

ZINCO NO SOLO E NA PLANTA

M.O. Camponez do Brasil Sobrinho (1)

O. Freire (1)

I.O. Abrahão (1)

A. Marconi (1)

INTRODUÇÃO

O zinco é um dos micronutrientes essenciais para a vida das plantas. A escassez deste elemento no solo causa sérios distúrbios ao metabolismo vegetal, chegando a comprometer a produção agrícola.

Os sintomas de carência são bem conhecidos e têm sido observados em muitas partes do Mundo, inclusive no Estado de São Paulo. Estes sintomas foram relatados em culturas de café, citros e milho; entretanto, pouco se tem pesquisado a respeito dos níveis deste micronutriente nos solos brasileiros.

O zinco ocorre nos solos em minerais primários e em minerais secundários, fazendo parte da grade cristalina de alguns ou como impureza em outros. Os fertilizantes orgânicos e minerais são considerados fontes subsidiárias.

A presença de traços de zinco no solo é suficiente para atender às necessidades de algumas espécies vegetais, enquanto que outras espécies exigem níveis bem mais elevados.

Em Piracicaba, não se tem observado deficiências deste elemento em cana-de-açúcar; entretanto, em cafeeiros e plantas cítricas, os sintomas de escassez são muito comuns.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O zinco nas rochas, solos e plantas tem sido amplamente estudado em muitas partes do Mundo; mas, os estudos realizados no Brasil são, ainda, pouco numerosos.

(1) Escola Superior de Agricultura «Luiz de Queiroz», USP, Piracicaba.

O zinco em minerais e rochas

O zinco ocorre na litosfera numa proporção de 60 a 80 g/ton. Segundo a classificação geoquímica dos elementos, de GOLDSCHMIDT, é metal calcófilo, isto é, apresenta grande afinidade com enxofre, o que se comprova pelo fato de ocorrer principalmente como esfalerita, sulfeto. Como o ion Zn^{2+} ocorre substituindo com frequência Mg^{2+} e Fe^{2+} em minerais do grupo dos silicatos e forma silicatos independentes, pode ser considerado também como elemento litófilo, ou seja, da crosta silicatada.

Minerais de zinco

Alguns minerais podem ser considerados essencialmente como minerais de zinco:

esfalerita	Zn S	cúbico
wurtzita	Zn S	hexagonal
zincita	Zn O	hexagonal
gahnita	Zn Al_2O_4	cúbico
franklinita	(Zn, Mn, Fe) (Fe, Mn) Fe_2O_4	cúbico
smithsonita	Zn CO_3	hexagonal
willemita	$Zn_2 SiO_4$	hexagonal
hemimorfita	$Zn_4(OH)_2 Si_2O_7 \cdot H_2O$	ortorrômbico

O papel do zinco, entretanto, está ligado ao fato de seu raio iônico ($R_{Zn^{2+}} = 0,83 \text{ \AA}$) ser praticamente igual ao de Fe^{2+} ($R_{Fe^{2+}} = 0,83 \text{ \AA}$) e muito semelhante ao de Mg^{2+} ($R_{Mg^{2+}} = 0,78 \text{ \AA}$), elementos muito abundantes em silicatos. Resulta, então, que Zn^{2+} frequentemente substitui esses elementos.

A despeito de ser o raio iônico relativamente grande, na maior parte das vezes o Zn^{2+} exibe coordenação tetraédrica ($NC = 4$), como é o caso de esfalerita. Em outros casos, porém possui coordenação octaédrica ($NC = 6$) em relação ao oxigênio, da mesma forma que outros cations de tamanho equivalente. É muito frequente, pois, que o zinco ocorra nas rochas não como um zinco-mineral, propriamente dito, mas integrando a estrutura de outros minerais.

Dos minerais importantes como constituintes de rochas, o principal portador de zinco é biotita, seguindo-se piroxênios e anfibólios. Também é frequente sua ocorrência em turmalinas, granadas, melilita, magnetita, ilmenita e outros minerais.

Zinco nas rochas ígneas

No processo de resfriamento do magma, o zinco permanece, em grande parte, até o estágio hidrotermal, como parte dos resíduos magmáticos. Dessa forma, os máximos conteúdos de zinco são encontrados em minerais próprios dessa fase. Nas rochas silicatadas, produtos do estágio ortomagmático, a concentração média de zinco nas rochas melanocratas é maior que nas leucocratas (45 g/ton em granito e 82 g/ton em diabásio). Essa diferença é devida a duas causas: em primeiro lugar, o Zn^{2+} substitui consideráveis proporções de Fe^{2+} e Mg^{2+} , isto é, ocorre nos minerais máficos, de cor geralmente escura (biotita, piroxênios, anfibólios). Já nos minerais félsicos, responsáveis pela cor clara das rochas ígneas leucocratas, a presença de zinco é insignificante. Realmente, estudos termoquímicos demonstram que o elemento não se incorpora à estrutura de feldspatos, principais minerais félsicos. A segunda causa da concentração é a ocorrência de zinco em numerosos grânulos sub-microscópicos de esferulita nas rochas escuras. Não se sabe, até o presente, qual das duas formas de ocorrência é predominante.

O zinco não forma silicatos independentes nas rochas ígneas. Quanto ao principal silicato de Zn, hemimorfita, trata-se de mineral secundário, formado por ação de águas silicosas sobre minérios de Zn, usualmente encontrado em calcários, frequente e intimamente associado a smithsonita.

Zinco nos sedimentos

O intemperismo dos minerais de zinco produz Zn^{2+} em solução. Durante o processo de meteorização, o zinco se dissolve com facilidade, na forma de cloreto ou de sulfato, e é assim arastado por águas subterrâneas ou de superfície, vindo a se depositar, posteriormente, como sulfeto, carbonato, óxido ou silicato. É, pois, um elemento muito móvel nas rochas sedimentares. Juntamente com outros elementos que tem afinidade com enxofre, concentra-se nos sedimentos hidrolisados, entre os quais estão argilas, óxidos de ferro, sílica e bauxita. Pode, então, estar mais concentrado do que nas rochas ígneas, alcançando até 200 a 1000 g/ton.

Os sedimentos oxidados, constituídos principalmente de óxidos de ferro e de manganês, podem concentrar quantidades apreciáveis de zinco. O metal pode permanecer na água do mar e depositar em rochas carbonatadas, na forma de smithso-

nita. É muito concentrado, também, em alguns fosforitos de origem orgânica.

Sob condições básicas e concentrações relativamente altas, Zn^{2+} pode precipitar na forma de $Zn(OH)_2$, que pode se decompor em zincita, que é um mineral raro, pois geralmente há suficiente carbonato ou sílica para que se formem smithsonita, hemimorfita ou willemita.

As maiores concentrações de zinco são encontradas em folhelhos. O zinco é retido como Zn^{2+} adsorvido sobre material muito fino e também na estrutura de argilas, sendo constituinte essencial de sauconita. Aparece, também, na forma de grânulos disseminados de esfalerita.

Como fosfatos, reconhecem-se os minerais do grupo da hopeita: $Zn Zn_2 PO_4 (H_2O)_4$ ortorrômbico (hopeita) ou triclínico parahopeita) e fosfilita, $Fe Zn_2 PO_4 (H_2O)_4$. O mineral hopeita é largamente distribuído como mineral secundário em depósitos de Zn.

Nos solos, o zinco ocorre, como nos outros sedimentos, como íon simples. Na fração areia pode ocorrer na composição de grânulos de magnetita e ilmenita. Ocorre, também, adsorvido nas frações mais finas. Os minerais de zinco mais prováveis que se formam, quando as concentrações do metal são anormais, são smithsonita, hemimorfita e sauconita.

Do ponto de vista geoquímico, o zinco tem sido usado com êxito, como elemento guia em prospecção. Este fato sugere que o teor em zinco de um solo é correlacionado com a quantidade na rocha subjacente, não obstante o fato de ser elemento muito móvel, que pode se movimentar em soluções a grandes distâncias.

O zinco no solo

HODGSON (1963) admitiu que o zinco forma, com o cobalto e com o cobre, um grupo de cátions metálicos pesados que são retidos principalmente na matéria orgânica da parte superficial dos solos, ou que se precipita na forma de carbonatos e de fosfatos.

Muitos fatores podem influenciar a mobilidade do zinco no solo. MITCHELL (1965) estudou-os individualmente de maneira muito profunda, podendo-se resumí-los pelos seguintes processos pedogênicos:

- a - adição superficial de matéria orgânica;
- b - perdas em formas solúveis ou translocações; como no caso da podzolização;
- c - intemperização;
- d - translocação na forma adsorvida;
- e - translocação e deposição superficial de crostas salinas.

SCHARRER & HOFNER (1958) demonstraram, no entanto, que o zinco adicionado a solos arenosos ou argilosos, através de fertilizantes, apresenta baixa mobilidade. O mesmo não foi observado por LUNDBLAD *et alii* (1949) ao aplicar esse elemento em solos turfosos.

Apenas uma pequena parte do zinco que se encontra no solo, apresenta-se em forma disponível para as plantas. Os fatores que influem sobre a disponibilidade do zinco são muitos, entre os quais pode-se citar: reação, porcentagem de matéria orgânica, atividade microrgânica, porcentagem de fosfatos e capacidade de troca catiônica.

A maioria dos autores aceita que a disponibilidade do zinco diminui acima de pH 6.

BAUGHMAN (1956) atribui à matéria orgânica grande capacidade de fixar zinco por quelação e por complexação.

THORNE (1957) observou numerosos casos em que teores elevados de fósforo, solúvel ou total, provocavam o aparecimento de sintomas de deficiência de zinco.

BOAWN *et alii* (1957) obtiveram, em experimentos com feijoeiro, resultados opostos aos de THORNE, pondo em dúvida que o zinco possa ser precipitado diretamente pelo efeito de íons fosfato. Esse autor põe em dúvida, também, o fato geralmente aceito de que o zinco seja fixado em grande parte na forma orgânica.

THORNE (1957) demonstrou que o zinco pode ser adsorvido no solo na forma de Zn^{2+} , $(ZnCl)^+$ e $Zn(OH)^+$.

A baixa solubilidade do zinco é devida à tendência de formar compostos químicos de baixa solubilidade e principalmente à forte adsorção pelos minerais de argila e húmus.

NAIR & MEHTA (1959), considerando zinco solúvel como o extraído por HCl 0,1 N, estudaram correlações deste elemento com vários fatores, dentre os quais: porcentagem de matéria orgânica, pH, zinco total no solo, porcentagem de argila e quantidade de $CaCO_3$. Estes autores encontraram correlação po-

sitiva com matéria orgânica e zinco total, correlação negativa com pH e não encontraram correlação significativa com argila e CaCO_3 .

HODGSON (1963) concluiu, de seus experimentos, que o pH do solo tem grande influência sobre o zinco, o cobre e o cobalto extraídos por solventes químicos; mas, a influência sobre a quantidade absorvível pelos vegetais é muito menor. Quanto à influência da matéria orgânica, observou que pode, também, aumentar a quantidade extraível de alguns elementos sem, no entanto, condicionar aumento da quantidade de formas disponíveis.

BROWN *et alii* (1962) e BENSON (1966) estudaram a retenção de zinco em colunas de solo, concordando que este elemento é fortemente retido pelo solo; uma vez que, a maior parte da quantidade adicionada ficou retida nas camadas superficiais.

O zinco na planta

Há muita controvérsia quanto ao fato da absorção do zinco pelas plantas ser ativa ou passiva.

Os trabalhos de BRODA *et alii* (1964) e de RATHORE *et alii* (1970) demonstraram que esse processo se dá devido à absorção eletrostática nas paredes das células e superfícies internas dos espaços livres das raízes, de forma não seletiva e independente de ativação metabólica.

Pesquisas realizadas por TIFFIN (1967) e AMBLER *et alii* (1970) vieram demonstrar, no entanto, que a absorção ativa do zinco, também, ocorre, uma vez que a concentração deste elemento era consideravelmente mais alta nos tecidos vegetais do que na solução nutritiva.

Os níveis usuais de zinco nas plantas variam, segundo CHAPMAN (1966) e GLADSTONES & LONERAGAN (1967), de 10 a 100 ppm, sendo mais alto nas plantas jovens e decrescendo com a idade.

O zinco apresenta mobilidade moderada dentro das plantas, comparativamente a outros nutrientes. THORNE (1957) apresentou uma revisão do efeito do fósforo, ferro, nitrogênio e da luz na translocação desse elemento.

CARROLL & LONERAGAN (1968) observaram que as raízes acumulam quantidades excessivas de zinco, quando o suprimento é adequado. Se as plantas estiverem sujeitas a condições de deficiência, grande parte do zinco acumulado nas raízes é redistribuída e utilizada pelas partes aéreas.

Presentemente, o zinco é reconhecido como um componente essencial em várias desidrogenases, proteinases e peptidases (VALLEE & WACKER, 1970).

PRICE *et alii* (1972) observaram que o zinco seja, provavelmente, responsável pela estabilidade citoplasmática. Desde que devidamente confirmada, essa hipótese representa uma grande contribuição para a compreensão da função específica deste elemento no desenvolvimento normal das plantas.

Segundo LINDSAY (1972), o primeiro sinal de deficiência de zinco, geralmente, é uma clorose internerval, que pode assumir proporções de faixas, como ocorre nas folhas do milho.

Em árvores, a deficiência deste elemento causa o aparecimento de folhas pequenas ocasionais, ou agrupadas em rosetas ou cachos.

O efeito da deficiência de zinco depende das espécies vegetais, as quais, segundo VIETS *et alii* (1953), podem ser classificadas de acordo com sua sensibilidade à falta deste elemento, em três grupos: a - plantas muito sensíveis; b - plantas medianamente sensíveis; c - plantas insensíveis.

Os critérios utilizados por este autor foram a produção de matéria seca e o índice foliar.

IGUE & GALLO (1960) constataram a deficiência de zinco em cultura de milho em Latosol Vermelho Escuro, fase arenosa do Estado de São Paulo. A análise foliar mostrou uma quantidade de 20 ppm nas folhas das plantas que não receberam o elemento e 200 ppm nas folhas que receberam doses elevadas desse micronutriente.

A correlação entre produção e quantidade de zinco nas folhas das plantas mostrou que a quantidade mais favorável foi a de 105 ppm.

No Estado de Goiás, FREITAS *et alii* (1960) obtiveram, também, um aumento muito grande na produção de milho e de soja.

LOTT *et alii* (1960) observaram deficiências de zinco em cafeeiros do Estado de São Paulo e do Paraná, tendo concluído que as deficiências eram mais acentuadas no Estado de São Paulo. Estes autores concluíram, também, que o nível de zinco nas folhas de cafeeiro deve ser de, no mínimo, 10 ppm para garantir uma produtividade satisfatória.

KRUG *et alii* (1963), de um ensaio realizado no IBEC Research Institute, concluíram que a adição de quelatos de zinco em plantações de café provocou um aumento de produção da ordem de 23,2%.

CONCLUSÃO

A deficiência de zinco tem sido constatada em todas as partes do Mundo, inclusive em vários estados brasileiros.

Os solos desenvolvidos a partir de rochas ígneas básicas são os que apresentam maior quantidade de zinco total, seguidos dos derivados de rochas sedimentares calcárias e dolomíticas.

O zinco é retido no solo, em formas organominerais pouco solúveis, apresentando baixa mobilidade.

Apenas pequena parte do zinco presente no solo encontra-se em forma assimilável, que parece não corresponder à solúvel em HCl 0,1 N. Por essa razão, há necessidade de se tentar obter uma correlação em termos quantitativos que mostre se um determinado solo mostrará ou não deficiência deste elemento para uma determinada cultura.

A sensibilidade das plantas à deficiência deste micronutriente é, também, muito variável.

No Estado de São Paulo, observou-se aumento considerável na produção de milho, café e soja quando foram utilizadas adições desse micronutriente.

SUMMARY

Zinc deficiencies in soils depend on the nature of the parent material. The zinc content of soils is generally low and evenly distributed.

The greatest part of this element is held strongly as low soluble forms in soils.

The 0,1 N HCl soluble zinc determined through chemical analysis may not relate to field conditions for predicting whether or not the application of zinc to the soil is necessary. Attempts must be made to describe this relation in quantitative terms.

The available zinc is a limiting factor for the production of many crops; plants, however differ widely in their ability to obtain zinc from soils.

A significant increase in the production of corn, coffee and soybeans was observed in many sandy soils of the State of São Paulo, when zinc was added to the soil.

BIBLIOGRAFIA

- ABREU, S.F., 1973. **Recursos minerais do Brasil**, Editora Edgard Blücher Ltda., 2.º Volume, 754 pp.
- AMBLER, J.E., J.C. BROWN ; H.G. GAUCH, 1970. *Plant Physiol.* 46: 320-323.
- BAUGHMAN, N.M., 1956. PhD Thesis, Purdue University, Lafayette, Indiana.
- BENSON, N.R., 1966. Zinc retention by soils. **Soil Sc.** 101(3): 171-180.
- BOAWN, L.C., F.G. VIETS & C.L. CROWFORD, 1957. **Soil Sci.** 83: 219-227.
- BRODA, E., H. DESSER & G. FINDENEGG, 1964. **Naturwissenschaften** 51: 361-362.
- BROWN, A.L., B.A. KRANTZ & P.E. MARTIN, 1962. Plant uptake and fate of soil applied zinc. **Soil Sc. Soc. Am. Proc.** 26: 167-170.
- CARROLL, M.D. & J.F. LONERAGAN, 1965. **Aust. J. Agr. Res.** 19: 859-868.
- CHAPMAN, H.D., 1966. In «Diagnostic criteria for plants and soils» (H.D. Chapman, ed.), pp. 484-499. Univ. of California Press, Riverside.
- DANA, J.D., 1970. **Manual de Mineralogia**, tradução de R.R. Franco. Ao Livro Técnico, Rio de Janeiro, 642 pp.
- FREITAS, L.M.M. de, A.C. Mc CLUNG & W.L. LOTT, 1960. Experimentos de adubação em dois solos de Campo Cerrado. *Bol.* 21, IBEC Research Institute, S. Paulo.
- GLADSTONES, J.S. & J.F. LONERAGAN, 1967. **Aust. J. Agric. Res.** 18: 427-446.
- HODGSON, J.F., 1963. Chemistry of the micronutrient elements in soils. **Adv. Agronomy**, 15: 119-154.
- IGUE, K. & J.R. GALLO, 1960. Deficiência de zinco em milho no Estado de São Paulo. *Bol.* n.º 21, IBEC Research Institute, S. Paulo.
- KRAUS, E.H., W.F. HUNT & L.S. RAMSDELL, 1959. **Mineralogy**, MacGraw Hill Book Company, N.Y. 686 pp.
- KRUG, C.A., E. MALAVOLTA, F.R.P. MORAES, RUBENS A. DIAS, A. CARVALHO, L.G. MONACO, C.M. FRANCO, J. BERGAMIN, J.A. ABRAHÃO, A. REGITANO, O.F. SOUZA, J.F.M. FAVA, 1963. **Cultura e adubação do cafeeiro**. I. Brasileiro de Potassa, São Paulo.
- LINDSAY, W.L., 1972. Zinc in soils and plant nutrition. **Advan. Agron.** 24: 147-181.
- LOTT, W.L., A.C. Mc CLUNG, R. de VITA & J.R. GALLO, 1960. Levantamento de cafezais em São Paulo e Paraná pela análise foliar, *Bol.* n.º 26. IBEC Research Institute, S. Paulo.
- LUNDBLAD, K., O.S. SWANBERG & P. EKMAN, 1949. **Plant and Soil** 1: 277-302.
- MASON, B.H., 1971. **Princípios de Geoquímica**, tradução de R.R. Franco, Editora Polígono, U.S.P., 403 pp.
- MITCHELL, R.L., 1964. trace elements in soils. In *Chemistry of Soil*, 2nd ed., ACS Monograph n.º 160, edited by F.E. BEAR, Reinhold Publ. Co., New York.
- NAIR, G.G.K. & B. MEHTA, 1959. Status of zinc in soils of Western India. **Soil Sc.** 87(3): 155-160.

- PRICE, C.A., H.E. CLARK & E.A. FUNKHOUSER, 1972. In «Micronutrients in Agriculture» (J.J. Mortvedt, P.M. Giordano & W.L. Lindsay, eds.), pp. 231-242. Soil Sci. Soc. Amer., Madison, Wisconsin.
- RATHORE, V.S., S.H. WITTEW, W.H. JYUNG, Y.P.S. BAJAJ & M.W. ADAMS, 1970. **Physiol. Plant**, 23: 908-919.
- SCHARRER, K. & HOFNER, 1958. **Pflanzeneraehr. Dueng. Bodenk.** 81(3): 201-212.
- SWAINE, D.J., 1955. The trace element content of soils. Comn. Agric. Bur. Furn. Royal, Buk., England.
- TIFFIN, L.O., 1972. In «Micronutrients in Agriculture» (J.J. Mortvedt, P.M. Giordano & W.L. Lindsay, eds.), pp. 199-229. Soil Sci. Soc. Amer., Madison, Wisconsin.
- THORNE, D.W., W. DERBY, LAR & A. WALLACE, 1942. Zinc relationships of some Utah **Soil Sc.** 54: 463-681.
- THORNE, D.W., 1952. Zinc deficiency and its control. **Adv. Agronomy** 9: 31-65.
- VALLEE, B.L. & W.E.C. WACKER, 1970. In «The Proteins» (H. Neurath, ed.), 2nd ed., vol. 5. Academic Press, New York.
- VIETS, F.G.J., L.C. BOAWN & C.L. CRAWFORD, 1954. Zn content and deficiency symptoms of 26 crops grown of a Zn deficient soil. **Soil Sc.** 78: 305-364.