006261 + 0,0015^{***}\text{Zn}$	0,82**

A amplitude de teores e conteúdos de Zn nas plantas cultivadas nos solos mais intemperizados variaram entre 4,6 e 5,6 mg kg^{-1} e de 21,2 a 36 $\mu\text{g vaso}^{-1}$ de Zn, respectivamente, observando-se a seguinte ordem decrescente: PVA>LA>PV>RR para teor e PVA>PV>RR>LA para conteúdo. Para solos menos intemperizados a amplitude de teores e conteúdos variou de 4,6 a 6,9 mg kg^{-1} e de 1,1 a 42,3 $\mu\text{g vaso}^{-1}$ de Zn, respectivamente, registrando-se a seguinte ordem decrescente: RL>SX>VX>TC para teor e RL>SX>TC>VX para conteúdo (Tabela 7).

Analisando as declividades das equações para teor e conteúdo em função das doses de Zn aplicadas verifica-se maior absorção e acúmulo de Zn nos solos LA e RR e menor nos solos RL, SX e TC. Considerando a média dos solos mais e menos intemperizados observa-se incremento médio de 65,0% no teor e de 456,0% no conteúdo de Zn nas plantas cultivadas nos solos mais intemperizados em relação aos menos intemperizados.

Os solos LA e RR apresentaram os menores valores de pH, além dos menores teores de Zn (0,46 e 0,92 mg dm^{-3} pelo M-1, respectivamente) (Tabela 1), o que pode ter resultado em maior aquisição de Zn pelas plantas. Por outro lado, os maiores teores de Zn nos solos SX e RL (2,2 e 1,44 mg dm^{-3} pelo M-1, respectivamente) e a textura mais arenosa do solo RL podem justificar os menores

acúmulos de Zn nesses solos. Conforme Alloway (2008) e Broadley et al. (2012) o pH do solo é o atributo do solo que mais influencia a disponibilidade de Zn às plantas; adicionalmente, Alvarez V. et al. (2000) citam a importância da capacidade tampão do solo na disponibilidade de Zn, a qual é fortemente influenciada pela textura do solo.

4.1.3 Repostas das plantas de sorgo à aplicação de Zn

A produção de matéria seca da raiz, parte aérea e total das plantas de sorgo variou com as doses de Zn aplicadas e com os solos. Observaram-se maiores valores de matéria seca da raiz (MSR) e total (MST) no solo RL e da matéria seca da parte aérea (MSPA) no solo RR; os menores valores dessas variáveis foram observados no solo VX, seguido pelo solo LA para MSR e pelo solo TC para as variáveis MSPA e MST (Tabela 9).

Considerando o grau de evolução pedológica observam-se, em média, maiores valores de MSR para solos menos intemperizados e maiores valores de MSPA e MST para os mais intemperizados. Assim, a relação entre MSPA/MSR variou entre 2,6 e 5,4 para solos menos e mais intemperizados, respectivamente (Tabela 9).

Considerando que os solos foram cultivados sem a correção química da acidez, é provável que a presença de Al^{3+} , assim como os maiores valores de acidez potencial e os menores teores de Ca^{2+} no complexo sortivo, possam ter contribuído para o menor desenvolvimento radicular das plantas nos solos mais intemperizados (RIBEIRO et al., 2013).

Apesar da maior fertilidade natural em relação aos solos mais intemperizados é provável que o fornecimento de nutrientes via adubação de vasos tenha promovido algum desbalanço nutricional nas plantas cultivadas nos solos menos intemperizados, resultando, assim, em menores valores de MSPA e MST; ademais, deve-se considerar possíveis efeitos negativos associados à presença de minerais de argila 2:1 e/ou, de sais solúveis sobre as propriedades físicas e o potencial osmótico dos solos menos intemperizados.

Tabela 9. Matéria seca de raiz (MSRZ), da parte aérea (MSPA) e total (MST) de plantas de sorgo em função das doses de Zn aplicadas

Solo	Dose	MSR	MSPA	MST
	mg dm ⁻³	-----mg vaso ⁻¹ -----		
LA	0	1,05	4,09	5,14
	1	1,24	5,24	6,48
	2	0,72	4,19	4,91
	4	0,75	3,92	4,67
	8	0,66	3,64	4,30
	Média	0,88	4,22	5,10
PVA	0	0,49	3,85	4,34
	1	1,17	5,72	6,89
	2	1,25	7,61	8,86
	4	1,34	7,62	8,96
	8	0,96	6,18	7,14
	Média	1,04	6,20	7,24
PV	0	1,04	5,85	6,89
	1	1,45	7,23	8,68
	2	1,33	6,89	8,22
	4	1,35	7,49	8,84
	8	1,31	6,12	7,43
	Média	1,30	6,72	8,02
RR	0	1,00	5,96	6,96
	1	1,38	7,45	8,83
	2	1,18	6,87	8,05
	4	1,50	7,63	9,13
	8	1,07	6,49	7,56
	Média	1,23	6,88	8,11
RL	0	1,08	6,33	7,41
	1	3,69	6,83	10,52
	2	2,98	7,36	10,34
	4	1,77	6,54	8,31
	8	1,87	5,52	7,39
	Média	2,28	6,52	8,80
SX	0	2,00	0,48	2,48
	1	1,44	6,24	7,68
	2	*	*	*
	4	2,48	6,08	8,56
	8	1,35	4,65	6,00
	Média	1,82	4,36	6,18
TC	0	0,75	2,29	3,04
	1	2,24	4,37	6,61
	2	1,71	4,66	6,37
	4	1,21	4,01	5,22
	8	0,87	2,12	2,99
	Média	1,36	3,49	4,85
VX	0	0,05	0,18	0,23
	1	0,10	0,13	0,23
	2	0,09	0,23	0,32
	4	0,11	0,23	0,34
	8	0,13	0,25	0,38
	Média	0,10	0,21	0,31

Com relação a MSPA observou-se variação de 4,22 a 6,88 g/vaso nos solos mais intemperizados e de 0,21 a 6,52 g/vaso nos solos menos intemperizados (Tabela 9). Com base nesses valores foram ajustadas equações de regressão relacionando os valores de MSPA como variável dependente das doses de Zn aplicadas, com as quais se calcularam as produções e doses de máxima eficiência econômica (MEE) (Tabela 10).

Observou-se para todos os solos estudados efeito quadrático das doses, indicando respostas à adição de Zn e que as doses foram suficientes para atingir a produção máxima. Os modelos de regressão ajustados para os solos PV, RR, PVA e TC apresentaram maior capacidade preditiva ($R^2 > 0,70$) em relação aos modelos ajustados para os solos RL, SX e, principalmente, para os solos LA e VX, cujos valores de R^2 foram inferiores a 0,50.

O efeito positivo das doses de Zn sobre a produção de MSPA se deve a atuação do Zn em diversos processos metabólicos da planta, incluindo a ativação enzimática da triptofano-desidrogenase e a síntese e conservação de auxinas, hormônio envolvido no crescimento (HENDRICKSEN et al., 1992).

A dose recomendável de Zn para obtenção de 90% da produção máxima variou de 1,10 a 2,60 mg dm⁻³, registrando-se as menores doses nos solos PVA e RL e maiores doses nos solos PV, RR e SX. Ao considerar o grau de evolução pedogenética dos solos verificou-se que a dose recomendável de Zn para solos mais intemperizados foi de 2,13 mg dm⁻³ contra 1,80 mg dm⁻³ dos solos menos intemperizados (Tabela 10).

Tabela 10. Equações de regressão ajustadas entre produção de matéria seca (mg vaso⁻¹) e doses de Zn aplicadas em cada solo, 90% da produção máxima e dose recomendável

Solo	Equação	R ²	90% $\hat{Y}_{max}$ mg dm ⁻³	DR mg dm ⁻³
LA	$\hat{y} = 4,39 + 0,173^{**}Zn - 0,0338^{**}Zn^2$	0,45	4,15	2,32
PVA	$\hat{y} = 6,08 + 0,711^{**}Zn - 0,0887^{**}Zn^2$	0,80	6,76	1,10
PV	$\hat{y} = 4,12 + 1,770^{**}Zn - 0,1906^{**}Zn^2$	0,91	7,41	2,60
RR	$\hat{y} = 6,52 + 0,310^{**}Zn - 0,0556^{**}Zn^2$	0,81	6,26	2,51
RL	$\hat{y} = 6,23 + 0,664^{**}Zn - 0,0793^{**}Zn^2$	0,67	6,86	1,10
SX	$\hat{y} = 3,17 + 1,638^{**}Zn - 0,1842^{**}Zn^2$	0,61	6,13	2,50
TC	$\hat{y} = 2,87 + 0,968^{**}Zn - 0,1345^{**}Zn^2$	0,78	4,15	1,70
VX	$\hat{y} = 0,19 + 0,028^{**}Zn - 0,0028^{**}Zn^2$	0,39	0,24	1,90

4.1.4 Níveis críticos de Zn no solo

Observou-se ampla variação, de 0,71 a 8,38 mg dm⁻³, dos níveis críticos de Zn entre solos e extratores. A variação dos níveis críticos determinados pelos extratores apresentou a seguinte ordem: M-3 > HCl > M-1 > DTPA para todos os solos; M-3 > HCl > M-1 > DTPA para solos mais intemperizados e M-3 > DTPA > M-1 > HCl para solos menos intemperizados (Tabela 11).

Tabela 11. Níveis críticos de Zn (mg dm⁻³) estimados para os extratores HCl, Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA nos oito solos avaliados

Solo	HCl	M-1	M-3	DTPA
	-----mg dm ⁻³ -----			
LA	3,58	2,48	4,89	2,54
PVA	3,62	2,37	4,66	1,97
PV	5,62	3,27	5,89	4,04
RR	3,94	4,99	7,21	4,07
Mais Intemp.	4,19	3,28	5,66	3,15
RL	2,96	2,97	4,82	2,54
SX	4,65	4,23	6,69	4,04
TC	2,35	2,74	4,93	1,87
VX	0,71	1,18	8,38	3,15
Menos Intemp.	2,67	2,78	6,20	2,90
Todos Solos	3,43	3,03	5,93	3,03

Por outro lado, a variação dos níveis críticos dos solos dentro de cada extrator revelou maiores valores de NC com os extratores M-1 e DTPA no solo RR; quando se adotou os extratores HCl e M-3 verificaram-se maiores valores de NC nos solos PV e VX, respectivamente.

Tais resultados decorrem das diferenças nos valores dos interceptos e das declividades das equações de regressão entre Zn adicionado e Zn recuperado pelos extratores, pois pelo critério adotado para o estabelecimento dos NC os valores de DMEE não variam entre os extratores (ALVAREZ V., 1996).

Os NC de Zn estimados pelo extrator M-1 neste trabalho suplantam aqueles estabelecidos para solos dos estados do Paraná e Minas Gerais (1,5 mg/dm³), e da região dos Cerrados (1,6 mg/dm³); para o extrator HCl, os NC são maiores do que os valores estabelecidos para solos dos Estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul (0,5 mg/dm³); em relação ao extrator DTPA os NC estimados são maiores do

que aqueles estabelecidos para solos de São Paulo (1,2 mg/dm³) e Paraná (1,5 mg/dm³).

Por outro lado, com exceção do extrator M-3, os níveis críticos estimados para os extratores M-1 e DTPA neste trabalho se enquadram na faixa de níveis críticos (M-1: 0,90 a 5,20; M-3 0,68 a 4,30 e DTPA: 0,50 a 3,80 mg dm⁻³) reportada por Menezes et al. (2010) para solos de Minas Gerais apresentando diferentes características químicas, físicas e mineralógicas.

Numa avaliação de extratores e fitodisponibilidade de Zn para a cultura do milho, Gonçalves et al. (2006) consideraram os teores de 4,0 mg dm⁻³ de Zn obtido pelo Mehlich-1 e 2,87 mg dm⁻³ de Zn pelo método DTPA como adequados ao desenvolvimento da cultura. Muner et al. (2011) citam que os níveis críticos de Zn pelo extrator Mehlich-1 variaram de 0,91 a 2,13 mg dm⁻³. Cabalceta et al. (2006) obtiveram níveis críticos para Zn variando entre 1,5 e 2,5 mg dm⁻³ pelo método M-3 em solos costarriquenhos.

As correlações entre os níveis críticos de Zn no solo com algumas características relacionadas à capacidade tampão do solo mostram influência diferenciada das mesmas sobre os NC de cada extrator: para o extrator HCl 0,1 mol L⁻¹ houve correlação negativa com a CTC ($r = -0,70^\circ$); para o extrator M-1 houve correlação negativa com a acidez potencial ($r = -0,71^\circ$) e positiva com a CTC ($r = 0,91^{***}$); para o extrator M-3 houve correlação negativa com o pH do solo ($r = -0,84^*$) e positiva com a acidez potencial ($r = 0,77^*$); para o extrator DTPA houve correlação negativa com o teor de matéria orgânica ($r = -0,73^\circ$) (Tabela 12).

Tabela 12. Coeficientes de correlação linear entre níveis críticos de Zn definidos pelos extratores HCl, Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA, com algumas características dos solos estudados

Característica	HCl	M-1	M-3	DTPA
pH	0,24 ^{ns}	0,53 ^{ns}	-0,84 [*]	0,31 ^{ns}
Argila	0,11 ^{ns}	0,40 ^{ns}	-0,40 ^{ns}	0,49 ^{ns}
MOS	-0,49 ^{ns}	-0,15 ^{ns}	-0,49 ^{ns}	-0,73 [°]
Al ³⁺	-0,16 ^{ns}	-0,02 ^{ns}	-0,02 ^{ns}	-0,27 ^{ns}
H + Al	0,26 ^{ns}	-0,71 [°]	0,77 [*]	-0,35 ^{ns}
CTC	-0,70 [°]	0,91 ^{***}	-0,54 ^{ns}	0,12 ^{ns}

A obtenção de correlação negativa e significativa dos NC de Zn estabelecidos pelo extrator M-3 com os valores de pH do solo sugere que essa característica deve ser considerada na estimativa dos valores de NC de Zn no solo. A concentração de Zn na solução do solo é bastante sensível as variações de pH, devido a diminuição das formas livres de Zn^{2+} pela formação de compostos de Zn com OH^- (ABREU et al., 2007).

Os valores de NC estimados pelos quatro extratores não se correlacionaram com os teores de argila (Tabela 12), indicando que o teor de argila isoladamente não influenciou a retenção e a disponibilidade de Zn nos referidos solos. Em geral, maiores teores de argila se refletem em maior superfície de adsorção dos solos, o que aumenta o fator capacidade de Zn e resulta em menores níveis críticos (KATYAL; SHARMA, 1991).

Os teores de matéria orgânica se correlacionaram negativamente com os NC de Zn obtidos pelos quatro extratores; contudo, o coeficiente de correlação foi significativo apenas para o extrator DTPA (Tabela 12). Tais resultados demonstram que a matéria orgânica tem alta afinidade em complexar o Zn do solo, conforme também reportado nos trabalhos de Nascimento et al. (2002) e Sobral et al. (2003).

A exemplo do constatado para o teor de argila, as correlações entre NC com a acidez trocável foram de baixa magnitude e não significativas; por outro lado, os NC estabelecidos pelos extratores M-1 e M-3 se correlacionaram de forma negativa e positiva, respectivamente, com os valores de acidez potencial (Tabela 12).

Apesar de serem extratores de natureza ácida as correlações dos NC estabelecidos pelos extratores HCl e M-1 com a CTC foram bastante diferentes, pois ao contrário do primeiro houve para o extrator M-1 elevação dos NC com o aumento da CTC do solo (Tabela 12). Todavia, a maior acidez da solução de HCl (pH 1,0) que a do M-3 (pH 2,5) provoca maior dissolução do Zn dos coloides inorgânicos, quantificando mais Zn que os demais extratores.

Menezes et al. (2010) descrevem que o método M-1, formado por dois ácidos fortes diluídos e possuindo pH próximo à 1,2, extrai por dissolução ácida, possuindo maior capacidade de solubilização de formas precipitadas de Zn em comparação ao M-3, menos ácido (pH 2,5) e com complexação e troca com íons NH_4^+ , como principais mecanismos de ação (TRAN; SIMARD, 1993).

Segundo Galvão (1995), extratores ácidos, como Mehlich-1, possuem maior capacidade extratora de Zn do solo, podendo superestimar a disponibilidade às plantas. Por outro lado, extratores complexantes, como o DTPA, possuem menor capacidade extratora de Zn do solo, indicando maior eficiência do primeiro em solos mais ácidos e do segundo em solos mais alcalinos. Além disso, as soluções concentradas de ácidos fortes têm sido evitadas devido a capacidade de extrair metais não-lábeis da fase sólida do solo (GALRÃO et al., 1996).

4.2 Cobre

4.2.1. Teores de Cu recuperados pelos extratores

Os teores de Cu recuperados pelos quatro extratores avaliados aumentaram linearmente com o incremento das doses de Cu aplicadas. Com exceção dos solos TC (M-1) e VX (DTPA), o extrator M-3 apresentou maior capacidade de extração de Cu em todos os solos. Por outro lado, o extrator DTPA apresentou menor capacidade de extração nos solos LVA, PVA, PV e TC, o extrator HCl nos solos RL e VX e o extrator M-1 nos solos RR e SX (Tabelas 13 e 14).

As diferenças encontradas nos teores de Cu recuperados pelos extratores se devem as diferenças na composição química e mecanismos de ação dos extratores, bem como nas frações de Cu predominantes em cada solo. Apesar da menor acidez em relação ao extrator M-1, a maior capacidade de extração do extrator M-3 se deve aos seus múltiplos mecanismos de extração, os quais compreendem dissolução ácida, complexação com EDTA e troca iônica com o íon NH_4^+ (ABREU et al., 2004; SOBRAL et al., 2013).

Avaliando a disponibilidade de Cu extraível em solos de Tabuleiros Costeiros do Nordeste brasileiro, Sobral et al. (2013) também reportaram maior capacidade de extração do extrator M-3 em relação aos extratores M-1 e DTPA, corroborando, assim, com os resultados obtidos no presente trabalho. Nascimento et al. (2006) também reportaram maior capacidade de extração de Cu pelos extratores ácidos M-3 e M-1 em relação aos extratores DTPA e EDTA em solos de referência de Pernambuco.

Tabela 13. Teores de Cu disponível pelos extratores HCl, Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA em função das doses de Cu aplicadas

Solo	Dose	HCl	M-1	M-3	DTPA
-----mg dm ⁻³ -----					
LVA	0	0,17	0,09	0,68	0,07
	1	0,58	0,49	0,70	0,05
	2	1,34	0,83	1,44	0,17
	4	2,52	2,43	2,73	0,42
	6	3,64	3,69	3,96	0,67
	Média	1,65	1,50	1,90	0,28
PVA	0	2,34	1,77	2,49	1,12
	1	2,71	2,34	3,03	1,28
	2	3,43	1,74	3,82	1,80
	4	5,05	2,83	5,89	2,71
	6	5,11	3,83	5,72	3,42
	Média	3,73	2,50	4,19	2,07
PV	0	2,22	0,74	2,50	0,66
	1	2,66	0,98	2,81	0,85
	2	3,41	1,53	4,13	1,14
	4	4,02	2,07	5,68	1,47
	6	6,01	4,62	7,43	2,39
	Média	3,66	1,98	4,51	1,30
RR	0	0,04	0,01	0,10	0,37
	1	0,12	0,25	0,33	0,49
	2	0,19	0,32	0,80	0,85
	4	0,84	1,09	1,93	1,33
	6	2,06	1,90	3,36	2,64
	Média	0,65	0,71	1,30	1,13
RL	0	0,41	0,01	0,51	0,28
	1	0,11	0,03	1,13	0,67
	2	0,47	0,93	1,44	0,90
	4	1,47	1,54	3,14	2,10
	6	2,60	2,49	4,56	2,70
	Média	1,01	1,00	2,16	1,33
SX	0	0,59	0,56	1,67	1,15
	1	0,95	0,75	2,33	1,36
	2	0,96	1,02	1,92	1,82
	4	1,96	1,68	3,02	2,88
	6	2,82	2,44	3,96	4,16
	Média	1,46	1,29	2,58	2,28
TC	0	0,01	0,23	0,65	0,12
	1	0,47	0,52	0,32	0,22
	2	0,47	0,83	0,19	0,34
	4	1,57	1,90	0,55	0,63
	6	3,55	3,00	2,13	1,34
	Média	1,21	1,29	0,77	0,53
VX	0	*	0,19	0,29	1,07
	1	*	0,30	1,13	1,34
	2	*	0,47	1,19	1,55
	4	*	0,62	3,33	2,45
	6	0,18	0,90	4,04	4,19
	Média	0,18	0,49	2,00	2,12

Tabela 14. Equações de regressão ajustadas para os teores de Cu (mg/dm³) recuperados pelos extratores HCl, Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA como variável dependente das doses de Cu aplicadas

Solo	Equação	R ²
HCl		
LA	$\hat{y} = 0,064 + 0,6363^{***}\text{Cu}$	0,99***
PVA	$\hat{y} = 2,074 + 0,6381^{***}\text{Cu}$	0,99***
PV	$\hat{y} = 2,321 + 0,5929^{**}\text{Cu}$	0,98***
RR	$\hat{y} = -0,075 + 0,4039^{*}\text{Cu}$	0,91*
Mais Intemp.	$\hat{y} = 1,096 + 0,5678^{***}\text{Cu}$	0,48***
RL	$\hat{y} = -0,192 + 0,3463^{*}\text{Cu}$	0,92*
SX	$\hat{y} = 0,358 + 0,4096^{***}\text{Cu}$	0,98***
TC	$\hat{y} = -0,253 + 0,5412^{**}\text{Cu}$	0,95**
VX	$\hat{y} = y = 0,77$	-
Menos Intemp.	$\hat{y} = -0,019 + 0,3297^{***}\text{Cu}$	0,52***
Todos	$\hat{y} = 0,538 + 0,4488^{***}\text{Cu}$	0,33***
Mehlich-1		
LA	$\hat{y} = -0,142 + 0,6612^{***}\text{Cu}$	0,99***
PVA	$\hat{y} = 0,376 + 0,6448^{**}\text{Cu}$	0,96**
PV	$\hat{y} = 1,566 + 0,3732^{*}\text{Cu}$	0,79*
RR	$\hat{y} = -0,096 + 0,4182^{**}\text{Cu}$	0,97***
Mais Intemp.	$\hat{y} = 0,426 + 0,5244^{***}\text{Cu}$	0,73***
RL	$\hat{y} = -0,060 + 0,3017^{**}\text{Cu}$	0,96*
SX	$\hat{y} = 0,379 + 0,3454^{***}\text{Cu}$	0,99***
TC	$\hat{y} = 0,050 + 0,4602^{***}\text{Cu}$	0,99***
VX	$\hat{y} = 0,211 + 0,1063^{***}\text{Cu}$	0,99***
Menos Intemp.	$\hat{y} = 0,145 + 0,3034^{***}\text{Cu}$	0,68***
Todos	$\hat{y} = 0,285 + 0,4139^{***}\text{Cu}$	0,58***
Mehlich-3		
LA	$\hat{y} = 0,356 + 0,5872^{***}\text{Cu}$	0,99***
PVA	$\hat{y} = 2,337 + 0,7905^{***}\text{Cu}$	0,99***
PV	$\hat{y} = 2,515 + 0,7129^{***}\text{Cu}$	0,99***
RR	$\hat{y} = 0,485 + 0,6531^{***}\text{Cu}$	0,99***
Mais Intemp.	$\hat{y} = 1,423 + 0,6859^{***}\text{Cu}$	0,60***
RL	$\hat{y} = -0,108 + 0,5751^{***}\text{Cu}$	0,98***
SX	$\hat{y} = 1,524 + 0,3822^{**}\text{Cu}$	0,96**
TC	$\hat{y} = y = 0,77$	-
VX	$\hat{y} = 0,250 + 0,6729^{***}\text{Cu}$	0,99***
Menos Intemp.	$\hat{y} = 0,466 + 0,4647^{***}\text{Cu}$	0,62***
Todos	$\hat{y} = 0,945 + 0,5753^{***}\text{Cu}$	0,48***
DTPA		
LA	$\hat{y} = -0,027 + 0,1155^{**}\text{Cu}$	0,96**
PVA	$\hat{y} = 0,553 + 0,2860^{**}\text{Cu}$	0,97**
PV	$\hat{y} = 1,000 + 0,4064^{***}\text{Cu}$	0,99***
RR	$\hat{y} = 0,271 + 0,4065^{***}\text{Cu}$	0,98***
Mais Intemp.	$\hat{y} = 0,449 + 0,3036^{***}\text{Cu}$	0,47***
RL	$\hat{y} = 0,141 + 0,3886^{**}\text{Cu}$	0,97**
SX	$\hat{y} = 0,918 + 0,5184^{***}\text{Cu}$	0,99***
TC	$\hat{y} = 0,0317 + 0,18347^{**}\text{Cu}$	0,97**
VX	$\hat{y} = 0,852 + 0,4641^{**}\text{Cu}$	0,96**
Menos Intemp.	$\hat{y} = 0,486 + 0,3887^{***}\text{Cu}$	0,54***
Todos	$\hat{y} = 0,467 + 0,3461^{***}\text{Cu}$	0,50***

ns, °, *, **, *** não significativo e significativos a 10; 5; 1 e 0,1, respectivamente.

A taxa de recuperação de Cu também variou entre solos e com o grau de evolução pedogenética dos mesmos. A sequência para solos mais intemperizados foi: M-3 (0,68) > HCl (0,57) > M-1 (0,52) > DTPA (0,30), enquanto que para solos menos intemperizados observou-se a seguinte sequência: M-3 (0,46) > DTPA (0,39) > HCl (0,33) > M-1 (0,30)]. Assim, a taxa de recuperação de Cu, considerando todos os solos, obedeceu a seguinte ordem decrescente: [M-3 (0,57) > HCl (0,44) > M-1 (0,41) > DTPA (0,34)] (Tabela 14).

Considerando a média das declividades de todos os solos, observa-se que a recuperação de Cu pelo extrator M-3 foi 27,0; 39,0 e 63,0 % maior em relação aos extratores HCl, M-1 e DTPA, respectivamente. Todavia, nos solos mais intemperizados houve diminuição das diferenças percentuais para os extratores HCl e M-1 e aumento para o extrator DTPA, ocorrendo o inverso nos solos menos intemperizados (Tabela 14).

A variação das taxas de recuperação entre os extratores pode ser explicada pelas diferenças nos mecanismos de atuação dos extratores e das características químicas, físicas e mineralógicas dos solos (Tabela 2).

As maiores taxas de recuperação de Cu pelo extrator M-3 em solos mais e menos intemperizados e no conjunto de solos resulta da presença de EDTA, o qual em meio ácido favorece maior extração de Cu, possivelmente por mantê-lo quelatado em solução à medida que se procede a extração por troca/dissolução ácida/complexação (NASCIMENTO et al., 2006).

Maiores taxas de recuperação de Cu pela solução mista com quelante M-3 em relação aos extratores ácidos (HCl e M-1) e ao extrator DTPA foram também reportados por Sobral et al. (2003). Contudo, nos trabalhos de Pereira et al. (2001) em solos do Rio de Janeiro e de Santos Neto (2003) com solos dos Estados de Minas Gerais e Bahia, o extrator M-3 recuperou menor quantidade de Cu em relação aos extratores ácidos e ao DTPA.

As menores taxas de recuperação de Cu pelo extrator M-1 nos solos menos intemperizados estão associados aos maiores teores de argila (Tabela 2), o que resulta em maior desgaste dos extratores ácidos, sobretudo o M-1 (NASCIMENTO et al., 2006). Por outro lado, o DTPA apresentou a menor capacidade de recuperação de Cu nos solos mais intemperizados, o que se deve provavelmente a incapacidade desse extrator, por apresenta reação alcalina (pH = 7,3), extrair formas de Cu solubilizadas pelos extratores de reação ácida (CANCELA et al., 2001).

Em geral, o extrator DTPA atua como agente quelante deslocando o Cu dos sítios de troca mediante a formação de complexos solúveis que reduzem a atividade dos íons em solução, os quais são dessorvidos dos sítios de troca ou dissolvidos de fases sólidas para manter a atividade em solução. O DTPA mantém, ainda, durante a extração o seu pH mais próximo ao pH do solo, evitando a solubilização de compostos de Cu não disponíveis no momento (NORVELL, 1991; SANTOS NETO, 2003). Observaram-se poucas correlações significativas entre as declividades de Cu recuperado em função do adicionado com as características relacionadas ao fator capacidade do solo. O extrator M-1 apresentou o maior número de correlações significativas, seguido pelo extrator HCl e DTPA; por outro lado, todas as correlações obtidas para o extrator M-3 foram não significativas (Tabela 15).

Tabela 15. Coeficientes de correlação linear entre as declividades das equações de Cu adicionado e recuperado pelos extratores HCl, Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA, com algumas características que refletem o fator capacidade do solo

Característica	HCl	M-1	M-3	DTPA
pH	-0,06 ^{ns}	-0,67°	0,11 ^{ns}	0,67°
Argila	0,70°	0,34 ^{ns}	0,41 ^{ns}	-0,28 ^{ns}
C orgânico	-0,20 ^{ns}	-0,38 ^{ns}	0,21 ^{ns}	0,22 ^{ns}
Al ³⁺	0,15 ^{ns}	0,49 ^{ns}	-0,17 ^{ns}	-0,59 ^{ns}
H + Al	0,12 ^{ns}	0,71*	0,14 ^{ns}	-0,55 ^{ns}
CTC	-0,73°	0,77*	0,10 ^{ns}	0,44 ^{ns}

^{ns}, ° e * não significativo e significativo a 10 e 5%, respectivamente.

O maior número de correlações significativas entre as declividades das equações de Cu recuperado em função do adicionado para o extrator M-1 demonstra maior sensibilidade desse extrator à capacidade tampão de Cu nos solos, tendo em vista que a eficiência desse extrator é dependente da atividade de H⁺ no solo (SOBRAL et al., 2013). Avaliando taxas de recuperação de Cu pelos extratores M-1, M-3 e DTPA em solos de Minas Gerais e Bahia, Santos Neto (2003) constatou que o extrator M-3 foi mais sensível à capacidade tampão de Cu dos solos do que os extratores M-1 e DTPA, discordando, assim, dos resultados obtidos neste trabalho.

Com base nos sinais dos coeficientes de correlação obtidos verifica-se que o aumento do pH do solo diminuiu a taxa de recuperação de Cu pelo extrator M-1, mas aumentou a taxa de recuperação pelo extrator DTPA (Tabela 5). A diminuição da taxa de recuperação de Cu pelo extrator M-1 com o aumento do pH do solo está

provavelmente associado ao maior desgaste desse extrator em condições de reação neutra à alcalina; por outro lado, o aumento da taxa de recuperação de Cu pelo extrator DTPA reforça a ideia da melhor adequação desse extrator em condições alcalinas. Santos Neto (2003), entretanto, observou que o extrator DTPA foi sensível a elevação do pH.

Com exceção do extrator DTPA, as taxas de recuperação de Cu pelos demais extratores se correlacionaram de forma positiva com o teor de argila; todavia, apenas o coeficiente de correlação para o extrator HCl foi significativo (Tabela 15). Isso indica que o extrator DTPA tem sua eficiência diminuída com o aumento do teor de argila, fato que não ocorreu para os demais extratores, possivelmente devido a qualidade da argila, pois a mesma é juntamente com a matéria orgânica do solo os principais componentes responsáveis pela adsorção e complexação do Cu (SOBRAL et al., 2013).

Embora os coeficientes de correlação tenham sido baixos e não significativos, observou-se diminuição das taxas de recuperação de Cu pelos extratores HCl e M-1 com a elevação dos teores de matéria orgânica do solo; para os extratores M-3 e DTPA, entretanto, observou-se comportamento contrário (Tabela 15). Nascimento et al. (2006) constataram que os extratores M-3 e DTPA foram mais eficientes do que o extrator M-1 na avaliação do Cu associado à matéria orgânica de solos de referência de Pernambuco.

Tabela 16. Coeficientes de correlação linear entre os teores de Cu extraídos pelos extratores HCl, M-1, M-3 e DTPA, teor e conteúdo de Cu na planta

	Mehlich - 3	DTPA	HCl	Teor	Conteúdo
LA					
Mehlich - 1	0,99***	0,99***	0,99***	0,62***	0,56*
Mehlich - 3	-	0,99***	0,98***	0,64***	0,53*
DTPA		-	0,99***	0,65***	0,55*
HCl			-	0,74***	0,63*
Teor				-	0,95***
PVA					
Mehlich - 1	0,94***	0,95***	0,98***	0,11 ^{ns}	0,13 ^{ns}
Mehlich - 3	-	0,94***	0,93***	0,15 ^{ns}	0,16 ^{ns}
DTPA		-	0,98***	0,14 ^{ns}	0,15 ^{ns}
HCl			-	0,14 ^{ns}	0,15 ^{ns}
Teor				-	0,99***
PV					
Mehlich - 1	0,88***	0,87***	0,87***	-0,12 ^{ns}	-0,13 ^{ns}
Mehlich - 3	-	0,99***	0,99***	0,05 ^{ns}	0,02 ^{ns}
DTPA		-	0,99***	0,07 ^{ns}	0,05 ^{ns}
HCl			-	0,06 ^{ns}	0,04 ^{ns}
Teor				-	0,99***
RR					
Mehlich - 1	0,98***	0,93***	0,96***	0,61***	0,42 ^{ns}
Mehlich - 3	-	0,96***	0,97***	0,68***	0,48 ^o
DTPA		-	0,95***	0,77***	0,54*
HCl			-	0,65***	0,44 ^o
Teor				-	-
RL					
Mehlich - 1	0,97***	0,96***	0,98***	0,72***	0,78***
Mehlich - 3	-	0,99***	0,97***	0,76***	0,83***
DTPA		-	0,97***	0,72***	0,80***
HCl			-	0,68***	0,75***
Teor				-	0,97***
SX					
Mehlich - 1	0,96***	0,99***	0,99***	0,13 ^{ns}	-0,21 ^{ns}
Mehlich - 3	-	0,96***	0,96***	0,03 ^{ns}	-0,18 ^{ns}
DTPA		-	0,98***	0,13 ^{ns}	-0,19 ^{ns}
HCl			-	0,06 ^{ns}	-0,23 ^{ns}
Teor				-	-0,02 ^{ns}
TC					
Mehlich - 1	0,81***	0,99***	0,99***	0,85***	0,84***
Mehlich - 3	-	0,85***	0,85***	0,59*	0,59*
DTPA		-	0,99***	0,83***	0,86***
HCl			-	0,84***	0,83***
Teor				-	0,89***
VX					
Mehlich - 1	0,97***	0,98***	0,98***	0,04 ^{ns}	-0,10 ^{ns}
Mehlich - 3	-	0,97***	0,96***	0,07 ^{ns}	-0,05 ^{ns}
DTPA		-	0,98***	0,03 ^{ns}	-0,05 ^{ns}
HCl			-	0,01 ^{ns}	-0,09 ^{ns}
Teor				-	0,67***
Todos os Solos					
Mehlich - 1	0,80***	0,47***	0,91***	0,95***	0,28***
Mehlich - 3	-	0,66***	0,85***	0,03 ^{ns}	0,16 ^o
DTPA		-	0,39***	0,30***	0,31***
HCl			-	-0,13 ^{ns}	-0,14 ^{ns}
Teor				-	0,40***

ns, °, *, **, *** não significativo e significativos a 10; 5; 1 e 0,1, respectivamente.

A taxa de recuperação de Cu pelo extrator HCl diminuiu com o aumento da CTC do solo, ocorrendo o inverso para o M-1 (Tabela 15). Apesar de mecanismos de ação semelhantes, especula-se que as diferenças se devam ao fato de as soluções diluídas de ácidos fortes, a exemplo do M-1, removerem íons em solução do solo, metais dos sítios de troca e parte daqueles adsorvidos ou complexados (ABREU et al., 2007).

Apesar da maior dissolução do HCl 01 mol/L, esse reagente não impede a readsorção trocável dos cátions de Cu^{2+} das cargas negativas da CTC. Já o Mehlich-1 tem também SO_4^- , que pode reagir com o nutriente formando espécies iônicas neutras ou com cargas negativas e hidratadas (CuSO_4° ou CuOHSO_4^-) e evitar a readsorção nos colóides do solo. Apesar das diferenças nos teores de Cu extraídos e nas taxas de recuperação, observa-se que ao avaliar cada solo individualmente os quatro extratores estão altamente correlacionados entre si. No entanto, ao considerar os solos conjuntamente as correlações do extrator DTPA com os demais extratores, foram de baixa magnitude ($r < 0,70$) (Tabela 16).

Considerando o conjunto de solos, verifica-se que o extrator M-1, considerado o extrator padrão dos laboratórios do Estado da Paraíba, se correlacionou de forma positiva e significativa com os demais extratores, embora a correlação com o extrator DTPA foi de baixa magnitude ($r < 0,70$). Isso indica que o desempenho dos quatro extratores avaliados mostrou-se similar na quantificação do teor de Cu no solo.

Contudo, nos trabalhos de correlação o fato de um extrator recuperar teores maiores ou menores de um determinado nutriente não significa que ele é melhor ou pior, pois o que interessa é que essas variações na produção ou no conteúdo do nutriente sejam proporcionais aos teores extraídos pelo método de análise (ALVAREZ V., 1996). Assim, a seleção do extrator mais adequado deverá recair sobre aquele cujos teores extraídos se correlacionem significativamente com algum indicador da planta (ALVAREZ V., 1996; SIMÕES NETO et al., 2015).

Ao avaliar as correlações com base no grau de evolução pedogenética, verificou-se, para os solos mais intemperizados, que os teores de Cu extraídos pelos quatro extratores se correlacionaram de forma positiva e significativa ($p \leq 0,05$) com os teores e acúmulos de Cu na planta nos solos LA e RR, exceto para o extrator M-1. Nos solos menos intemperizados, foram registradas correlações positivas e significativas ($p \leq 0,05$) com os teores e acúmulos de Cu na planta apenas nos solos RL e TC (Tabela 16).

Considerando-se todos os solos, observaram-se correlações significativas apenas dos extratores M-1 e DTPA com as variáveis teor e conteúdo, além do extrator M-3 com a variável conteúdo. Todavia, com exceção da correlação do extrator M-1 com a variável teor ($r = 0,95$), os coeficientes de correlação foram muito baixos ($r < 0,50$) (Tabela 16).

Verificou-se que os coeficientes de correlação entre os teores de Cu extraídos pelos quatro extratores avaliados com as variáveis indicadoras da planta (teor ou acúmulo) nos solos mais intemperizados foram maiores quando se utilizou a variável teor, ocorrendo o inverso para o solo RL; no solo TC os coeficientes de correlação foram semelhantes (Tabela 16). Em geral, o teor do nutriente na planta é uma variável sujeita a superestimação (efeito de concentração ou “consumo de luxo”) ou subestimação (efeito de diluição), razão pela qual o conteúdo do nutriente é mais adequado para estabelecer correlações visando selecionar os métodos de extração (CANTARUTTI et al., 2007).

Analisando o desempenho dos extratores, dentro de cada solo, observou-se que houve, independentemente da variável indicadora da planta, melhor desempenho do extrator ácido HCl no solo LA; do extrator M-3 no solo RL e no solo TC com a variável teor, e do extrator DTPA no solo RR e no solo TC com a variável conteúdo (Tabela 16).

De forma geral, infere-se que apesar das variações nos coeficientes de correlação, a disponibilidade de Cu nos solos LA, RR, RL e TC pode ser adequadamente avaliada por qualquer um dos quatro extratores avaliados. Contudo, a ausência de correlações entre teores obtidos pelos quatro extratores com as variáveis teor e acúmulo nos demais solos (PVA, PV, SX e VX) demonstram uma provável inadequação dos quatro extratores para avaliação da disponibilidade de Cu nos referidos solos (Tabela 16). Entretanto, possivelmente os teores disponíveis nos solos PV, PVA e SX estão acima do limite crítico de $0,8 \text{ mg dm}^{-3}$ (Mehlich-1) apontado por Galvão (2004) como nível crítico para solos do cerrado. .

Nascimento et al. (2006) também reportaram dificuldades de indicar um único extrator como procedimento de extração de Cu nos solos de referência do Estado de Pernambuco, fato que associaram à ampla variação nas características químicas, físicas e mineralógicas dos solos associada com as frações do micronutriente

predominantes nos referidos solos, bem como nos distintos mecanismos de atuação dos extratores avaliados.

Na literatura há relatos de que o comportamento dos extratores de Cu do solo é bastante parecido e os valores de correlação são muito próximos entre si, havendo indicações, pela facilidade operacional em condições de rotina, de uso dos extratores HCl e, ou M-1 frente aos demais extratores (ABREU et al., 2007).

4.2.2. Cu recuperado pelas plantas

Os teores e conteúdos de Cu na parte aérea das plantas de sorgo variaram conforme os solos e o grau de evolução pedológica dos mesmos. Com exceção dos solos PV, SX e VX, houve nos demais solos incrementos lineares dos teores de Cu em função das doses de Cu aplicadas. Para a variável conteúdo, houve incrementos lineares em função das doses de Cu aplicadas apenas para os solos RR, TC e VX (Tabelas 17 e 18).

A amplitude de teores e conteúdos de Cu nos solos mais intemperizados variou de 0,11 a 0,30 mg kg⁻¹ e de 1,64 a 4,21 µg vaso⁻¹ de Cu, respectivamente, observando-se a seguinte ordem decrescente: LA > PVA = RR > PV para teor e LA > RR > PVA > PV para conteúdo. Para solos menos intemperizados, a amplitude de teores e conteúdos variou de 0,22 a 0,44 mg kg⁻¹ e de 0,25 a 2,61 µg vaso⁻¹ de Cu, respectivamente, registrando-se a seguinte ordem decrescente: VX > SX > TC > RL para teor e RL > TC > SX > VX para conteúdo (Tabela 17).

Considerando as médias de teor e acúmulo de Cu na parte aérea das plantas, observou-se redução de 72,5% no teor e aumento de 684,0% no conteúdo de Cu nas plantas cultivadas nos solos mais intemperizados em relação às dos menos intemperizados (Tabela 17). Isso demonstra a ocorrência do “efeito de concentração” nas plantas dos solos menos intemperizados e, ou, do “efeito de diluição” nas plantas dos solos mais intemperizados (CANTARUTTI et al., 2007).

Tabela 17. Teores e conteúdos de Cu na parte aérea de plantas de sorgo em função das doses de Cu aplicadas

Solo	Dose mg dm ⁻³	Teor mg kg ⁻¹	Conteúdo µg vaso ⁻¹
LA	0	0,07	0,78
	1	0,32	4,01
	2	0,35	5,92
	4	0,37	5,52
	6	0,41	4,80
	Média	0,30	4,21
PVA	0	0,06	0,92
	1	0,08	1,20
	2	0,12	1,82
	4	0,40	5,55
	6	0,11	1,75
	Média	0,15	2,25
PV	0	0,09	1,42
	1	0,06	0,94
	2	0,11	1,62
	4	0,08	1,27
	6	0,19	2,95
	Média	0,11	1,64
RR	0	0,03	0,43
	1	0,11	1,55
	2	0,14	1,99
	4	0,20	3,02
	6	0,30	4,46
	Média	0,15	2,29
RL	0	0,16	1,73
	1	0,19	2,22
	2	0,27	3,68
	4	0,22	2,73
	6	0,25	2,68
	Média	0,22	2,61
SX	0	0,27	0,38
	1	0,39	0,74
	2	0,42	0,67
	4	0,42	0,92
	6	0,22	0,36
	Média	0,35	0,62
TC	0	0,09	0,98
	1	0,18	2,35
	2	0,19	2,40
	4	0,27	3,27
	6	0,38	3,95
	Média	0,22	2,59
VX	0	0,35	0,12
	1	0,55	0,43
	2	0,42	0,27
	4	0,41	0,31
	6	0,48	0,14
	Média	0,44	0,25

Tabela 18. Equações de regressão ajustadas para teores (mg kg^{-1}) e acúmulos (mg vaso^{-1}) de Cu na parte aérea de plantas de sorgo em função das doses de Cu aplicadas

Solo	Equações	R ²
Teor		
LA	$\hat{y} = 0,163 + 0,0452^{\circ}\text{Cu}$	0,66°
PVA	$\hat{y} = 0,043 + 0,0212^{\circ}\text{Cu}$	0,77°
PV	$\hat{y} = y = 0,1070$	-
RR	$\hat{y} = 0,165 + 0,0159^{**}\text{Cu}$	0,93**
RL	$\hat{y} = 0,053 + 0,0391^{**}\text{Cu}$	0,98**
SX	$\hat{y} = y = 0,3460$	-
TC	$\hat{y} = 0,113 + 0,0393^{**}\text{Cu}$	0,96**
VX	$\hat{y} = y = 0,4430$	-
Acúmulo		
LA	$\hat{y} = y = 4,2060$	-
PVA	$\hat{y} = y = 2,2500$	-
PV	$\hat{y} = y = 1,6430$	-
RR	$\hat{y} = 0,810 + 0,5561^{**}\text{Cu}$	0,97**
RL	$\hat{y} = y = 2,6080$	-
SX	$\hat{y} = y = 0,6160$	-
TC	$\hat{y} = 1,489 + 0,3555^{*}\text{Cu}$	0,81*
VX	$\hat{y} = 0,530 + 0,2121^{**}\text{Cu}$	0,92**

ns, °, *, **, *** não significativo e significativos a 10; 5; 1 e 0,1, respectivamente.

4.2.3 Resposta das plantas à aplicação de Cu

A produção de matéria seca da raiz, parte aérea e total das plantas de sorgo variou com as doses de Cu aplicadas e com os solos. Observaram-se maiores valores de matéria seca da raiz (MSR) e total (MST) no solo TC e da matéria seca da parte aérea (MSPA) no solo PV; os menores valores dessas variáveis foram observados no solo VX, seguido pelo solo SX (Tabelas 18 e 19).

Os maiores valores de MSR e MST no solo TC estão possivelmente relacionadas aos menores teores de argila e aos maiores teores de Ca^{2+} , os quais teriam favorecido o crescimento radicular das plantas. Por outro lado, os maiores valores de MSPA no solo PV estão associados com os maiores teores de K^{+} nesse solo e a boa disponibilidade de Cu antes da instalação do experimento (Tabela 2).

Em relação aos menores valores de MSR, MSPA e MST nos solos VX e SX é possível, a exemplo do que foi comentado para o Zn neste trabalho, que o fornecimento de nutrientes via adubação de vasos tenha promovido algum desbalanço nutricional nas plantas, tendo em vista os teores altos de P, Ca^{2+} e K^{+} ; ademais, deve-se considerar possíveis efeitos negativos associados à presença de

minerais de argila 2:1 e, ou, de sais solúveis sobre as propriedades físicas e o potencial osmótico dos solos, respectivamente.

Considerando o grau de evolução pedogenética dos solos observaram-se maiores valores de MSR, MSPA e MST para o conjunto de solos mais intemperizados. Assim, a relação entre MSPA/MSR foi de 3,74 para solos mais intemperizados e de apenas 1,25 para solos menos intemperizados (Tabela 19).

Conforme mencionado anteriormente, apesar da maior fertilidade natural dos solos menos intemperizados em relação aos mais intemperizados é possível que o fornecimento de adubação básica de vasos tenha promovido desbalanços nutricionais e afetado o crescimento e desenvolvimento das plantas nos solos menos intemperizados. Adicionalmente, ressalte-se a presença de Na^+ e de argilominerais 2:1 nos solos VX, SX e RL, o que teria influenciado negativamente as propriedades físicas e elevado o potencial osmótico da solução desses solos (RIBEIRO et al., 2013).

Tabela 19. Matéria seca de raiz (MSRZ), da parte aérea (MSPA) e total (MST) de plantas de sorgo em função das doses de Cu aplicadas

Solo	Dose	MSR	MSPA	MST
	mg dm ⁻³	-----mg vaso ⁻¹ -----		
LA	0	6,2	10,8	17,0
	1	5,3	12,7	18,0
	2	4,5	17,1	21,6
	4	3,9	14,8	18,7
	6	5,7	11,6	17,3
	Média	5,1	13,4	18,5
PVA	0	2,5	15,1	17,6
	1	2,7	14,6	17,3
	2	2,3	14,8	17,1
	4	3,4	13,9	17,3
	6	3,1	15,7	18,8
	Média	2,8	14,8	17,6
PV	0	3,7	15,1	18,8
	1	4,0	14,5	18,5
	2	5,3	15,2	20,5
	4	3,5	15,9	19,4
	6	3,0	15,7	18,7
	Média	3,9	15,3	19,2
RR	0	3,2	13,3	16,5
	1	3,7	14,6	18,3
	2	3,4	14,5	17,9
	4	4,4	15,2	19,6
	6	3,7	14,8	18,5
	Média	3,7	14,5	18,2
RL	0	3,2	10,9	14,1
	1	3,8	11,7	15,5
	2	3,7	13,6	17,3
	4	3,1	12,1	15,2
	6	2,2	10,6	12,8
	Média	3,2	11,8	15,0
SX	0	0,30	1,4	1,70
	1	0,40	1,9	2,30
	2	0,35	1,6	2,00
	4	0,80	2,2	3,00
	6	0,40	1,6	2,00
	Média	0,50	1,7	2,20
TC	0	7,3	10,2	17,5
	1	7,8	12,7	20,5
	2	9,6	12,6	22,2
	4	9,6	12,2	21,8
	6	8,3	10,5	18,8
	Média	8,5	11,6	20,1
VX	0	0,24	0,33	0,60
	1	0,26	0,78	1,00
	2	0,55	0,63	1,20
	4	0,28	0,75	1,00
	6	0,10	0,29	0,40
	Média	0,29	0,56	0,90

Com relação a MSPA observou-se variação de 13,4 a 15,3 g/vaso nos solos mais intemperizados e de 0,56 a 11,8 g/vaso nos solos menos intemperizados (Tabela 19). Com base nesses valores foram ajustadas equações de regressão relacionando os valores de MSPA como variável dependente das doses de Cu aplicadas, com as quais se calcularam as produções e doses de máxima eficiência econômica (MEE) (Tabela 20).

Observou-se para todos os solos estudados efeito quadrático das doses, indicando respostas à adição de Cu e que as doses foram suficientes para atingir a produção máxima. Os modelos de regressão ajustados para os solos RL e RR apresentaram maior capacidade preditiva ($R^2 > 0,90$) em relação aos modelos ajustados para os demais solos, tendo os solos SX e TC apresentado os piores ajustes ($R^2 < 0,70$) (Tabela 20).

O efeito positivo das doses de Cu sobre a produção de MSPA se deve a atuação do Cu em diversos processos fisiológicos da planta, incluindo fotossíntese, respiração, metabolismo do C e N e proteção contra o estresse oxidativo (BROADLEY et al., 2012); ademais, o Cu está presente em várias proteínas e participa de inúmeras enzimas, atuando, por este último aspecto, em praticamente todas as vias metabólicas do vegetal, especialmente no metabolismo de carboidratos, de N e na síntese de lignina (EPSTEIN; BLOOM, 2006).

Tabela 20. Equações de regressão ajustadas entre produção de matéria seca (mg vaso^{-1}) e doses de Cu aplicadas em cada solo, 90% da produção máxima e dose recomendável

Solo	Equação	R^2	90% $\hat{y}_{\text{max}}$ g vaso ⁻¹	DR mg dm ⁻³
LA	$\hat{y} = 10,94 + 2,3764 \cdot \text{Cu} - 0,3839 \cdot \text{Cu}^2$	0,87	13,1	1,10
PVA	$\hat{y} = 13,60 + 0,7807 \cdot \text{Cu} - 0,0723 \cdot \text{Cu}^2$	0,88	14,9	0,10
PV	$\hat{y} = 14,95 + 1,0426 \cdot \text{Cu} - 0,1639 \cdot \text{Cu}^2$	0,89	14,1	0,70
RR	$\hat{y} = 10,33 + 1,8278^{**} \cdot \text{Cu} - 0,3054^{**} \cdot \text{Cu}^2$	0,94	11,8	0,90
RL	$\hat{y} = 13,83 + 0,7999^{**} \cdot \text{Cu} - 0,1205^{**} \cdot \text{Cu}^2$	0,98	13,6	0,10
SX	$\hat{y} = 1,36 + 0,3463^{**} \cdot \text{Cu} - 0,0505^{**} \cdot \text{Cu}^2$	0,72	1,80	1,50
TC	$\hat{y} = 11,00 + 0,8596^{\circ} \cdot \text{Cu} - 0,1760 \cdot \text{Cu}^2$	0,47	11,5	0,60
VX	$\hat{y} = 0,40 + 0,0993 \cdot \text{Cu} - 0,0192 \cdot \text{Cu}^2$	0,85	0,48	0,90

ns, °, *, **, *** não significativo e significativos a 10; 5; 1 e 0,1, respectivamente.

A dose recomendável de Cu para obtenção de 90% da produção máxima variou de 0,10 a 1,50 mg dm⁻³, registrando-se as menores doses nos solos PVA e RL e maiores doses nos solos SX e LA. Ao considerar o grau de evolução

pedogenética dos solos verificou-se que a dose recomendável de Cu para solos mais intemperizados foi de 0,70 mg dm⁻³ contra 0,78 mg dm⁻³ dos solos menos intemperizados (Tabela 20).

4.2.4 Níveis críticos de Cu no solo

Observou-se ampla variação, de 0,10 a 3,00 mg dm⁻³, dos níveis críticos de Cu entre solos e extratores. Os níveis críticos de Cu determinados pelos extratores avaliados apresentou a seguinte ordem em função do grau de evolução pedogenética: M-3 > HCl > M-1 > DTPA para solos mais intemperizados e M-3 > DTPA > HCl = M-1 para solos menos intemperizados; para todos os solos observou-se a seguinte sequência: M-3 > HCl > DTPA > M-1 (Tabela 21).

Tabela 21. Níveis críticos de Cu (mg dm⁻³) estimados para os extratores HCl, Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA nos oito solos avaliados

Solo	HCl	M-1	M-3	DTPA
	-----mg dm ⁻³ -----			
LA	0,80	0,60	1,00	0,10
PVA	2,10	0,40	2,40	0,60
PV	2,70	1,80	3,00	1,30
RR	0,30	0,30	1,10	0,60
Mais Intemp.	1,50	0,80	1,90	0,70
RL	0,10	0,10	0,10	0,20
SX	1,00	0,90	2,10	1,70
TC	0,10	0,30	-	0,10
VX	-	0,30	0,90	1,30
Menos Intemp.	0,40	0,40	1,00	0,80
Todos Solos	0,95	0,60	1,45	0,75

Analisando a variação dos níveis críticos de Cu dentro de cada extrator observaram-se maiores valores de NC pelos quatro extratores avaliados no solo PV; por outro lado, os menores valores de NC para os extratores HCl e DTPA foram observados nos solos TC e LA (apenas para o DTPA), enquanto que para os extratores M-1 e M-3 os menores valores de NC foram obtidos no solo RL (Tabela 21).

A ampla variação nos valores de NC observada entre solos e extratores resulta das diferenças nos valores dos interceptos e das declividades das equações

de regressão entre Cu adicionado e Cu recuperado pelos extratores, pois pelo critério adotado para o estabelecimento dos NC os valores de DMEE não variam entre os extratores (ALVAREZ V., 1996).

Os NC de Cu estimados pelo extrator M-1 neste trabalho são inferiores àqueles estabelecidos para solos dos estados do Paraná ($1,5 \text{ mg/dm}^3$) e Minas Gerais ($1,2 \text{ mg/dm}^3$), mas compatíveis com os sugeridos para a região dos Cerrados ($0,8 \text{ mg/dm}^3$); para o extrator HCl, os NC estimados para solos menos intemperizados coincidem com os valores estabelecidos para solos dos Estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul ($0,4 \text{ mg/dm}^3$); em relação ao extrator DTPA os NC estimados são compatíveis com aqueles estabelecidos para solos de São Paulo ($0,8 \text{ mg/dm}^3$) e Paraná ($0,9 \text{ mg/dm}^3$) (ABREU et al., 2007).

Para o extrator M-3, os níveis críticos de $1,90$; $1,0$ e $1,45 \text{ mg dm}^{-3}$ de Cu estimados para solos mais e menos intemperizados e com todos os solos, respectivamente, se aproximam do NC de $1,60 \text{ mg dm}^{-3}$ de Cu estimado por Cabalceta et al. (2006) para o extrator M-3 em solos costarriquenhos. Contudo, os valores obtidos nesse trabalho são muito maiores do que os valores de $0,50 \text{ mg dm}^{-3}$ de Cu estabelecidos por Mehlich (1984) para solos da Carolina do Norte.

Em trabalho de avaliação de extratores e fitodisponibilidade de Cu para mudas de eucalipto cultivadas em casa de vegetação, Rodrigues et al. (2010) consideraram os teores de $0,31$ e $0,71 \text{ mg dm}^{-3}$ de Cu obtidos pelos extratores Mehlich-3 e Mehlich-1 como adequados ao desenvolvimento da cultura.

Os valores de NC de Cu no solo foram pouco influenciados pelas características dos solos que refletem o fator capacidade, sobretudo para os extratores HCl, M-1 e M-3. Assim, apesar dos baixos coeficientes de correlação, o extrator DTPA foi o que apresentou o maior número de correlações significativas com as características do solo que refletem a capacidade tampão (Tabela 22).

Tabela 22. Coeficientes de correlação linear entre níveis críticos de Cu definidos pelos extratores HCl, Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA, com algumas características dos solos que refletem a capacidade tampão

Característica	HCl	M-1	M-3	DTPA
pH	0,10	0,01	0,01	0,58*
Argila	0,24*	-0,05	0,04	0,10
C orgânico	-0,06	-0,34*	-0,74**	0,03
Al ³⁺	0,04	0,10	0,10	-0,20°
H + Al	-0,02	0,01	0,10	0,29°
CTC	0,12	-0,10	0,10	0,02

ns, °, *, **, *** efeitos não significativos e significativos a 10; 5; 1 e 0,1, respectivamente.

Para o extrator HCl houve correlação positiva com o teor de argila ($r = 0,24^*$); para o extrator M-1 houve correlação negativa com o teor de C orgânico ($r = -0,34^°$); para o extrator M-3 houve também correlação negativa com o teor de C orgânico do solo ($r = -0,74^*$); para o extrator DTPA houve correlação negativa com o teor de Al³⁺ ($r = -0,20^°$) e positiva com os valores de pH ($r = 0,58^*$), P-rem ($r = 0,30^*$) e acidez potencial ($r = 0,29^°$) (Tabela 22).

A obtenção de correlação positiva e significativa dos NC de Cu estabelecidos pelo extrator DTPA com os valores de pH do solo sugere que essa característica deve ser considerada na estimativa dos valores de NC de Cu no solo. Tal resultado pode ser justificado pela presença de agentes quelantes na composição do extrator DTPA, os quais contribuem para aumentar a eficiência de extração sob condições de pH mais elevado (LINDSAY, 1991).

Com exceção do extrator HCl, os NC de Cu estimados pelos demais extratores não se correlacionaram com os teores de argila, indicando que o teor de argila isoladamente não influenciou a retenção e a disponibilidade de Cu nos referidos solos (Tabela 22). Nascimento et al. (2003) também reportaram ausência de correlação dos NC de Cu estimados pelos extratores M-1, M-3 e DTPA em solos que não receberam calagem, fato que associaram a maior afinidade entre Cu e compostos orgânicos em relação à fase sólida inorgânica.

O valor de NC estimado pelo extrator DTPA se correlacionou de forma positiva e significativa com os valores de P-rem. Isto indica que o desempenho do extrator DTPA apresenta maior sensibilidade à qualidade e não a quantidade da fração argila dos solos. O P-rem é um parâmetro mais adequado para avaliar a quantidade e a qualidade da fração argila do solo, possuindo boa correlação com o processo de adsorção (ALVAREZ V. et al., 2000). Resultados semelhantes foram

também observados nos trabalhos de Nascimento et al. (2003) e Santos Neto (2003).

Os teores de C orgânico se correlacionaram negativamente com os NC de Cu obtidos pelos extratores HCl, M-1 e M-3 e positivamente com o extrator DTPA; contudo, o coeficiente de correlação foi significativo apenas para os extratores M-1 e M-3 (Tabela 22). Tais resultados corroboram as afirmações de Nascimento et al. (2003) e Sobral et al. (2013) de que a matéria orgânica do solo consiste no principal reservatório de Cu disponível para as plantas.

Conforme também constatado para os valores de P-rem, as correlações entre os NC de Cu no solo com os valores de acidez potencial foram positivos e significativos apenas para o extrator DTPA. Por outro lado, os NC de Cu no solo não se correlacionaram com os valores de CTC (Tabela 22).

Embora tenha sido afirmado que a matéria orgânica consiste no principal reservatório de Cu disponível para as plantas, ressalta-se que a ausência de correlações entre os NC de Cu com os valores de CTC dos solos possa ter sido influenciada pelos baixos teores de matéria orgânica dos solos (Tabela 2). É provável que os diferentes extratores avaliados tenham sido incapazes de dissolver formas de Cu predominantes na fração orgânica dos horizontes subsuperficiais dos referidos solos.

Nascimento et al. (2006) reportaram maiores teores de Cu em solos de referência de Pernambuco associados a fração matéria orgânica. Contudo, destacaram que devido a presença de grandes quantidades de Cu ligado às substâncias húmicas mais estáveis e de alto peso molecular houve diminuição na capacidade de extração de Cu pelos extratores. Ainda conforme os autores torna-se importante avaliar não apenas a concentração de Cu ligado à matéria orgânica, mas também o componente da matéria orgânica do solo ao qual o micronutriente está ligado.

5 CONCLUSÃO

- O Zn e o Cu recuperados pelos extratores HCl, M-1, M-3 e DTPA aumentam linearmente com o aumento das doses desses nutrientes aplicadas aos solos, havendo, com exceção do extrator M-1, pouca influência da capacidade tampão do solo;
- A capacidade de extração de Zn e Cu dos solos obedece a seguinte ordem decrescente: M-3 > HCl > M-1 > DTPA;
- Com exceção do solo VX, os extratores HCl, M-1, M-3 e DTPA são altamente correlacionados entre si;
- Excetuando-se os solos PV e VX (M-3 e DTPA) e o solo SX (nenhum dos extratores), os quatro extratores são adequados para estimar a disponibilidade de Zn no solo; por outro lado, a disponibilidade de Cu nos solos LA, RR, RL e TC pode ser adequadamente avaliada por qualquer um dos quatro extratores, sendo os mesmos inadequados nos solos PVA, PV, SX e VX;
- Os NC de Zn e Cu disponível estabelecidos para os extratores HCl, M-1, M-3 e DTPA são 3,4 e 0,95; 3,0 e 0,60; 5,9 e 1,45; 3,0 e 0,75 mg/dm³, respectivamente, havendo, com exceção do extrator DTPA para Cu, pouca influência do fator capacidade tampão.

REFERÊNCIAS

- ABREU, C. A. et al. Efficiency of multinutrient extractants for determining of available zinc in soils. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, 33: 3313–3324, 2002.
- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, R. S. Análise Química de Solo para Metais Pesados, in: ALVAREZ V., V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R.; BARROS, N.F.; MELLO, J.W.V.; COSTA, L.M. **Tópicos em Ciência do Solo – v. 2**, Viçosa: SBCS, 2000 p. 645 – 692.
- ABREU, C. A.; FERREIRA, M. E.; BORKERT, C. M. Disponibilidade e Avaliação de Elementos Catiônicos: Zinco e Cobre. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; VAN RAIJ, B.; ABREU, C.A. (Ed.) **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal, SP, CNPq/FAPESP/POTAFOS p. 125 - 150, 2001.
- ABREU, C.A.; LOPES, A.S.; SANTOS, G. Micronutrientes. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa: SBCS, 2007, p. 645 - 736.
- ABREU, C.A.; RAIJ, B. van. Efeito da reação do solo no zinco extraído pelas soluções de DTPA e Mehlich 1. **Bragantia**, v. 55, n. 2, p. 357 - 363, 1996.
- ABREU, C.A.; RAIJ, B.V.; ABREU, M.F.; GONZALEZ, P.G. Evaluation of manganese and iron availability in soils by a modified ion exchange resin method. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p. 579-584, 2004.
- ALLEONI, L.R.F.; BORBA, R.P.; CAMARGO, O.A. Metais pesados: da cosmogênese aos solos brasileiros. In: VIDAL-TORRADO, P.; ALLEONI, L.R.F.; COOPER, M.; SILVA, A.P.; CARDOSO, E.J. **Tópicos em ciência do solo – Vol. 1**. Viçosa:SBSC, 2005, p. 2 – 42.
- ALLEONI, L.R.F.; MELLO, J.W.V.; ROCHA, W.S.D. Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F (Ed.). **Química e mineralogia do solo – Parte II: Aplicações**. Viçosa: SBCS, 2009, p. 70 – 129.
- ALLOWAY, B.J. **Zinc in soil and crop nutrition**. 2ª Ed. Bruxelas, Paris: IZA e IFA, 2008. 139 p.
- ALMEIDA JUNIOR, A.B.; NASCIMENTO, C.W.A.; BIONDI, C.M.; SOUZA, A.P.; BARROS, F.M.R. Background and Reference Values of Metals in Soils from Paraíba State, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 40, e0150122, 2016. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832016000100509&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 15/04/19. <http://dx.doi.org/10.1590/18069657rbcs20150122>.
- ALVAREZ V., V.H. Correlação e calibração de métodos de análise de solos. In: ALVAREZ V., V.H.; FONTES, L.E.F. & FONTES, M.P.F., eds. **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado**. Viçosa, MG, SBCS/UFV/DPS, 1996. p.615-646.

ALVAREZ, V.H.; NOVAIS, R.F.; DIAS, L.E.; OLIVEIRA, J.A. Determinação e uso de fósforo remanescente. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência dos Solos**. v. 25, n.1 p. 27-31, 2000.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; BARRA, C.M.; LÃ, O.R. Química dos metais pesados no solo. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F (Ed.). **Química e mineralogia dos solos - Volume II**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 249-313.

ARAÚJO, J.C.T.; NASCIMENTO, C.W.A. Fracionamento e disponibilidade de zinco por diferentes extratores em solos incubados com lodo de esgoto. **R. Bras. Ci. Solo**, 29:977-95, 2005.

BATAGLIA, O.; RAIJ, B. Van. Soluções extratoras na avaliação da fitodisponibilidade de zinco em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 18:, p. 454 - 461, 1994.

BEHERA, S. K. et al. Distribution variability of total and extractable zinc in cultivated acid soils of India and their relationship with some selected soil properties. **Geoderma**, v. 162, n. 3, p. 242-250, 2011.

BIONDI, C.M.; NASCIMENTO, C.W.A.; FABRÍCIO NETA, A.B.; RIBEIRO, M.R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 3, junho, 2011.

BORTOLON, L.; GIANELLO, C. Availability of copper and zinc in soils from southern Brazil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* [online]. 2009, v. 33, n. 3, 647-658.

BORTOLON, L.; GIANELLO, C. Disponibilidade de cobre e zinco em solos do sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, n. 3, p. 647 - 658, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832009000300017&lng=pt&nrm=iso>. Acessos em 14 de maio 2019. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832009000300017>.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Escritório de Pesquisas e Experimentação. Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo. I. **Levantamento exploratório-reconhecimento de solos do Estado da Paraíba**. II. **Interpretação para uso agrícola dos solos do Estado da Paraíba**. Rio de Janeiro, 1972. 683p. (Boletim Técnico, 15; SUDENE. Série Pedologia, 8).

BROADLEY, M.; BROWN, P.; CAKMAK, I.; RENGEL, Z. ZHAO, F. Functions of Nutrients: Micronutrients. In: MARSCHNER, P. **Mineral Nutrition of Higher Plants**. 3ª Ed. Academic Press, 2012, p. 191 – 248.

BRUNETTO, G.; SCHMITT, D.E.; COMIN, J.J.; MIOTTO, A.; MORAES, M.P.; HEINZEN, J. Frações de cobre e zinco em solos de vinhedos no Meio Oeste de Santa Catarina. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 18, n. 8, p. 805 - 810, 2014. Disponível em:<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1415-43662014000800004&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 12 de maio de 2019. <http://dx.doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v18n08p805-810>.

CABALCETA, G.; MOLINA, E. Niveles críticos de nutrientes en suelos de Costa Rica utilizando la solución extractora Mehlich 3. **Agronomía Costarricense**, 30(2): 31-44. 2006.

CANCELA, R.C.; FREIRE, A.R.; ABREU, C.A.; GONZÁLEZ, A.P. Eficacia de cuatro extractantes em la evaluación de la disponibilidad de cobre para maíz y soja. *Bragantia*, v. 60, n. 3, p. 205 - 212, 2001.

CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.S. Reações dos Micronutrientes e Elementos Tóxicos no Solo. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; VAN RAIJ, B.; ABREU, C.A. (Ed.) **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal, SP, CNPq/FAPESP/POTAFOS p. 89 -124, 2001.

CANCELA, R.C.; FREIRE, A.R.; ABREU, C.A.; GONZÁLEZ, A.P. Eficacia de cuatro extractantes em la evaluación de la disponibilidad de cobre para maíz y soja. **Bragantia**, v. 60, n. 3, p. 205 - 212, 2001.

CANTARUTTI, R.B.; BARROS, N.F.; MARTINEZ, H.E.P.; NOVAIS, R.F. Avaliação da fertilidade do solo e recomendação de fertilizantes. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa: SBCS, 2007, p.769-850.

CASAGRANDE, J.C.; SOARES, M.R.; MOUTA, E.R; Zinc adsorption in high weathered soils. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. v. 43, n. 1, p. 131-139, jan. 2008.

CUNHA, K. P. V.; NASCIMENTO, C. W. A.; PIMENTEL, R. M. M.; ACCIOLY, A. M.A.; SILVA, A. J. Disponibilidade, acúmulo e toxidez de cádmio e zinco em milho cultivado em solo contaminado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, n. 3, p. 1319-1328, jun. 2008. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832008000300039&lng=pt&nrm=iso>. acessos em 27 maio 2019. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832008000300039>.

DAPKEKAR, A.; DESHPANDE, P; OAK, M. D.; PAKNIKAR, K. M.; RAJWADE, J. M. Zinc use efficiency is enhanced in wheat through nanofertilization. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1-5, 2018.

DECHEN A. R.; NACHTIGALL, G. R. Elementos requeridos à nutrição de plantas. In: NOVAIS, R.F. et al. (eds). **Fertilidade do Solo**. Viçosa: SBCS/UFV. p. 92-132, 2007. EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solos**. 3.ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2017. 573p.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2 ed. Rio de Janeiro, 2006. 212p.

EPSTEIN, E.; BLOOM, A. J. **Nutrição Mineral de Plantas**. Londrina: Editora Planta. 2006. 403 p.

FAGERIA, N. K. Influence of micronutrients on dry matter yield and interaction with other nutrients in annual crops. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 12, p. 1765 - 1772, 2002.

FAGERIA, N. K.; BALIGAR, V. C.; CLARK, R. B. Micronutrients in crop production. **Advances in Agronomy**, New York, v. 77, p. 189 - 272, 2002.

FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. Cobre. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. **Micronutrientes na Agricultura**, POTAFOS/CNPQ, 1991, p. 131 – 157.

GALRÃO, E. Z. Níveis críticos de zinco e avaliação de sua disponibilidade para o milho num Latossolo Vermelho-Escuro, argiloso, fase cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.20, p.283-289, 1996.

GALRÃO, E. Z. Níveis críticos de Zn para o milho cultivado em Latossolo Vermelho-Amarelo, fase cerrado. **R. Bras. Ci. Solo**, 19:255-260, 1995.

GALRÃO, E. Z. Micronutrientes. In: SOUZA, D. M. G. de; LOBATO, E. (Editores Técnicos). **Cerrado: correção do solo e adubação**. – 2. ed. – Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2004. p.185-226.

GONÇALVES, A. C. et al. Avaliação de extratores e fitodisponibilidade de zinco para cultura do milho em Latossolo Vermelho eutroférico. **Acta Scientiarum Agronomy**, vol. 28, n.1, p. 1-6, 2006.

GROHSCOPF, M. A.; CORREA, J. C.; CASSOL, P. C.; NICOLOSO, R. S.; FERNANDES, D. M. Copper and zinc forms in soil fertilized with pig slurry in the bean crop. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 20, n. 9, p. 823 – 829, 2016.

HENDRICKSEN, R. E. et al. Effect of superphosphate application on macronutrient and micronutrient concentrations in grazed stylosan grass pasture in tropical Austrália. **Aust. J. Agric. Res.**, v. 43, p. 1725-1738, 1992.

KACHINSKI, W. et al. Nutrition, yield and nutrient export in common bean under zinc fertilization in no-till system. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 44. 10.1590/1413-7054202044029019, 2020.

KATYAL, J. C.; SHARMA, B.D. DTPA-extractable and total Zn, Cu, Mn, and Fe in Indian soils and their association with some soil properties. **Geoderma**, v.49, p. 165 - 179, 1991.

LINDSAY, W. L.; COX, F. R. Micronutrients soil testing for tropics. In: VLEK, P. L. G. (Ed.). **Micronutrients in tropical food crop production: developments in plant and soil sciences**. Dordrecht: M. Nijhoff, 1985. v. 14, p. 169-200

LINDSAY, W. L.; NORVELL, W. A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. **Soil Science Society American Journal**, v. 42, n. 3, p. 421 - 428, 1978.

LINDSAY, W. L. Inorganic phase equilibria of micronutrients in soils. In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P.M.; LINDSAY, W.L., ed. **Micronutrients in agriculture**. Madison, Soil Science Society of America, 1972. p.41-78.

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

McBRIDE, M. B. Surface chemistry of soil minerals. In: DIXON, J. B. & WEED, S.B., Eds. **Minerals in soil environments**. Madison, SSSA, 1989. p. 35 - 84.

MCLAUGHLIN, M. J.; ZARCINAS, B.A.; STEVENS, D.P.; COOK, N. Soil testing for heavy metals. **Communications in Soil Science & Plant Analysis**, v. 31, n. 11 - 14, p. 1661-1700, 2000.

MEDEIROS, J. D. S. D.; OLIVEIRA, F. D.; ARRUDA, J. D.; VIEIRA, M. D. S.; FONTES, M. P. F. Eficiência de extratores de potássio disponível em solos do Estado da Paraíba com graus de desenvolvimento pedogenético diferentes. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 34, n. 1, p. 183-194, 2010.

MEHLICH, A. Mehlich 3 soil test extractant: a modification of Mehlich 2 extractant. **Communication in Soil Science and Plant Analyses**, v. 15, n.12, p.1409 - 1416, 1984.

MENEZES, A. A. et al. Disponibilidade de zinco para milho pelos extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e DPTA em solos de Minas Gerais, na presença e ausência de calagem. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** [online]. 2010, v. 34, n. 2 [Acessado 16 Setembro 2022], pp. 417-424. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-06832010000200015>>. Epub 07 Jun 2010. ISSN 1806-9657. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832010000200015>.

MILAGRES, J. J. M. et al. Determinação de Fe, Zn, Cu e Mn, extraídos do solo por diferentes extratores e dosados por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido e espectrofotometria de absorção atômica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, p. 237-245, 2007.

MOSSA, A. W. et al. The effect of soil properties on zinc lability and solubility in soils of Ethiopia – an isotopic dilution study, **Soil**, v.7, p.255–268, 2021.

MUNER, L. H. et al. Disponibilidade de zinco para milho em resposta à localização de fósforo no solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.15, p.29-36, 2011.

NASCIMENTO, C. W. A. **Dessorção, extração e fracionamento de zinco, cobre e manganês em solos**. 2001. 60 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2001.

NASCIMENTO, C. W. A.; FONTES, R. L. F.; MELICIO, A. C. F. D. Copper availability as related to soil copper fractions in oxisols under liming. **Scientia Agrícola**, v.60, n.1, p.167-173, 2003.

NASCIMENTO, C.W.A. et al. Distribution and Availability of Zinc and Copper in Benchmark Soils of Pernambuco State, Brazil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 37, n.1-2, 109-125, 2006.

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**, v. 28, p.965-971, 2004.

NASCIMENTO, C.W.A.; FONTES, R.L.F.; NEVES, J.C.L.; Fracionamento, dessorção e extração química de zinco em Latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 3, p. 599 - 606, set. 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832002000300004&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em 04 mar. 2019. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832002000300004>.

NELSON, J.L., BOAWN, L.C. & VIETS Jr., F.G. A method for assessing zinc status of soils using acid-extractable zinc and "titratable alkalinity" values. **Soil Sci.**, 88:275-283, 1959.

NORVELL, W. A. Reactions of metal chelates in soils and nutrient solutions. In: MORTVEDT, J. J.; COX, F.R.; SHUMAN, L. M. & WELCH, R. M., eds. **Micronutrients in agriculture**. Madison: Soil Science Society of America, 1991. p.187-228.

NOULAS, CHRISTOS; MIATIAΔΗΣ, TZIOYBAΛ'EKAΣ.; KARYOTIS, THEODORE. (2018). Zinc in soils, water and food crops. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**. 49. 10.1016/j.jtemb.2018.02.009.

NOVAIS, R.F.; NEVES, J.C.L. & BARROS, N.F. Ensaio em ambiente controlado. In: OLIVEIRA, A.J. et al. eds. **Métodos de pesquisa em fertilidade do solo**. Brasília, Embrapa-SEA,1991. p.189-254.

OLIVEIRA, M. L.J. et al. Availability and spatial variability of copper, iron, manganese and zinc in soils of the State of Ceará, Brazil. **Revista Ciência Agronômica** [online]. 2018, v. 49, n. 3 [Accessed 16 September 2022] , pp. 371-380. Available from: <<https://doi.org/10.5935/1806-6690.20180042>>. ISSN 1806-6690. <https://doi.org/10.5935/1806-6690.20180042>.

OLIVEIRA, M. F. G.; NOVAIS, R. F.; NEVES, J. C. L.; VASCONCELLOS, C. A.; ALVES, V. M. C. Relação entre o zinco "disponível", por diferentes extratores, e as frações de zinco em amostras de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, n. 4, p. 827 - 836, dez. 1999. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06831999000400009&lng=pt&nrm=iso>Acesso em 04 mar. 2019. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06831999000400009>.

PEGORARO, R.F.; NOVAIS, R.F.; SILVA, I.R.; MOREIRA, F.F. Diffusive flux and bioavailability of micronutrients in soils: Influence of liming, soil texture and green manure. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, n. 5, p. 859 - 868, 2006.

PEREIRA, M.G.; PÉREZ, D.V.; VALLADARES, G.S.; SOUZA, J.M.P.F.; ANJOS, L.H.C. Comparação de métodos de extração de cobre, zinco, ferro e manganês em solos do estado do Rio de Janeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, n. 3, p. 655 - 660, set. 2001. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832001000300014&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em 15 de abril 2019. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832001000300014>.

PICKERING, W.F.; SHUMAN, L.S. Selective chemical extraction of soil components and bound metal species. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 12, n. 4, p. 233-266, 1981.

RAIJ, B.V. **Fertilidade do solo e adubação**. Piracicaba: Agronômica Ceres, Associação Brasileira para a Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1991. 343p.

RAIJ, B.V.; BATAGLIA, O.C. Análise Química do Solo. In: Ferreira, M.E.; CRUZ, M.C.P. **Micronutrientes na Agricultura**, Piracicaba:POTAFOS/CNPQ, p 289-308, 1991.

RENGEL, Z. Availability of Mn, Zn and Fe in the rhizosphere. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 15, n. 2, p. 397 - 409, 2015.

RODRIGUES, F.A.V. et al. Disponibilidade de cobre para mudas de eucalipto em solos de cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** [online]. 2010, v. 34, n. 6 [Acessado 17 setembro 2022], pp. 1923-1932. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-06832010000600017>>. Epub 28 Jan 2011. ISSN 1806-9657. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832010000600017>.

SADEGHZADEH, B. A review of zinc nutrition and plant breeding. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**. 13: 905-927, 2013 10.4067/S0718-95162013005000072.

SAEG. SAEG: Sistema para análises estatísticas, versão 9.1. Viçosa: UFV, 2007.

SANTOS NETO, J.A. **Taxas de recuperação de zinco, cobre e boro por diferentes extratores em solos da Bahia e Minas Gerais**. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 2003. 51p. (Tese de Mestrado).

SILVA, A.P.; ABRANTES, E.G. Fertilidade dos Solos no Estado da Paraíba. **Boletim informativo do NRNE/SBCS**. v.1/n.2, p.38-41, 2017

SILVA, M.A.G. et al. Metodologias e eficiência de extratores para zinco, cobre, ferro e manganês. **Acta Scientiarum. Agronomy** [online]. 2009, v. 31, n. 3 [Acessado 7 Julho 2022] , pp. 537-545. Disponível em: <<https://doi.org/10.4025/actasciagron.v31i3.736>>. Epub 04 Abr 2012. ISSN 1807-8621. <https://doi.org/10.4025/actasciagron.v31i3.736>.

SILVA, M.A.G.; MUNIZ, A.S.; DA MATA, J.D.V.; CEGANA, A.C.V. Extratores para a quantificação do zinco e do cobre em solos cultivados com soja, **Acta Scientiarum Agronomy**, Maringá, v. 26, n. 3, p. 361-366, 2003 - DOI: 10.4025/actasciagron.

v26i3.1832. Disponível em
<http://periodicos.uem.br/ojs/index.php/ActaSciAgron/article/view/1832/1285> Acesso em 05/03/19.

SIMÕES, D.E. et al. Adubação fosfatada para cana-de-açúcar em solos representativos para o cultivo da espécie no Nordeste brasileiro. **Pesquisa Agropecuária Brasileira** [online]. 2015, v. 50, n. 01 [Acessado 17 Setembro 2022], pp. 73-81. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-204X2015000100008>>. ISSN 1678-3921. <https://doi.org/10.1590/S0100-204X2015000100008>.

SOARES, M. R.; CASAGRANDE, J.C. Adsorção e modelos, In: RIBEIRO, M.R.; NASCIMENTO, C.W.A.; RIBEIRO FILHO, M.R.; CANTALICE, J.R.B. **Tópicos em Ciência do Solo: volume 6**, Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009, p. 71 – 201.

SOBRAL, L.F. et al. Comparison of copper, manganese, and zinc extraction with Mehlich-1, Mehlich-3, and DTPA solutions for soils of the Brazilian Coastal Tablelands. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.44, p.2507-2513, 2013.

SOUZA, R.S.; CHAVES, L.H.G.; FERNANDES, Adsorção de Zn e sua relação com características de solos no Estado da Paraíba, **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v.1, n. único, p. 1 – 6, 2006.

TEDESCO, M. J. et al. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2.ed. Porto Alegre: Departamento de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1995. 174p. (Boletim Técnico de Solos, 5).

TRAN, T.S.; SIMARD, R.R. Mehlich III-extractable elements. In: Carter, M.R. et al. (ed.) **Soil sampling and methods of analysis**. Canadian Society of Soil Science, Lewis Publ., CRC Press, Boca Ration, FL, p. 43-49, 1993.

VALLADARES, G.S.; SANTOS, G.C.G. dos; ABREU, C.A. de; CAMARGO, O. A. de; FERRERO, J.P. Zinco total e disponível em amostras de perfis de solos do estado de São Paulo. **Bragantia**, Campinas, v. 68, n. 4, p. 1105 - 1114, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0006-87052009000400031&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em 04 mar. 2019. <http://dx.doi.org/10.1590/S0006-87052009000400031>.

VENDRAME, P.R.S. et al. Disponibilidade de cobre, ferro, manganês e zinco em solos sob pastagens na Região do Cerrado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.42, p.859-864, 2007.